

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

ELIAS HIDEO TERAMOTO

ESTUDO DA EFETIVIDADE DA ATENUAÇÃO NATURAL DE
COMPOSTOS BTEX EM ÁREA CONTAMINADA POR
QUEROSENE DE AVIAÇÃO

Rio Claro
2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

ELIAS HIDEO TERAMOTO

ESTUDO DA EFETIVIDADE DA ATENUAÇÃO NATURAL DE
COMPOSTOS BTEX EM ÁREA CONTAMINADA POR
QUEROSENE DE AVIAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Chang Hung Kiang

Rio Claro
2015

551.49 Teramoto, Elias Hideo

T315e Estudo da efetividade da atenuação natural de compostos BTEX em
área contaminada por querosene de aviação / Eçoas Hideo Teramoto. – Rio
Claro, 2015

238 f. : il., figs., quadros

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Chang Hung Kiang

1. Águas subterrâneas. 2. Querosene de aviação. 3. BTEX. 4.
Atenuação natural. 5. Redução via Fe(III). 6. Transporte reativo. I. Título.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Chang Hung Kiang (orientador)
(UNESP – Campus de Rio Claro)

Prof. Dr. Holger Weiss
(Helmholtz Centre for Environmental Research)

Prof. Dr. Elton Gloeden
(CETESB)

Prof^a. Dr^a. Adriana Ururahy Soriano
(Petrobras – CENPES)

Prof. Dr. Everton de Oliveira
(Hidroplan)

Elias Hideo Teramoto (Aluno)

Rio Claro, 14 de Agosto de 2015.

Resultado: Aprovado

À família, aos amigos e à Geologia

AGRADECIMENTOS

Ao findar esta importante jornada acadêmica, devo manifestar minha gratidão a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a elaboração e amadurecimento deste trabalho. As minhas breves palavras de agradecimento, presentes abaixo, são incapazes de expressar verdadeiramente o meu sentimento de gratidão.

Agradeço a todos os companheiros do LEBAC, Márcia, Lélia, Elias Isler, Eduardo, Patrícia, Roger, Daniela, Sílvia, Guilherme, Bruno, Joseli, Bianca, Miguel, Eliana, Luciana, Juliana, Everton, Emílio, Andresa, Cristiane e Rafaela, pelo apoio e incentivo.

Agradeço à minha família, especialmente minha esposa Eloah, por compreender as minhas frequentes ausências nos finais de semana para que este trabalho pudesse ser desenvolvido e por entender a razão de ter dado mais atenção à leitura de periódicos científicos do que aos inúmeros problemas cotidianos.

Agradeço também ao Rogério Bordignon e ao Mauro José Lauro pelo apoio logístico e fornecimento de informações, sem as quais o desenvolvimento deste trabalho não seria viável.

Agradeço à Prof^a Maria Rita pela paciência na revisão do texto e pelas importantes contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

Agradeço aos membros da comissão examinadora pelas valiosas contribuições que permitiram um enriquecimento de grande monta a este trabalho.

Agradeço ao grande amigo e parceiro de pesquisa Marco Pede, cujos ensinamentos teóricos e de campo ao longo desses anos foram de imensurável valia. As suas palavras de incentivo e sua insistência para que não desistisse e tomasse outros rumos profissionais se tornaram os combustíveis que me conduziram até este ponto.

Por fim, agradeço ao Prof. Chang pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, pelo apoio irrestrito, pelo incentivo e também pelas cobranças que me tornaram um profissional cada vez melhor e por não permitir que o entusiasmo com a Geologia arrefecesse.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. Conceitos gerais	5
2.1. Cenários de Contaminação	5
2.1.1 Distribuição de LNAPL no meio poroso e efeitos da flutuação do nível d'água.....	7
2.2. Mecanismos de Transferência de BTEX do LNAPL para a Água.....	12
2.3. Atenuação Natural	15
2.3.1. Reações catabólicas durante a biodegradação de hidrocarbonetos	21
2.3.2. Relações de simbiose na biodegradação de hidrocarbonetos.....	24
2.3.3 Biodegradação de hidrocarbonetos via redução do Fe(III): potencialidade natural	27
2.3.4 Biodegradação de hidrocarbonetos via redução de Fe(III): ponto de vista microbiológico	29
2.3.4. Cinética de biodegradação.....	34
2.4. Modificações Físicas e Geoquímicas no Aquífero em Decorência da Biodegradação de Hidrocarbonetos	40
2.5. Modelos de transporte reativo como ferramenta para simular as reações de biodegradação.....	44
3. MÉTODOS EMPREGADOS	51
3.1. Caracterização Geológica	51
3.1.1 Informações provenientes de sondagens contínuas.....	52
3.1.2 Levantamento das informações de Standard Penetration Test....	52
3.1.3 Descrição de afloramentos.....	53
3.2. Monitoramento do Nível D'Água e Espessura de Fase Livre nos Poços de Monitoramento.....	54
3.3. Caracterização Hidráulica	54
3.6. Caracterização da Pluma Dissolvida e Indicadores de Atenuação Natural	58
3.7. Formulação do Modelo Hidrogeológico Conceitual.....	60
3.8. Formulação do Modelo Conceitual de Contaminação.....	60
3.9. Simulação Numérica de Fluxo e Transporte.....	60
3.9.1. Simulação Numérica de Fluxo.....	61

3.9.2.	Simulação Numérica de Transporte.....	61
3.9.3.	Simulação Numérica de Transporte Reativo	62
4.	GEOLOGIA REGIONAL	63
4.1.	Embasamento Cristalino	63
4.2.	Subgrupo Itararé.....	63
4.3.	Intrusivas Básicas	64
4.4.	Formação Rio Claro	66
4.5.	Cobertura de Superfícies Aplainadas.....	69
4.6.	Depósitos Quaternários.....	70
5.	PRECIPITAÇÃO	72
6.1.	Histórico de Investigações	75
6.2.	Histórico de Remediação	78
7.1.	Caracterização Geológica Local	82
7.1.1.	Fácies de canal	82
7.1.2.	Fácies de planície de inundação	84
7.2 –	Potenciometria e Flutuação do Nível d'Água.....	94
7.3.	Caracterização Hidráulica	101
7.4.	Caracterização da Área-Fonte.....	103
7.4.1.	Distribuição do LNAPL no meio poroso	103
7.4.2.	Caracterização do LNAPL.....	108
7.4.2.	Transferência de massa do LNAPL para a água subterrânea.....	111
7.5.	Caracterização da Fase Dissolvida	130
7.6.	Reações de Biodegradação Atuantes.....	136
7.8 –	Simulação Numérica de Fluxo, Transporte e Transporte Reativo	156
7.8.1.	Configuração do modelo	156
7.8.2.	Distribuição dos valores de condutividade hidráulica e recarga	157
7.8.4.	Simulação de fluxo em regime permanente	161
7.8.5 –	Simulação em regime transiente	162
7.8.6 –	Simulação de transporte não reativo	165
7.9 –	Modelo Conceitual de Evolução Hidroquímica	171
7.9.1.	Zoneamento hidroquímico em decorrência da biodegradação de hidrocarbonetos	171
Zona 1 –	Background	171
Zona 3 –	Pluma dissolvida de BTEX	172

Zona 4 – Porção à jusante da pluma dissolvida.....	173
7.9.2. Índice de saturação em siderita.....	176
7.9.3. Evidências isotópicas.....	177
7.10. Simulação de Transporte Reativo.....	178
8. CONCLUSÕES	188
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	190

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1– Localização do município de Paulínia (SP), em destaque na porção central da figura, onde se insere a área do presente estudo.	4
Figura 2 – Cenário de contaminação típica por vazamento de combustíveis oriundos do refino de petróleo.....	6
Figura 3 – Curvas de embebição e drenagem da água no meio poroso (CHABERNEAU, 2007).	9
Figura 4 – Perfil de saturação do LNAPL em função da espessura de fase livre em poços de monitoramento (CHABERNEAU, 2007).	11
Figura 5 – Relação entre a área interfacial água/LNAPL residual (a_{nw}) e a saturação da água (S_w) para diversos eventos de embebição e drenagem de água no meio poroso.	13
Figura 6 – Estágios de evolução das plumas conforme seu comportamento ao longo do tempo. Cada estágio corresponde a uma categoria específica de pluma.....	17
Figura 7 – Metabolismo de hidrocarbonetos em micro-organismos, seguindo a bifurcação de fluxo de substrato dentro da síntese celular e degradação. (Retirado de WIDDEL E MUSAT, 2010).	19
Figura 8 – Oxidação, mediada por bactérias, de espécies químicas que servem como moléculas combustíveis (ALVAREZ E ILLMAN, 1995).....	21
Figura 9 – Mudança de Energia livre durante uma reação catabólica fictícia de hidrocarbonetos (S) convertida para um produto final (P), mudança de energia livre durante a reação de ativação e energia de transição de estado com e sem enzimas. Este esquema é simplista, pois não demonstra aceptores de elétrons que permitem a oxidação e a indicação da mudança de energia livre.	24
Figura 10 – Árvore filogenética do gênero <i>Geobacter</i> (LOVLEY et al., 2011)..	31
Figura 11 – Rota metabólica para biodegradação do tolueno pelas espécies do gênero <i>Geobacter</i> (LOVLEY et al., 2011).	33
Figura 12 – Queda das concentrações de soluto em função do tempo de atuação da biodegradação, descrita por dois valores distintos de decaimento de primeira ordem.	35
Figura 13 – Dados experimentais e ajuste do modelo de Monod (1949) para identificação da taxa de biodegradação do tolueno. A taxa de utilização específica é dependente da concentração do substrato e cresce assintoticamente. A equação se ajusta com $k= 0,413$ horas.	38
Figura 14 – Perda de massa de BTEX ao longo do tempo para dois cenários distintos: nível d'água estático e flutuação do nível d'água (REDDI ET AL., 1998).....	46
Figura 15 – Concentração do efluente dos compostos: a) Tolueno, b) Etilbenzeno. O Aquífero Modelo 1 corresponde ao cenário em que o nível	

d'água é estático, e o Aquífero Modelo 2 corresponde ao cenário em que ocorre flutuação do nível d'água (DOBSON <i>ET AL.</i> , 2007).	47
Figura 16 – Variação nas concentrações de BTEX e mudanças do nível d'água entre janeiro de 1997 e janeiro de 2007. As concentrações de BTEX variam em fase com os valores do nível d'água registrado na área-fonte até 2004, a partir de quando as concentrações de BTEX declinaram (KEHEW E LYNCH, 2011).	48
Figura 17 – Seção com a distribuição da saturação volumétrica de ar em um modelo físico bidimensional de um aquífero sujeito à flutuação do nível d'água. Notar que a saturação de ar é elevada na porção superior da zona saturada e decresce progressivamente em profundidade. Os losangos em vermelho correspondem à localização das sondas de pressão de gás (TDG). (MCLEOAD <i>ET AL.</i> , 2015).	50
Figura 18 – Representação esquemática das etapas que contemplam a metodologia de trabalho desta pesquisa.....	51
Figura 19 – Distribuição das SPTs utilizadas na caracterização geológica de subsuperfície.....	53
Figura 20 – Mapa geológico da região de Campinas e adjacências.....	65
Figura 21 – Perfis da Formação Rio Claro no município de Paulínia, segundo Fernandes (1997).	68
Figura 22 – Isoietas na área de abrangência das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari. Observar as variações nos valores de precipitação acumulada anual, que apresentam tendência de aumento na direção leste.....	73
Figura 23 – Distribuição dos valores médios, mínimos e máximos das precipitações médias mensais do período compreendido entre janeiro de 1958 a dezembro de 2014.....	74
Figura 24 – Mapa com os limites da área-fonte atualmente conhecidos, a distribuição dos poços de monitoramento e de bombeamento, e o local do vazamento.....	77
Figura 25 – Volumes de LNAPL recuperados durante o período de funcionamento do sistema de remediação. Notar que foi possível recuperar LNAPL somente em períodos em que o nível d'água caiu para níveis reduzidos, permitindo o destrapeamento de LNAPL. Entre outubro de 2009 e abril de 2011, o sistema esteve inoperante por questões contratuais. Em função dos elevados valores de nível d'água observados entre abril de 2011 e julho de 2014, o sistema de remediação não recuperou LNAPL, voltando a recuperar apenas a partir de julho de 2014.	79
Figura 26 –Variação do volume de água bombeada mensalmente, no período de maio de 2005 a setembro de 2013.	81
Figura 27 – Arenito médio a grosso de fácies de canal, sobreposto, em contato erosivo, a siltito da Formação Rio Claro (amostra recuperada do poço RE-PM-77; profundidade de 13,9 m).	83
Figura 28– Curvas granulométricas de arenitos médios a grossos, microconglomeráticos, de fácies de de canal.....	83

Figura 29– Curvas granulométricas de arenitos médios a grossos, argilosos, de fácies de canal.	84
Figura 30 – Argilito arenoso com laminação planoparalela, de fácies de planície de inundação.	85
Figura 31 – Curvas granulométricas de amostras argilitos arenosos de fácies de planície de inundação.	86
Figura 32 – Curva granulométrica de siltitos argilosos e argilitos de fácies de planície de inundação.	86
Figura 33 –Afloramento representativo da Formação Rio Claro, utilizado na elaboração do modelo geológico conceitual. Escala, à esquerda no afloramento, equivale a 2,0 m.	87
Figura 34 – Ilustração esquemática do Afloramento Modelo para a área de estudo, com a indicação das principais estruturas e litologias reconhecidas em campo.	88
Figura 35 – Lente de arenitos finos argilosos com laminações cruzadas de fácies de <i>crevasse splay</i> . Notar arenitos esbranquiçados, de canal fluvial, sobrepostos. (Afl. Modelo)	89
Figura 36 – Depósitos de canal com estratificação cruzada de baixo ângulo (Afl. Modelo).	90
Figura 37 – Distribuição das litofácies na porção superior da zona saturada da área de interesse, e localização das seções geológicas (SW-NE [A-B] e W-E [C-D]) elaboradas para a área de estudo.	91
Figura 38 – Seção Geológica A-B (SW-NE).....	92
Figura 39 – Seção Geológica C-D (W-E).	93
Figura 40 – Precipitações acumuladas mensais e hidrógrafas do poço de monitoramento RE-PM-57, localizado a montante da área de estudo e, portanto, distante da influência direta dos poços de bombeamento.	95
Figura 41 – Mapas potenciométricos gerados a partir da mensuração das cotas do nível d’água nos dias: A) 16/12/2007 e B) 24/05/2012.	97
Figura 42 – Valores de recarga líquida média nos anos de 2006 a 2014. Esses valores foram obtidos a partir da média dos valores de recarga em poços de monitoramento distantes dos poços de bombeamento.	98
Figura 43 – Dispersão entre os valores de recarga líquida do ano de 2012 em função da carga hidráulica. Não foram utilizados dados de poços de monitoramento próximos aos de bombeamento, para impedir estimativas errôneas de recarga.	100
Figura 44 – Distribuição dos valores de recarga líquida no ano de 2012. Notar a existência de uma tendência de decréscimo dos valores de recarga de nordeste para sudoeste. Adicionalmente, é possível observar que os valores de recarga calculados em poços de monitoramento próximos aos de bombeamento são subestimados em função da extração de água do aquífero.	101

Figura 45 – LNAPL (material esbranquiçado) sob luz ultravioleta, em amostras recuperadas com <i>liners</i> a 11,5 m de profundidade e 0,4 m abaixo do nível d’água, no momento da amostragem.	103
Figura 46 – Perfil gerado a partir do ensaio de LIF. A intensidade do sinal é um indicador da quantidade de LNAPL no meio poroso. Os resultados indicam a existência de um grande intervalo vertical portador de hidrocarbonetos, e que a maior parte do LNAPL estava concentrada abaixo do nível d’água no momento da execução do ensaio.	104
Figura 47 – <i>Bailer</i> com LNAPL retirado de um poço de monitoramento próximo do local de vazamento.	105
Figura 48 – Mapas de Espessura de Fase Livre nos poços de monitoramento em diferentes períodos. A) Novembro de 2006; B) Novembro de 2007; C) Setembro de 2009, D) Dezembro de 2010.	106
Figura 49 – Perfil de saturação de LNAPL e água em dois poços, empregando-se o modelo de Chaberneau (2007), a partir da espessura de fase livre e parâmetros do aquífero identificados por ensaios de curva de retenção. A) Perfil de saturação de poço que registrou espessura de fase livre de 1,80 m. B) Perfil de saturação de poço que registrou espessura de fase livre de 0,56 m. Notar que no perfil de saturação ilustrado em A a distribuição vertical e a saturação de LNAPL são muito superiores aos ilustrados em B. Também é possível observar que o intervalo com LNAPL residual em A é de aproximadamente 0,6 m, ao passo que em B é de aproximadamente 0,2 m.	107
Figura 50 – Cromatograma GC-MS da análise de TPH de amostra de querosene de aviação fresca..	109
Figura 51 – Cromatograma GC-MS da análise de TPH de amostra de LNAPL coletada no poço RE-PM-98.	109
Figura 52 – Mapa de concentrações de compostos BTEX no LNAPL, em amostra coletadas no segundo semestre de 2014. Observa-se tendência de maior concentração de compostos aromáticos na porção central da área-fonte, com diminuição para as bordas.....	111
Figura 53 – Gráfico de regressão entre os valores de compostos BTEX na água subterrânea e os valores calculados de solubilidade efetiva, a partir da determinação da quantidade de compostos BTEX no LNAPL.	114
Figura 54 – Mapa de concentração de compostos BTEX na água subterrânea dentro da área-fonte, elaborado a partir de amostragem realizada em maio de 2012.. É notório que as maiores concentrações estão situadas na porção central da área-fonte e declinam para as porções marginais.....	115
Figura 55 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-72A, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas entre 2010 e 2012 e coincidem com fortes elevações do nível d’água observadas nesse período.....	117
Figura 56 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-82A,	

localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas entre 2010 e 2012 e coincidem com fortes elevações do nível d'água observadas nesse período.....	117
Figura 57 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-115B, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas entre 2010 e 2012 e coincidem com fortes elevações do nível d'água.....	118
Figura 58 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-48, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas em 2010 e coincidem com fortes elevações do nível d'água.....	118
Figura 59 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-79, localizado na porção central da área-fonte.	119
Figura 60 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-105A, localizado na porção central da área-fonte.	120
Figura 61 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-29, localizado na porção central da área-fonte.	120
Figura 62 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-96, localizado na porção central da área-fonte.	121
Figura 63– Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-118, localizado na porção central da área-fonte.	121
Figura 64 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-54, localizado na porção central da área-fonte. Notar que as concentrações crescem com a queda do nível d'água e, em oposição, caem com a elevação do nível d'água.	122
Figura 65 – Mapa com a localização dos poços na área-fonte, onde a fase livre ocorre apenas esporadicamente, permitindo que se faça amostragem de água subterrânea para análises químicas.	123
Figura 66 – Ilustrações do modelo conceitual para explicar as diferenças nas variações de concentração de BTEX, ao longo do tempo, em poços amostrados na área-fonte. A) Caso em que a abrangência vertical contendo LNAPL é expressiva; quando da ascensão do nível d'água de NA1 para NA2, o intervalo de LNAPL residual na zona saturada cresce; B) Caso em que a abrangência vertical do intervalo contendo LNAPL residual é reduzido e a maior parte do QAV está trapeado abaixo do nível d'água; C) Caso em que o LNAPL está trapeado abaixo do nível d'água e a subida de NA1 para NA2 dilui as concentrações dos compostos BTEX.	124

Figura 67 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-79, situado na porção marginal da área-fonte.....	127
Figura 68 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-29, situado na porção marginal da área-fonte.....	128
Figura 69 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-105A, situado na porção marginal da área-fonte.....	128
Figura 70 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de BTEX na água subterrânea, em função do tempo, para o poço RE-PM-96, situado na porção marginal da área-fonte.....	129
Figura 71 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-118, situado na porção marginal da área-fonte.....	129
Figura 72 – Mapas de Espessura de Fase Dissolvida nos poços de monitoramento em diferentes períodos. A) Novembro de 2006; B) Setembro de 2007; C) Julho de 2008, D) Julho de 2009.....	132
Figura 73 – Mapas de Espessura de Fase Dissolvida nos poços de monitoramento em diferentes períodos. A) Dezembro de 2010; B) Junho de 2011; C) Maio de 2012, D) Dezembro de 2013.....	133
Figura 74 – Variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, em poços multiníveis RE-PM-74A e RE-PM-74B, no limite da pluma dissolvida.	134
Figura 75 – Variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, em poços multiníveis RE-PM-91A e RE-PM-91B, no limite da pluma dissolvida.	135
Figura 76 – Variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, em poços multiníveis RE-PM-92A e RE-PM-92B, no limite da pluma dissolvida.	135
Figura 77 – Couraça laterítica retirada de afloramento pertencente à mesma unidade geológica contaminada pelo querosene de aviação. As couraças lateríticas são comumente observadas no contato entre corpos arenosos e lamíticos.....	137
Figura 78 – Areias com película de óxidos e hidróxidos de ferro, poço RE-PM-64.....	138
Figura 79 – Areias com quantidades praticamente isentos de óxidos e hidróxidos de ferro, poço RE-PM-83.....	138
Figura 80 – Localização das sondagens amostradas para quantificação do Fe(III) no arcabouço do aquífero.	140
Figura 81 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em junho de 2008.....	141
Figura 82 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em julho de 2009.....	141
Figura 83 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em dezembro de 2010.....	142
Figura 84 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em maio de 2012.....	142

Figura 85 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em dezembro de 2013.	143
Figura 86 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-54, situado na porção central da área-fonte.	143
Figura 87 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-79, situado na porção marginal da área-fonte.	144
Figura 88 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-62, situado na porção marginal da área-fonte.	144
Figura 89 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-92B, situado nos limites da pluma dissolvida de BTEX.	145
Figura 90 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-70, situado na porção jusante da pluma dissolvida de BTEX.	145
Figura 91 – Distribuição dos valores de alcalinidade total em junho de 2008.	146
Figura 92 – Distribuição dos valores de alcalinidade total em maio de 2012.	146
Figura 93 – Correlação entre valores de concentração de Fe^{2+} e alcalinidade total (relacionada às concentrações de HCO_3^-), oriundos da biodegradação de compostos BTEX.	147
Figura 94 – Dispersão dos valores de alcalinidade total e pH, atestando que as variações de pH estão relacionadas às concentrações de HCO_3^- , oriundo da biodegradação de compostos BTEX.	148
Figura 95 – Dispersão dos valores de alcalinidade total e condutividade elétrica da água, atestando que as variações da condutividade elétrica na área de estudos estão relacionadas às concentrações de HCO_3^- , oriundo da biodegradação de compostos BTEX.	148
Figura 96 – Concentração de metano em junho de 2008.	149
Figura 97 – Concentração de metano em julho de 2009.	149
Figura 98 – Concentração de metano em dezembro de 2010.	150
Figura 99 – Concentração de metano em maio de 2012.	150
Figura 100 – Concentração de metano em dezembro de 2013.	151
Figura 101 – Variação das concentrações de metano e BTEX, entre 2006 e 2013, no poço RE-PM-54, situado na porção central da área fonte.	151
Figura 102 – Variação das concentrações de metano e BTEX entre, 2007 e 2012, no poço RE-PM-79, situado na porção marginal da área-fonte.	152
Figura 103 – Variação das concentrações de metano e BTEX, entre 2007 e 2013, no poço RE-PM-62, situado na porção marginal da área-fonte.	152
Figura 104 – Variação das concentrações de metano, entre 2006 e 2012, no poço RE-PM-92B, situado no limite da pluma dissolvida de BTEX.	152
Figura 105 – Variação das concentrações de metano, entre 2006 e 2013, no poço RE-PM-70, situado na porção jusante da pluma dissolvida de BTEX. ..	153
Figura 106 – Valores de potencial redox em maio de 2012.	155
Figura 107 – Valores de potencial redox em dezembro de 2013.	155
Figura 108 – Domínio do modelo e distribuição das condições de contorno.	157

Figura 109 – Distribuição dos valores de condutividade hidráulica para: A) Primeira camada; B) Segunda camada; C) Terceira camada; D) Quarta camada; E) Quinta camada; F) Sexta camada.....	159
Figura 110 – Distribuição dos valores de concentração fixada empregados no modelo para representação da área-fonte.	160
Figura 111 – Dispersão dos valores de carga hidráulica observados e simulados em regime permanente, no início da simulação.....	162
Figura 112 – Dispersão dos valores de carga hidráulica observados e simulados em 7 anos de simulação.	163
Figura 113 – Variação observada e simulada da carga hidráulica do poço de monitoramento RE-PM-80, à jusante da área de influência do bombeamento.	164
Figura 114 – Variação observada e simulada da carga hidráulica do poço de monitoramento RE-PM-47, à montante da área de influência do bombeamento.	164
Figura 115 – Variação observada e simulada da carga hidráulica do poço de monitoramento RE-PM-72A, sob influência direta do bombeamento.	165
Figura 116 – Plumas geradas pela simulação em diferentes intervalos de tempo. A) 300º dia de simulação; B) 900º dia de simulação; C) 1500º dia de simulação; D) 2200º dia de simulação.....	166
Figura 117 – Oscilação da carga hidráulica e da variação da massa de BTEX total na fase dissolvida, geradas pela simulação em regime transiente.	168
Figura 118 – Variação da massa de BTEX total na fase dissolvida e as concentrações nos limites da pluma de fase dissolvida. Esses resultados indicam que fortes incrementos na fase dissolvida se refletem em incrementos pequenos nas concentrações verificadas nos limites da pluma.	168
Figura 119 – Variação da massa dos compostos BTEX solubilizado, em função da flutuação do nível d'água na simulação.	169
Figura 120 – Distribuição dos valores de saturação em siderita na área de estudo.....	176
Figura 121 – Localização da linha de fluxo simulada.	179
Figura 122 – Declínio das concentrações de tolueno à jusante da pluma dissolvida.	182
Figura 123 – Concentração de metano em função da distância da área-fonte.	182
Figura 124 – Concentração de Fe(II) em função da distância da área-fonte.	183
Figura 125 – Concentração de HCO_3^- em função da distância da área-fonte.	184
Figura 126 – Variação dos valores de pH em função da distância da área-fonte.	184
Figura 127 – Índice de saturação da siderita em função da distância da área-fonte.....	185
Figura 128 – Valores de potencial redox para os pares $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em função da distância da área-fonte.....	186

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos em Querosene de Aviação.....	7
Tabela 2 – Reações de biodegradação do tolueno, para diferentes rotas metabólicas.....	22
Tabela 3 – Estequiometria e energia livre de Gibbs das reações sintróficas de biodegradação do tolueno para produção de metano (GIEG et al., 2014).....	26
Tabela 4 – Valores de λ para compostos monoaromáticos, compilados por Suarez e Rifai (1999).....	36
Tabela 5 – Correspondência entre as fácies descritas por Melo (1995) e Fernandes (1997).....	69
Tabela 6 – Precipitação acumulada anual, Recarga líquida e razões Recarga/Precipitação.....	99
Tabela 7 – Litologias presentes na área de estudo e respectivos valores de condutividade hidráulica, mensurados em poços de monitoramento na área de estudo e áreas contíguas.....	102
Tabela 8 – Concentração de compostos BTEX em amostras de QAV recuperados em 15 poços de monitoramento e em uma amostra fresca.....	110
Tabela 9 – Valores de concentração em equilíbrio para os compostos BTEX em função da quantidade desses compostos no LNAPL.....	112
Tabela 10 – Porcentagem em massa de óxidos e hidróxidos de ferro em amostras recuperadas de sondagens.....	139
Tabela 11 – Resultados da análise de sensibilidade para determinação da importância relativa dos parâmetros que controlam o tamanho da pluma dissolvida.....	170
Tabela 12 – Valores médios de parâmetros físico-químicos, concentração de compostos BTEX e indicadores de atenuação natural de Fe^{2+} e CH_4 . para amostras coletadas em maio de 2012.....	175
Tabela 13. Reações empregadas nas simulações empreendidas e as taxas de reação identificadas.....	187

LISTA DE SÍMBOLOS

S_e = saturação efetiva da fase molhante no meio poroso, variando de 0 a 1

h_c = pressão capilar (L)

α e N = fatores de distribuição do tamanho dos poros

$M = 1-2/N$ para $N > 2$ e $M = 1-1/N$ para $N > 1$.

S_w = saturação r do fluido molhante

S_{nw} = saturação residual do fluido não molhante

S_{wr} = saturação residual do fluido molhante

S_{nwr} = saturação residual do fluido não molhante

Z_{an} = Interfície Ár/LNAPL (L)

Z_{aw} = Interfície teórica Ár/LNAPL (L)

Z_{nw} = Interfície Água/LNAPL (L)

B_n = Espessura de fase livre medida no poço de monitoramento (L)

J = fluxo de massa da fase residual de hidrocarbonetos para água (ML^{-2}/T^{-1})

k_{nw} = coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})

C_{nw} = concentração volumétrica na fase residual de hidrocarbonetos (M/L^3)

C_w = concentração do hidrocarboneto residual que está em equilíbrio com o LNAPL (M/L^3)

anw = área interfacial específica entre a água e o LNAPL (L^2)

MGD = diâmetro médio dos grãos (L^2)

$C_{i,sat}$ = concentração do composto i na água (mol/L^3);

$\chi_{i,o}$ = coeficiente de atividade do composto i na mistura

$\gamma_{i,o}$ = fração molar do composto i na mistura

S_i = solubilidade do composto i na água (mol/L^3)

MF_i = fração de massa do composto de interesse na mistura

M_o = peso molecular médio da mistura (M/mol)

M_i = peso molecular do compostos de interesse (M)

λ = coeficiente de decaimento de primeira ordem (T^{-1})

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do composto (T)

S = concentração do substrato (M/ L^3)

t = tempo (T)

ΔG = Energia livre de Gibbs (KJ/mol)

μ_m = taxa máxima de crescimento específico (T^{-1})

Y = produção de biomassa (M biomassa/M de substrato)

B = concentração de biomassa (M de biomassa/ L^3)

K_S = constante de meia saturação (M/ L^3)

K = condutividade hidráulica (L/T)

r = raio do revestimento (L)

R = raio do poço (L)

Le = comprimento do filtro (L)

To = tempo necessário para que o nível d'água retorne a 37 % da variação inicial (T)

d_{60} = diâmetro cujo valor é maior que o de 60% das partículas que compõem o sedimento (L)

fcp = parâmetro binário, sendo fcp = 0 para amostras friáveis e fcp = 1 para amostras compactas

Sy = rendimento específico

RESUMO

Em uma área contaminada por querosene de aviação tem sido realizado monitoramento desde 2005, por meio de amostragens de água com periodicidade trimestral e análise de compostos orgânicos monoromáticos, parâmetros físico-químicos e indicadores de atenuação natural, com vistas a compreender os processos de biodegradação atuantes. Na área-fonte a tendência de esgotamento dos compostos BTEX está relacionada à redução desses compostos no LNAPL. Em outras regiões tem sido observado que a concentração de BTEX na fase aquosa, se correlaciona bem com a flutuação do lençol freático. O monitoramento contínuo e a modelagem numérica da área de estudo permitiu observar que a massa de BTEX é fortemente controlada pela flutuação do nível d'água. Mesmo sob regime de flutuação do lençol freático, a pluma de BTEX está estabilizada em uma faixa estreita, como resultado da curta meia-vida desses compostos. As elevadas taxas de biodegradação, estimadas utilizando simulações numéricas, são indicativas de elevados valores de cinética de biodegradação, bem como da importância da redução de Fe (III) e da metanogênese como mecanismos de destruição de BTEX na área de estudo. Modelos de transporte reativo para simular as reações de biodegradação foram capazes de reproduzir a evolução geoquímica das águas subterrâneas, bem como estimar a cinética das reações. A principal contribuição deste trabalho foi avaliar a efetividade da atenuação natural em aquíferos lateríticos, determinando os mecanismos de solubilização do LNAPL e variações de massa da fase dissolvida em função do nível d'água, bem como avaliar a biodegradação dos compostos monoaromáticos sob uma perspectiva geoquímica.

Palavras-chaves: Querosene de aviação, BTEX, Aquífero laterítico, Redução de Fe(III), Metanogênese, Atenuação natural, Biodegradação, Modelagem matemática, Transporte reativo

ABSTRACT

A jet fuel contaminated site has been monitored since 2005 with quarterly frequency for sampling and analysis of monoromatic organic compounds, physical chemistry parameters and natural attenuation indicators to help understand active biodegradation processes. In the source zone a depletion trend of BTEX compounds is related to BTEX reduction in the of LNAPL compounds. In other regions has been observed that BTEX concentration in aqueous phase correlates well with water table fluctuation. Through continuous monitoring and numerical modeling it was possible to observe mass of BTEX is strongly controlled by water table fluctuation. Even under water table fluctuation regime, BTEX plume is stabilized in a very narrow zone as result of short half-life of these compounds in the study area. The elevated biodegradation rates estimated using numerical simulations are indicative of high biodegradation kinetic as well as balanced importance of Fe(III) reduction and methanogenesis as mechanisms of BTEX destruction in the study area. Reactive transport modeling was capable of reproducing the geochemical evolution of groundwater using the attributed reactions as well as estimating the reaction kinetics. The main contribution of this work was to evaluate the effectiveness of natural attenuation in lateritic aquifers, understanding the mechanisms of LNAPL solubilization and mass variations of the dissolved phase depending on the water level, and to evaluate the biodegradation of monoaromatic compounds under a geochemical perspective.

Key-words: Jet Fuel, BTEX, Lateritic Aquifer, Fe(III) Reduction, Methanogenesis, Natural attenuation, Biodegradation, Mathematical modeling, Reactive transport

1. INTRODUÇÃO

Em virtude da quantidade normalmente empregada e da dependência das sociedades atuais em relação aos combustíveis derivados de petróleo, são registados incontáveis casos de acidentes envolvendo a liberação de hidrocarbonetos para o ambiente. A lista da CETESB de 2013, referente a áreas contaminadas no estado de São Paulo, indica que expressiva maioria dessas áreas está impactada pela presença de hidrocarbonetos, sobretudo em postos de combustíveis, em atividades industriais diversas e em atividades petroquímicas. A origem destes acidentes está relacionada, na maioria dos casos, com a corrosão, fissuramento ou rompimento de dutos ou paredes de tanques de armazenamento ou, em menor escala, com acidentes envolvendo trens ou caminhões que promovem o transporte desses combustíveis. Independente da origem dos vazamentos, em muitos casos volumes expressivos são envolvidos, impedindo que medidas de contenção de caráter emergencial sejam plenamente eficientes.

Uma vez que tenham sido liberados para o ambiente, os combustíveis podem infiltrar no solo, migrando para porções mais profundas até atingir a porção superior da zona saturada, onde pode se acumular. A presença de grandes volumes de combustíveis em contato com águas subterrâneas é responsável pela liberação de alguns hidrocarbonetos que oferecem riscos toxicológicos à saúde humana. Uma vez solubilizados, os hidrocarbonetos passam a migrar em virtude do fluxo de águas subterrâneas, podendo eventualmente atingir poços de abastecimento ou corpos d'água superficiais.

Por conta dos riscos envolvidos, é senso comum entre diversas agências ambientais ao redor do mundo impor que os responsáveis pela contaminação promovam ações para remoção dessas substâncias presentes em subsuperfície, de modo que os riscos cessem. Contudo, em virtude das heterogeneidades geológicas normalmente presentes e da complexidade dos processos que governam a distribuição desse tipo de contaminante no meio poroso, torna-se impossível a remoção integral por metodologias usuais como

pump and treat (bombeamento e tratamento). Em virtude das limitações das técnicas que empregam o princípio de remoção física de hidrocarbonetos do meio poroso, a maior parte desses compostos permanece no meio poroso liberando continuamente substâncias potencialmente nocivas na água subterrânea. Em oposição às técnicas usuais de remediação, a partir da década de 1990 os estudos envolvendo a atenuação natural monitorada começaram a ganhar destaque por representar uma solução metodologicamente simples e custos menores. Numerosos trabalhos comprovam a eficiência da atenuação natural monitorada ao redor do mundo, embora esta técnica seja pouco difundida e aceita em âmbito nacional.

A não aceitação da atenuação natural monitorada como metodologia válida para reabilitação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos é decorrente da ausência de programas que visem monitorar, de maneira contínua e sistemática, as concentrações de hidrocarbonetos na água, bem como os indicadores de ocorrência da atenuação natural. A consequência é que na ausência de séries históricas consistentes a eficiência da atenuação natural não pode ser testada. Em muitas circunstâncias, análises conduzidas em diferentes períodos de tempo indicam que as plumas dissolvidas possuem dimensões estáveis, mas tal fato não é associado à atuação de processos de biodegradação de hidrocarbonetos no aquífero.

Em geral, em investigações ambientais e no planejamento dos sistemas de remediação é dada importância secundária à etapa de caracterização geológica, o que induz a equívocos na quantificação dos volumes de LNAPL (*Light Non Aqueous Phase Liquid*) presentes no meio poroso e na implantação dos sistemas de remediação. Como exemplo, um mesmo volume de LNAPL no meio poroso pode resultar em 1 m de espessura de fase livre se o aquífero for silto-argiloso, e em menos de 0,3 m, se este for arenoso, uma vez que uma das referências para determinação do grau de contaminação é a espessura de fase livre.

Por fim, destaca-se que ainda imperam erros conceituais nos cenários de contaminação avaliados. Na ausência de fase livre nos poços de monitoramento, assume-se que o aquífero no entorno da seção filtrante do

poço está isento de LNAPL. No entanto, nesses poços as concentrações de compostos aromáticos podem ser elevadas, em virtude da água subterrânea estar em contato permanente com o LNAPL nos poros do aquífero.

O presente estudo refere-se a um sítio contaminado por querosene de aviação que está em processo de remediação desde 2005. A remediação visa recuperar o LNAPL presente em subsuperfície, utilizando metodologias de bombeamento e tratamento aliadas à extração multifásica. Simultaneamente à operação desses sistemas de remediação, foi implantado um programa de acompanhamento trimestral para avaliar as variações nas concentrações de compostos BTEX, indicadores de atenuação natural e aceptores de elétrons. Com base nesses dados e em informações oriundas do monitoramento contínuo do nível d'água e das espessuras de fase livre, bem como na modelagem matemática de fluxo e transporte foi possível entender o comportamento dos compostos de interesse na área estudada.

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi buscar o entendimento do comportamento dos compostos BTEX dissolvidos em águas subterrâneas em uma área contaminada por querosene de aviação, a partir de informações oriundas do monitoramento, da caracterização hidrogeológica e de simulações numéricas. Para atender a este objetivo, foram estabelecidas as seguintes metas e ações:

- a) Elaborar um modelo hidrogeológico conceitual para entendimento da dinâmica de fluxo e comportamento da fase dissolvida de BTEX;
- b) Entender os mecanismos atuantes no particionamento dos compostos BTEX para a água na área-fonte, bem como o efeito da flutuação do nível d'água;
- c) Avaliar o comportamento das concentrações na pluma de fase dissolvida, ao longo do período monitorado, a partir dos resultados analíticos das

concentrações de compostos BTEX, auxiliado pelo emprego de simulações numéricas de fluxo em regime transiente e de transporte de solutos;

d) Identificar as reações de biodegradação atuantes, por meio da análise e caracterização das espécies químicas oriundas dos processos de biodegradação e pela disponibilidade de receptores de elétrons;

e) Buscar o entendimento das transformações hidroquímicas no aquífero, decorrentes das reações de biodegradação e da posterior oxidação dessas espécies químicas, por meio de simulações numéricas de transporte reativo.

1.2. Localização da Área de Estudo

A área de estudo está localizada na região de Campinas, na porção nordeste do município de Paulínia (Figura 1). Dista aproximadamente 128 Km da cidade de São Paulo e encontra-se contaminada por querosene de aviação.

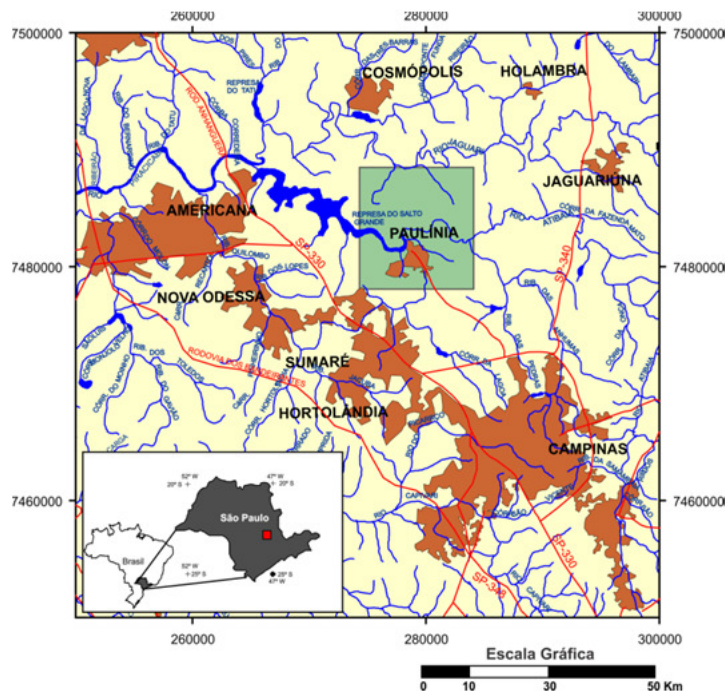


Figura 1– Localização do município de Paulínia (SP), em destaque na porção central da figura, onde se insere a área do presente estudo.

2. CONCEITOS GERAIS

2.1. Cenários de Contaminação

O uso extensivo de grandes volumes de hidrocarbonetos de petróleo como combustível e sua estocagem industrial resultam no predomínio dos hidrocarbonetos como contaminantes em solo e águas subterrâneas. As fontes comuns de contaminação incluem vazamento de: tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis, dutos de transporte de combustíveis, atividades de exploração de petróleo, perfuração de poços para água perto de poços de petróleo, produção e disposição inadequada de resíduos oriundos de processos de refino de petróleo. Se o vazamento envolver grande volume de combustíveis, estes podem migrar para porções mais profundas da zona não saturada até alcançar as vizinhanças do nível d'água. Parcela significativa do combustível vazado fica retida por capilaridade na forma residual na zona não saturada, e a parcela que migra para porções mais profundas desloca a água do meio poroso e passa a ocupar os poros na zona saturada.

Os contaminantes orgânicos que ingressam no aquífero se distribuem como uma fase distinta e separada da água no meio poroso, sendo, portanto, denominados LNAPL. O cenário de contaminação mais frequente por LNAPL está relacionado ao vazamento de tubulações ou tanques de estocagem em superfície (Figura 2). Se o vazamento é estancado, o LNAPL tem mobilidade restringida, ficando aprisionado no meio poroso por forças capilares. Alguns constituintes do LNAPL irão se solubilizar na água subterrânea e se moverão com esta por processo de advecção, gerando a pluma de fase dissolvida.

Dentre as classes de combustíveis que podem contaminar o aquífero na forma de LNAPL destaca-se o Querosene de Aviação (QAV), que constitui o contaminante na área de estudo. O QAV é produzido pelo fracionamento de petróleo por meio de destilação à pressão atmosférica. A faixa de destilação para produção de QAV situa-se entre 150 °C e 300 °C, que se adequa à geração de energia por combustão em motores turbinados a gás de aeronaves

(PETROBRAS, 2009). Deve ser destacado que o QAV-1, de uso geral, deve se adequar aos padrões internacionais, especificado para o combustível Jet A-1 descrito pela AFQRJOS (*Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems*), conhecida como *Check List Jet A-1*. Em razão da necessidade de se adequar aos padrões internacionais, o QAV não apresenta grandes variações composicionais e em suas características físicas em diferentes partes do mundo, o que permite uma comparação dos cenários de contaminação deste combustível em diferentes países.

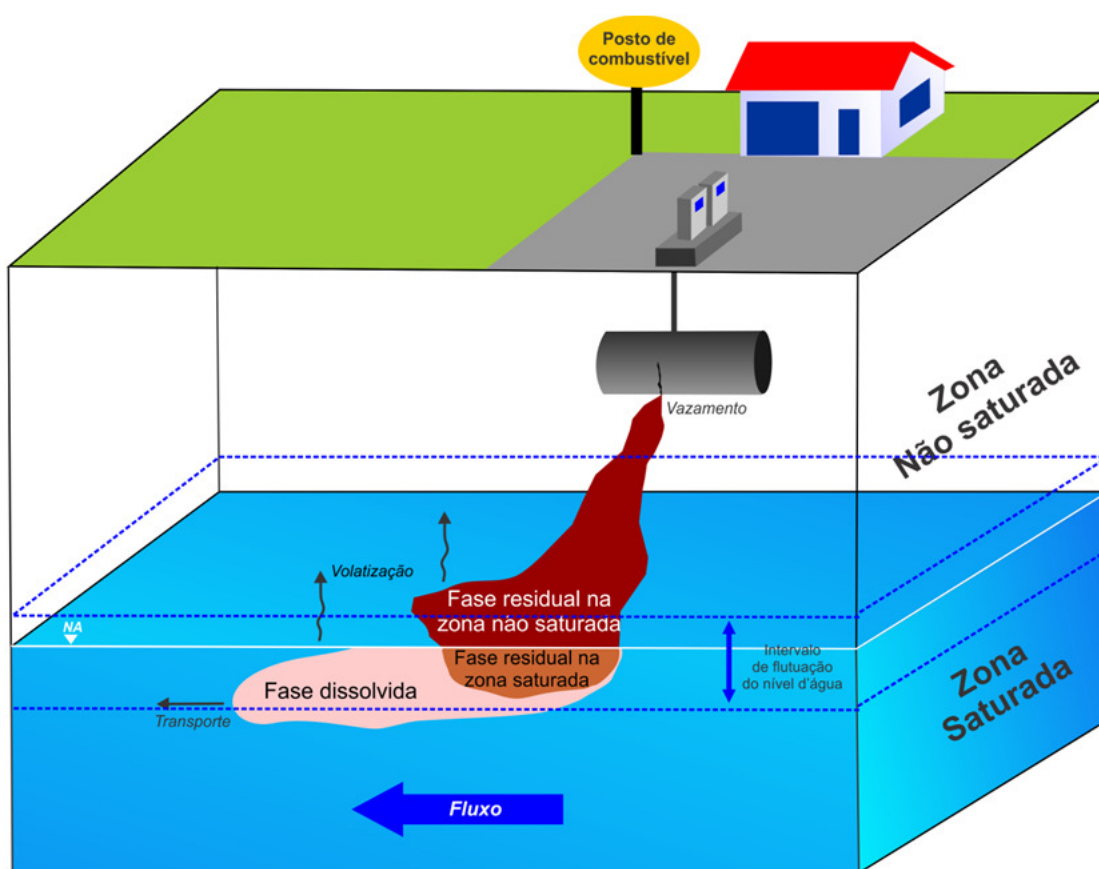


Figura 2 – Cenário de contaminação típica por vazamento de combustíveis oriundos do refino de petróleo.

Em termos de composição, o QAV contém predominantemente hidrocarbonetos com 9 a 16 átomos de carbono, na faixa dos alcanos. A proporção de seus diferentes compostos dependem do processo de refino e do tipo de petróleo (Tabela 1).

Tabela 1 – Porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos em Querosene de Aviação.

Hidrocarboneto	% Volume
Parafinas (alcanos)	33 – 61
Naftênicos (cicloalcanos)	33 – 45
Aromáticos	12 – 25
Olefinas (alcenos)	0,5 – 5

2.1.1 Distribuição de LNAPL no meio poroso e efeitos da flutuação do nível d'água

Tendo em vista que a presença de LNAPL no aquífero é responsável pela liberação de hidrocarbonetos solúveis para a água subterrânea, é necessário entender os mecanismos que promovem sua distribuição no meio poroso. Especial atenção deve ser dada à influência da flutuação do nível d'água, uma vez que este fenômeno comprovadamente promove modificações na distribuição de LNAPL nos poros.

A tensão interfacial é o principal fator de controle da molhabilidade, que pode ser definida como a tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida. Neste caso, em um sistema com dois fluidos imiscíveis, o fluido que tende a se aderir à superfície dos grãos do aquífero é denominado de fluido molhante, enquanto o fluido que tende a se posicionar no centro do

poro é denominado não molhante. Em condições naturais, o ar e a água coexistem conjuntamente no meio poroso, sendo a água o fluido molhante, isto é, tende a ficar em contato com os grãos de areia, e o ar é o fluido não molhante que tende a se posicionar no centro do poro (MERCER E COHEN, 1990). O LNAPL introduzido no meio poroso por vazamentos acidentais é molhante em relação ao ar e não molhante em relação à água. Quando dois fluidos imiscíveis, tal como água e LNAPL, dividem o espaço nos poros do aquífero, a interface de contato entre estes fluidos apresentará uma curvatura, que reflete a diferença de pressão entre estes dois fluidos. Esta diferença de pressão é conhecida como pressão capilar (h_c).

Como notado por Hillel (1980), a pressão capilar é função do teor de saturação (S_w) do fluido molhante no meio poroso, sendo uma característica importante e característica do solo. Esta relação entre h_c e S_w , característica do meio poroso analisado, é chamada de curva de pressão capilar ou curva de retenção. A curva de retenção do meio poroso é convencionalmente descrita pela relação apresentada por van Genuchten (1980):

$$S_e = (1 + (\alpha h_c)^N)^{-M} \quad (1)$$

A curva de retenção pode ser determinada experimentalmente, iniciando-se com um meio poroso completamente saturado em fluido molhante, isto é, $S_w = 1$. Um fluido não molhante é introduzido com progressivos incrementos de pressão capilar. Um período de tempo é fornecido para que estas duas fases se equilibrem no meio poroso e então os resultados de saturação do fluido não molhante são registrados. O experimento prossegue até que os incrementos de h_c não resultem mais em redução de saturação do fluido molhante. O valor final de saturação é conhecido como saturação residual da fase molhante (S_{wr}), que representa a saturação do fluido molhante onde este é mantido firmemente agregado aos grãos do meio poroso, como películas, e não podem fluir. O gráfico resultante da pressão capilar *versus* saturação é conhecido como curva de drenagem (Figura 3). Se o experimento prosseguir com a redução progressiva da pressão capilar, ocorrerá um incremento de saturação do fluido molhante. O gráfico gerado a partir dos dados de pressão capilar e saturação com a diminuição da pressão capilar é

conhecido como curva de embebição (Figura 3). É necessário notar que quando a pressão capilar é reduzida para zero, o meio poroso não é integralmente saturado com o fluido molhante e resta uma pequena saturação do fluido não molhante. Esta saturação que resta ao final da curva de embebição é conhecida como saturação residual do fluido não molhante (S_{nwr}).

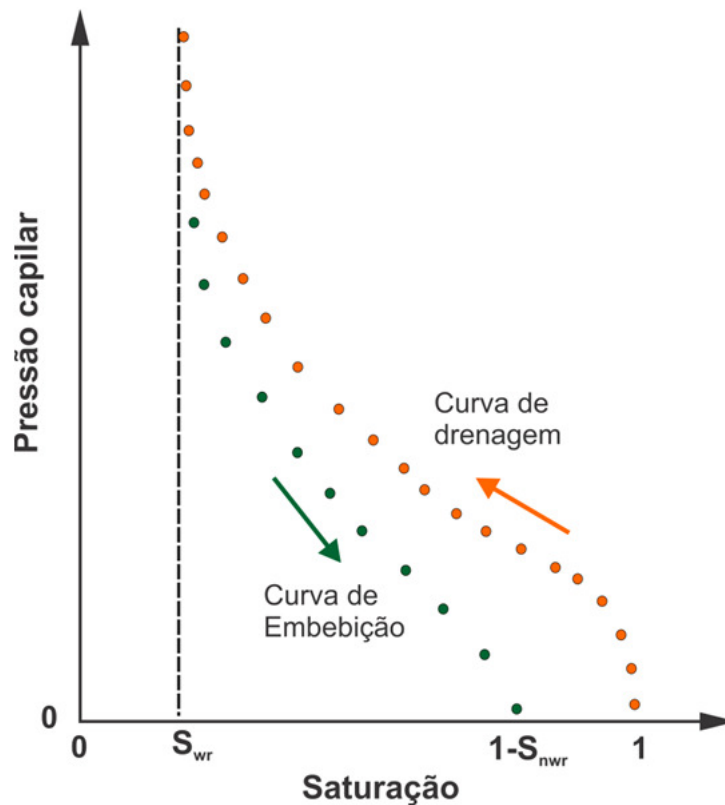


Figura 3 – Curvas de embebição e drenagem da água no meio poroso (CHABERNEAU, 2007).

Como descrito por Chaberneau (2007), em razão da complexidade do meio poroso a curva de drenagem do espaço dos poros não se sobrepõe à curva de embebição, e a curva de pressão capilar sempre apresentará histerese. Isto significa que a relação entre a pressão capilar e a saturação não é uma única função, mas depende da história de molhagem e de drenagem do solo.

A quantidade de LNAPL no meio poroso em contexto de distribuição multifásica é medida a partir do seu grau de saturação (S_{nw}). Caso a saturação em água seja menor que a saturação irreduzível, o óleo escoar e a água

permanece presa pelas forças capilares. Da mesma forma, se a saturação em óleo for menor que a saturação residual (S_{rnw}), a água escoar mas o óleo não (CHABERNEAU, 2007). Em períodos em que o nível d'água sobe, a água invade o meio poroso e desloca o LNAPL e o ar anteriormente presentes nesses poros, correspondendo ao episódio de embebição. Na direção oposta, em períodos em que o nível d'água cai, a água é drenada do poro e o LNAPL invade o meio poroso. Em razão deste comportamento é possível admitir a flutuação do nível d'água como recorrente, com alternados episódios de drenagem e embebição.

Como demonstrado por Fried et al. (1979), Lenhard et al. (1993), Kechavarzi et al. (2005), Chaberneau (2007) e Jeong e Chaberneau (2014), quando é registrado o movimento ascendente do nível d'água, o óleo é trapeado na zona saturada como gânglios ou gotas descontínuas. Em oposição, com a queda do nível d'água a pressão capilar diminui, de forma que parte do LNAPL fica aprisionada como fase residual na zona não saturada, parte migra para porções mais profundas e parte se torna móvel. Em razão deste comportamento, a flutuação do nível d'água promove a redistribuição vertical do LNAPL. O intervalo vertical do aquífero que corresponde à oscilação do nível d'água e onde ocorre a redistribuição do óleo é chamado de *zona de varredura*.

Outro fator a ser considerado é que, devido à flutuação do nível d'água, a lâmina de fase livre pode não entrar em equilíbrio vertical com o aquífero em suas adjacências, prejudicando a avaliação da saturação e volume de LNAPL no meio poroso. Farr et al. (1990) e Lenhard e Parker (1990), utilizando a Equação de van Genuchten (1980), comprovaram que a saturação de LNAPL acima da interface LNAPL/água (Z_{nw}) é função da litologia, da distribuição da pressão capilar, da densidade relativa do LNAPL e da tensão interfacial entre óleo/água. Ambos os trabalhos permitiram estabelecer diferentes perfis de saturação de óleo em função dos diferentes tipos litológicos, da espessura de fase livre e das características físicas do LNAPL (Figura 4). Segundo Chaberneau (2007), é necessário empregar o valor máximo de espessura de fase livre já registrada no monitoramento para construção do perfil de saturação do LNAPL.

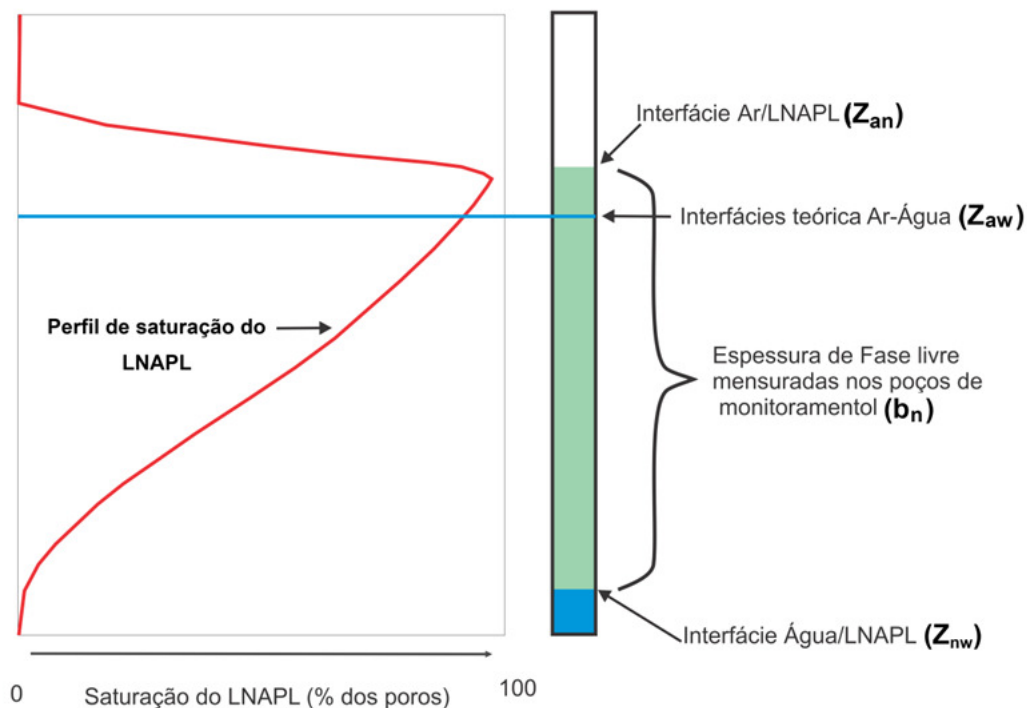


Figura 4 – Perfil de saturação do LNAPL em função da espessura de fase livre em poços de monitoramento (CHABERNEAU, 2007).

Como pode ser observada na Figura 4, a maior parte da saturação do LNAPL encontra-se na zona saturada e em menor proporção na zona não saturada. Segundo Parcher et al. (1995), a fase residual de LNAPL resultante do movimento vertical do nível d'água é menor na porção não saturada, onde os poros são ocupados por ar, LNAPL e água, e maior na zona saturada, onde a água e o LNAPL ocupam completamente o meio poroso. Para esses autores, na zona não saturada a fase residual varia de 3% a 7%, e na zona saturada, de 5% a 25%, enquanto Mercer e Cohen (1990) afirmam que a saturação residual de LNAPL varia de 10% a 20% na zona não saturada. Como demonstrado por Jeong e Charbeneau (2014), heterogeneidades geológicas verticais geram erros nas estimativas de volume específico e nas taxas de recuperação de LNAPL, embora sejam normalmente negligenciadas.

É importante destacar que a queda do nível d'água pode promover a migração da fase móvel do LNAPL para porções mais profundas do aquífero. Contudo, se o nível d'água descer para intervalos inferiores a profundidades

onde se encontram litologias de permeabilidade reduzida, pode ocorrer acúmulo de LNAPL na porção superior dessas litologias.

2.2. Mecanismos de Transferência de BTEX do LNAPL para a Água

Como mencionado anteriormente, a presença de uma fase residual na zona saturada possibilita a transferência de massa do LNAPL para a água subterrânea, que passa a se mover por advecção, gerando a pluma dissolvida. A presença de LNAPL residual em contato permanente com a água promove um particionamento contínuo dos constituintes solúveis do LNAPL para a água. Os hidrocarbonetos solubilizados se movimentam pelos processos de transporte no meio poroso, gerando a pluma dissolvida. Dessa forma, o entendimento dos mecanismos que governam a transferência de massa do LNAPL para a água subterrânea é de fundamental importância para entendimento do comportamento da fase dissolvida.

A massa total transferida entre as fases é calculada multiplicando-se o fluxo de transferência de massa pela área interfacial específica entre as fases (MILLER, 1990):

$$J = \frac{dC_{\alpha}}{dt} = k_{\alpha} a_{nw} (C_{nw} - C_{\alpha w}) \quad (2)$$

Assim, verifica-se que a magnitude da transferência de massa do NAPL para a água em contato está diretamente relacionada à área interfacial específica entre esses dois fluidos (a_{nw}). A área interfacial corresponde à área de contato entre dois fluidos imiscíveis por unidade volumétrica do meio poroso. Anderson et al. (1992), Saripalli et al. (1998), Saba e Illangasekare (2000), Dobson et al. (2006), Culligan et al. (2004), Cho e Annable (2005), Cho et al. (2005), dentre outros autores, ressaltam a necessidade de se estimar

este parâmetro para o entendimento da dissolução do LNAPL na água subterrânea.

Helder e Célia (1996), Culligan et al. (2004), Brusseau et al. (2007), Porter et al. (2010), Brusseau et al. (2009), dentre outros, determinaram a dependência de a_{nw} em relação a S_w e h_c no meio poroso, a partir de simulações numéricas e experimentos laboratoriais. A dependência de a_{nw} em relação aos valores de S_w está ilustrada na Figura 5, onde é possível observar que esta relação não é linear e depende da história de embebição e drenagem de água no meio poroso.

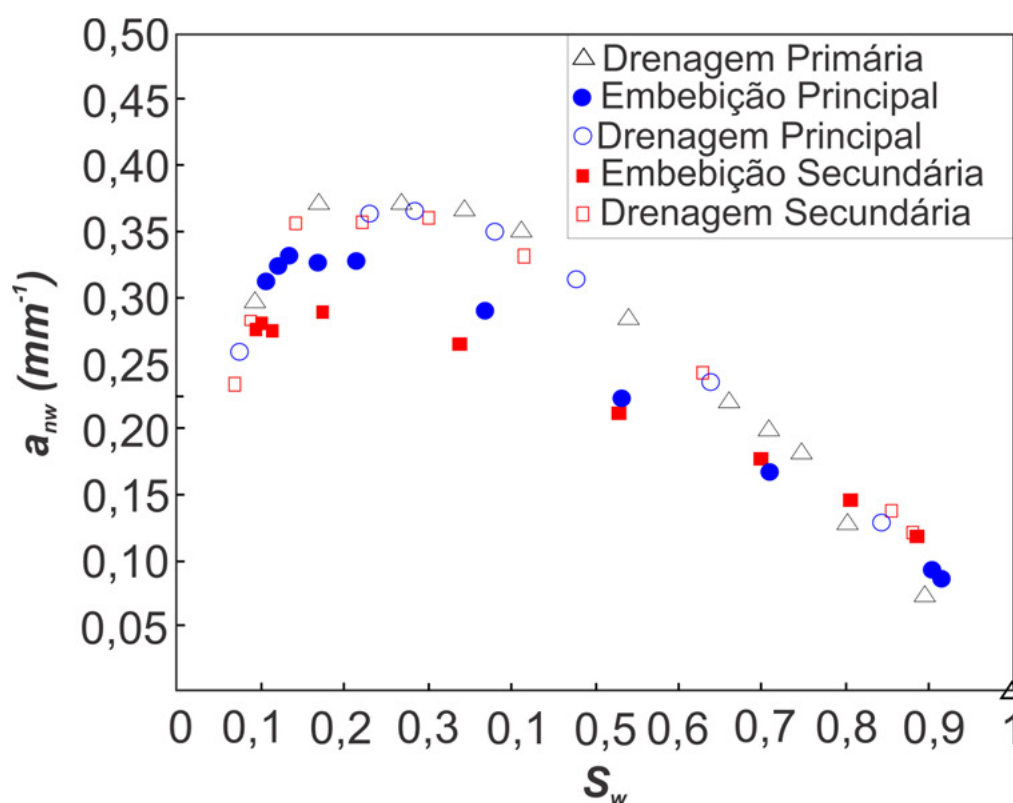


Figura 5 – Relação entre a área interfacial água/LNAPL residual (a_{nw}) e a saturação da água (S_w) para diversos eventos de embebição e drenagem de água no meio poroso.

O trabalho de Brusseau et al. (2009) demonstrou experimentalmente que, além dessa relação, existe uma relação linear entre a_{nw} e o diâmetro médio dos grãos (MGD) para diferentes tipos de materiais geológicos. Com

base nestes resultados experimentais, obtiveram a seguinte expressão por regressão linear:

$$a_{nw}(S_w) = 2,6S_w/MGD \quad (3)$$

A partir dessa relação, verifica-se que para um mesmo valor de saturação, a_{nw} será maior para aquíferos com granulometrias mais finas em comparação com aquíferos com granulometrias mais grossas, indicando uma tendência de maiores valores de a_{nw} para poros menores. Em razão desta constatação, espera-se que a transferência de massa do LNAPL para a água seja maior em aquíferos com granulometrias menores e, neste caso, exista uma depleção mais rápida dos compostos solúveis de LNAPL. O diâmetro da gota de LNAPL é controlado pelo tamanho do poro, que por sua vez é controlado pelo granulometria do meio poroso. Deste modo, se admitido um mesmo volume de LNAPL para dois meios porosos distintos, um com poros grandes e outro com poros pequenos, as gotas de LNAPL serão menores em nos poros menores e apresentarão maiores valores de área interfacial em comparação com o meio poroso com poros grandes.

Os combustíveis que formam o LNAPL, na maioria do casos, são representados por misturas complexas de compostos orgânicos. Neste caso, a concentração de equilíbrio dos compostos orgânicos individuais na água em contato com o LNAPL depende da composição da mistura, como demonstrado por Banerjee (1984) e Mackay et al. (1991). A concentração resultante do equilíbrio é sempre menor do que a solubilidade das substâncias puras em água, em concordância com a Lei de Raoult. Esta lei descreve, com base em princípios termodinâmicos, que a concentração em equilíbrio de um composto, a partir do contato entre dois fluidos imiscíveis em água, é dependente da fração molar do composto no LNAPL e sua solubilidade, sendo assim descrita:

$$C_{i,sat} = \chi_{i,o}\gamma_{i,o}S_i \quad (4)$$

A fração molar do composto i na mistura é calculada partir da expressão abaixo:

$$\gamma_{i,o} = MF_i M_o / M_i \quad (5)$$

Como descrito e demonstrado experimentalmente por Lekmine et al. (2014), a contínua transferência de massa dos compostos solúveis do LNAPL para a água promove o decréscimo da fração molar desses compostos no LNAPL. Em razão do decréscimo na fração molar dos compostos solúveis, como BTEX no LNAPL, a solubilidade efetiva ($C_{i,sat}$) também diminui em função do tempo.

Segundo Cline et al. (1991), Ebehardt e Grathwohl (2002), Lane e Loehr (1992), Luthy et al. (1993), Chrysikopoulos e Lee (1998), o coeficiente de atividade do compostos na mistura ($\gamma_{i,o}$) é 1 ou muito próximo de 1 para hidrocarbonetos aromáticos, embora este valor seja válido para soluções termodinamicamente ideais. Contudo, Ghoshal et al. (1996), Lee et al. (1998), Lee e Chrysikopoulos (2006), Liu et al. (2012) e Lekmine et al. (2014) demonstraram que $\gamma_{i,o}$ é dependente da fração molar do composto na mistura ($\chi_{i,o}$). Lekmine et al. (2014) verificaram experimentalmente que os valores de $\gamma_{i,o}$ para gasolina fresca variam entre 1,2 e 1,4, enquanto para gasolinas intemperizadas variam entre 1,0 e 1,2.

2.3. Atenuação Natural

A atenuação natural, também denominada de remediação intrínseca ou passiva, representa o conjunto de processos naturais que promovem a redução de massa de contaminantes presentes no aquífero. Para Wiedemeier et al. (1999), a atenuação natural consiste na redução da concentração da massa de contaminantes graças à capacidade de assimilação do sistema de águas subterrâneas. Assim, a atenuação natural monitorada é considerada um método de remediação não intrusivo e de excelente custo-benefício.

O protocolo mais detalhado e difundido para avaliação da efetividade dos processos de atenuação natural, com base em concentrações das espécies de interesse, caracterização hidrogeológica e caracterização

geoquímica, é apresentado no trabalho de Weidemeier et al. (1999). Esses autores recomendam a caracterização geológica e hidrogeológica da área impactada, bem como um programa de monitoramento de longo prazo, com o intuito de mensurar as concentrações de espécies químicas indicadoras de atenuação natural e as concentrações de aceptores de elétrons. Complementarmente, recomendam a utilização de simulação de fluxo e transporte para avaliação da eficiência da remediação baseada na atenuação natural.

Com base nesse protocolo, a efetividade dos processos de atenuação natural tem sido bem documentada em diversos sítios nos Estados Unidos, destacando-se o *site* Beimdji, contaminado por óleo cru e estudado sucessivamente por décadas, cujos resultados estão descritos em trabalhos como os de Lovley et al. (1988), Cozzarelli et al. (1990, 1994, 2001), Essaid et al. (1995, 2011), Chapelle et al. (1999), entre outros. O trabalho de Declercq et al. (2012) mostra que na Europa a atenuação natural monitorada é aceita como uma técnica convencional de remediação, na maioria dos países analisados, embora alguns países como a Finlândia não a reconheçam.

Como demonstrado por Newell e Connor (1998), indicativos da efetividade da atenuação natural podem ser extraídos do comportamento da pluma ao longo do tempo. Com base nas tendências observadas, os autores agruparam as plumas em quatro categorias/grupos (Figura 6):

- a) Pluma em expansão: Fonte residual presente; fluxo de massa de contaminantes excede a capacidade de assimilação do aquífero;
- b) Pluma estável: Mudanças insignificantes; processos de remediação ativa ou passiva estão controlando extensão da pluma;
- c) Pluma em retração: Fonte residual quase esgotada; processos de remediação ativa ou passiva reduzem significativamente a massa da pluma;
- d) Pluma Exaurida: Concentração média da pluma muito reduzida (por exemplo, 1 ppb) e imutável ao longo do tempo. Estágios finais de dissolução na área-fonte.

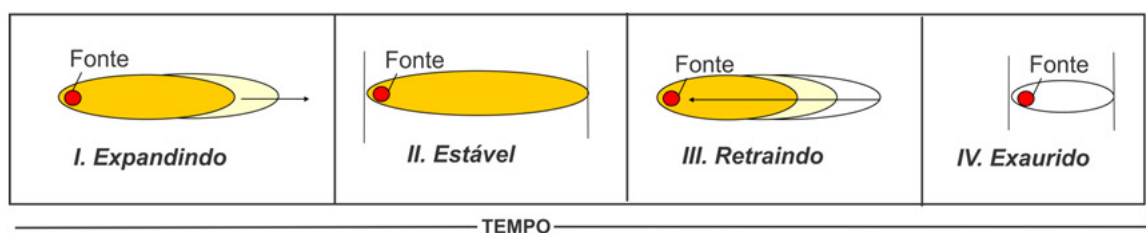


Figura 6 – Estágios de evolução das plumas conforme seu comportamento ao longo do tempo. Cada estágio corresponde a uma categoria específica de pluma.

Segundo Newell e Connor (1998), aproximadamente 75% das cerca de 500 plumas de benzeno por eles avaliadas foram classificadas como estáveis ou em retração, com base em análises de extensão e concentrações da pluma. O acompanhamento das concentrações das plumas indicou que a maioria, entre 47% a 59%, estava em processo de encolhimento. Por outro lado, as informações referentes aos comprimentos das plumas indicavam que entre 42% a 61% apresentavam condição de estabilidade. Esses resultados sugerem que as plumas de hidrocarbonetos dissolvidos tendem a reduzir mais rapidamente a concentração do que sua extensão. McHugh et al. (2014) verificou que metade as plumas de benzeno da Califórnia, Estados Unidos, experimentaram uma redução nas concentrações igual ou superior a 85%, entre os anos de 2001 e 2011. Connor et al. (2015), a partir da compilação de trabalhos apresentados por outros autores, constatou que das 566 plumas de benzeno estudadas nos Estados Unidos, 94% não apresentavam expansão, e 91% dos poços de monitoramento não apresentavam tendência de crescimento nas concentrações deste composto.

A redução das concentrações é explicada por processos físicos como volatilização e dispersão mecânica em águas subterrâneas, e também decorrentes de reações abióticas, como hidrólise. Contudo, a remoção de massa de contaminantes orgânicos ocorre de maneira mais acentuada por intermédio do metabolismo de micro-organismos nativos, presentes em ambientes subterrâneos, ou seja, pela biodegradação.

A comprovação da existência da biodegradação anaeróbica foi alcançada em trabalhos pioneiros, desenvolvidos na década de 1980 e início da década de 1990. Até a década de 1980 imperava a crença de que sob condições anaeróbicas, isto é, na ausência de oxigênio, os compostos BTEX eram recalcitrantes e a biodegradação era inviável. Contudo, a partir do trabalho de Ward et al. (1980) foi demonstrada a possibilidade de a biodegradação ocorrer na ausência de oxigênio, a partir do emprego de receptores de elétrons alternativos. Ensaios em campo e em laboratório têm atestado que aceptores de elétrons alternativos ao oxigênio podem ser empregados para promover a oxidação de hidrocarbonetos.

A biodegradação aeróbica de compostos monoaromáticos passou a ser compreendida a partir do trabalho de Borden et al. (1981). Em seguida, contribuições significativas para a compreensão desse processo foram apresentadas nos trabalhos de Barker et al. (1987), Chiang et al. (1989; 1990), Davis et al. (1994), MacQuarry et al. (1990), Salanitro et al. (1997), dentre outros.

Trabalhos como os de Zeyer et al. (1986), Hutchins et al. (1991) e Kuhhn et al. (1986) identificaram a habilidade de algumas espécies de bactérias em metabolizar hidrocarbonetos monoaromáticos a partir da redução do nitrato. Adicionalmente, Lovley et al. (1989) verificaram a existência de degradação de hidrocarbonetos mediada por bactérias, por meio da redução do Fe(III). Contribuição adicional deve ser atribuída aos trabalhos de Wilson et al. (1986) e Edwards et al. (1992), que demonstraram, por meio de experimentos em coluna, ser viável a biodegradação de tolueno pela redução do sulfato. Por fim, Grbic-Galic e Vogel (1987) demonstraram a possibilidade da biodegradação de hidrocarbonetos ocorrer mesmo na ausência de aceptores de elétrons, a partir de reações de metanogênese.

Como descrito por Alvarez e Illman (2005), a biodegradação como mecanismo de destruição de massa de contaminantes orgânicos em subsuperfície tem sido bem documentada em diversas áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, creosotos e organoclorados. Segundo Prince et al. (2010), os micro-organismos responsáveis pela biodegradação

pertencem aos domínios Bactérias (Proteobacteria, Actinobacteria, Firmicutes, Bacteroidetes, Chlamydiae e Deinococcus-Thermus), Archaea (Halobacteriales) e Fungi. Esses micro-organismos, após um período de adaptação, passam a ser capazes de metabolizar hidrocarbonetos, que utilizam como fonte de carbono e energia. Similarmente aos demais seres vivos, esses micro-organismos assimilam nutrientes de substratos orgânicos, convertendo-os em componentes celulares e excretando resíduos. O metabolismo celular corresponde a todas as reações bioquímicas ocorridas na célula e podem ser classificadas em anabolismo e catabolismo (Figura 7).

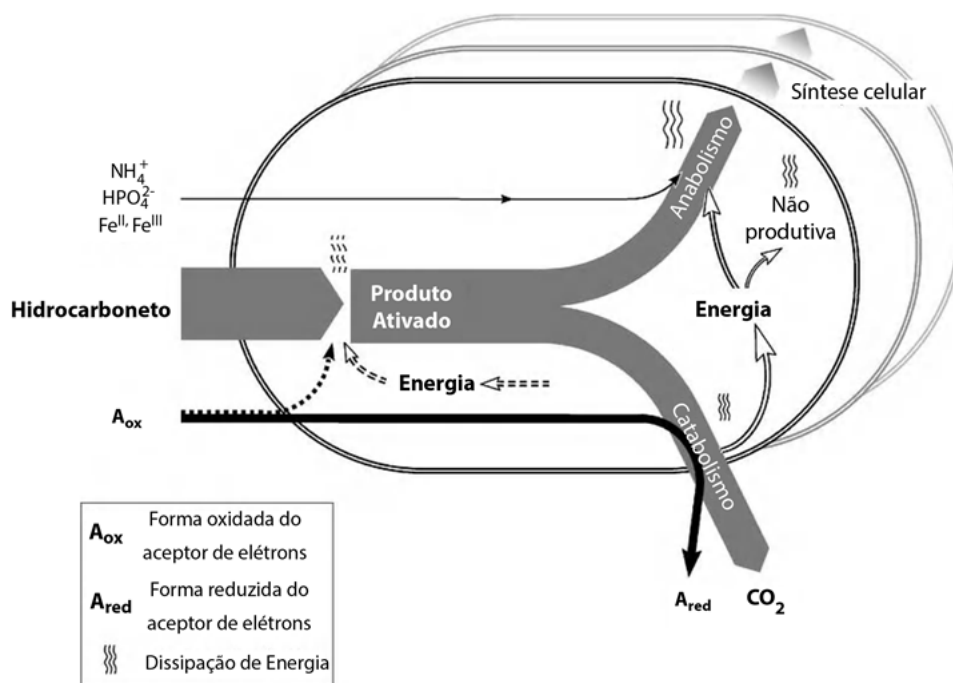
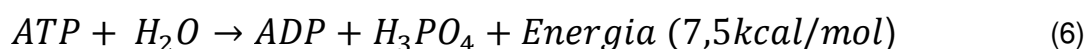


Figura 7 – Metabolismo de hidrocarbonetos em micro-organismos, seguindo a bifurcação de fluxo de substrato dentro da síntese celular e degradação. (Retirado de WIDDEL E MUSAT, 2010).

O anabolismo reúne os processos envolvidos na síntese de novo material celular. Este novo material celular é construído a partir dos átomos de carbono do substrato metabolizado, com a adição de nutrientes tais como NO_3^- , HPO_4^- e Fe^{2+}/Fe^{3+} etc. (WIDDEL E MUSAT, 2010; ALVAREZ E ILLMAN, 1995).

O catabolismo reúne as reações químicas que envolvem a oxidação do substrato, que pode ser representado pelo hidrocarboneto. A energia produzida pelos processos catabólicos são empregadas pelos micro-organismos para os processos anabólicos e em importantes funções celulares (WIDDEL E MUSAT, 2010; ALVAREZ E ILLMAN, 1995). Desse modo, do ponto de vista químico, o processo de biodegradação é um conjunto de reações de oxirredução, uma vez que envolve a oxidação dos hidrocarbonetos e a redução das espécies químicas que constituem aceptores de elétrons (BETHKE, 2008). As reações de oxirredução são excessivamente lentas quando procedidas sem a mediação de agentes biológicos. Entretanto, o metabolismo de micro-organismos presentes no ambiente pode catalisar essas reações, por meio da ação de enzimas por eles produzidas (BETHKE, 2008). É necessário observar que parte da energia produzida nas reações catabólicas são perdidas na forma de calor, como ilustrado na Figura 8. Nos processos catabólicos ainda são produzidos blocos de construção para síntese celular (ALVAREZ E ILLMANN, 1995).

A energia colhida nas reações de oxirredução ilustradas na Figura 8 são armazenadas nas duas ligações de trifosfato de adenosina fosfoanidrido de alta energia (ATP), armazenadas no citoplasma das bactérias. A energia armazenada no ATP é liberada a partir de sua hidrólise, representada na equação:



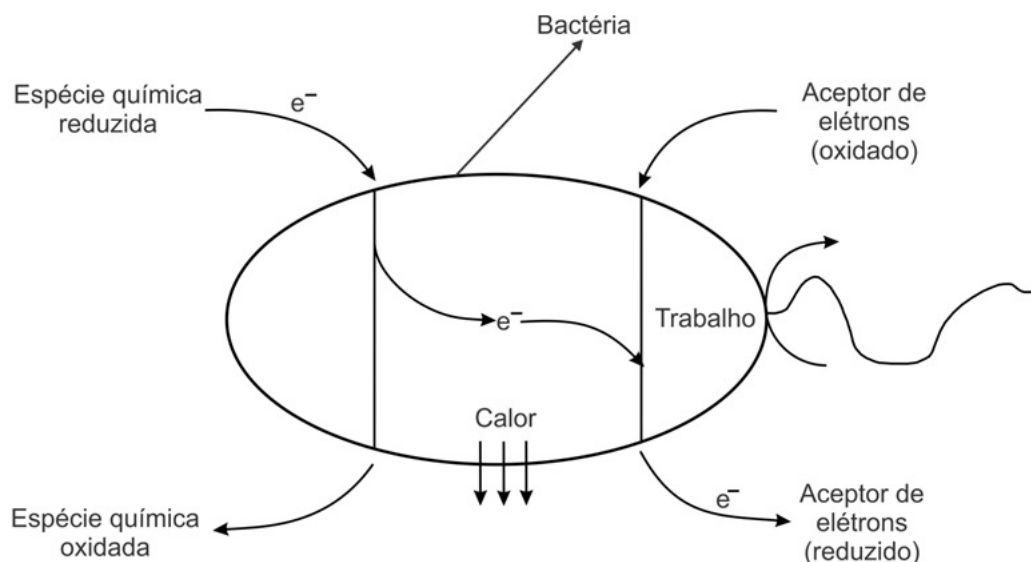


Figura 8 – Oxidação, mediada por bactérias, de espécies químicas que servem como moléculas combustíveis (ALVAREZ E ILLMAN, 1995).

Segundo Widdel e Musat (2010), quanto maior o ganho energético de uma reação catabólica, mais exergônica, e quanto maior a eficiência da síntese de ATP (proporção de energia livre total armazenado no ATP), maior a massa celular que pode ser sintetizada a partir de um substrato doador. Desse modo, o crescimento bacteriano durante a biodegradação de hidrocarbonetos está diretamente associado à eficiência no armazenamento de energia livre na forma de ATP e, conseqüentemente, ao rendimento termodinâmico das reações catabólicas.

2.3.1. Reações catabólicas durante a biodegradação de hidrocarbonetos

Como mencionado anteriormente, as reações catabólicas são reações de oxirredução e podem ser classificadas em dois grupos: biodegradação aeróbica e biodegradação anaeróbica. A Tabela 2 apresenta algumas reações catabólicas para produção de energia empregada pelo metabolismo bacteriano, também denominadas rotas metabólicas, e a energia livre de cada reação; a biodegradação aeróbica é expressa na Equação 7 e as reações de biodegradação anaeróbica estão representadas nas Equações 8 a 11.

Tabela 2 – Reações de biodegradação do tolueno, para diferentes rotas metabólicas

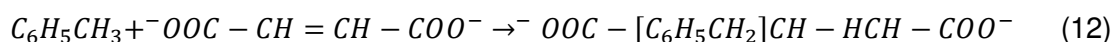
Reações de metabolização de tolueno		Energia livre de Gibbs $\Delta_r G^0$ (kJ mol ⁻¹) ^a
$C_7H_8 + 9O_2 + 3H_2O \rightarrow 7H^+ + 7HCO_3^-$	(7)	-3823
$C_7H_8 + 7,2NO_3^- + 0,2H^+ \rightarrow 0,6H_2O + 7HCO_3^- + 3,6N_2$	(8)	-3875
$C_7H_8 + 36FeOOH + 65H^+ \rightarrow 51H_2O + 7HCO_3^- + 36Fe^{2+}$	(9)	-2792
$C_7H_8 + 4,5SO_4^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2,5H^+ + 7HCO_3^- + 4,5HS^-$	(10)	-597,7
$C_7H_8 + 5H_2O \rightarrow 4,5CH_4 + 2,5CO_2$	(11)	-142,6

Como exposto na Tabela 5, existem diferenças no total de Energia Livre entre as diferentes rotas metabólicas empregadas para biodegradar os compostos BTEX; a biodegradação aeróbica e a anaeróbica via redução do Fe(III) são as reações que produzem maior energia livre e, portanto, mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico. Por outro lado, dentre essas reações a metanogênese é a reação termodinamicamente menos favorável e, conseqüentemente, menos eficiente na metabolização de hidrocarbonetos. Como demonstrado por Weiner et al. (1988), o benzeno pode ser degradado muito rapidamente mesmo em condições metanogênicas.

Em virtude da existência de energia livre em cada reação, um conceito obsoleto, intrinsecamente relacionado à biodegradação de compostos orgânicos, é a existência de zonas de TEAPs (*Terminal Electron Acceptors Processes*). Segundo este conceito, as reações com maior energia específica ocorrem preferencialmente em detrimento de reações com menor energia. Neste caso, uma reação termodinamicamente menos favorável só ocorre se o

receptor de elétrons que oferece maior quantidade de energia específica for totalmente consumido e, deste modo, são criadas zonas de potencial redox na pluma dissolvida de acordo com o favorecimento termodinâmico de cada reação de biodegradação. Contudo, como demonstrado por Essaid et al. (1995), Waddil e Widdowson (1998), Vencelides et al. (2007), Schreiber et al. (2004), Postma e Jakobsen (1996) e Colombiani et al. (2009), este zoneamento é equivocado, ocorrendo a atuação simultânea de duas ou mais reações de biodegradação. Dentre esses trabalhos, destacam-se Cozzarelli et al. (2001), Chapelle et al. (2002) e Schreiber et al. (2004), que demonstraram a sobreposição das reações de biodegradação via redução Fe(III) e metanogênese.

Independente do acceptor de elétrons empregado, as reações catabólicas necessitam de fornecimento de certa quantidade de energia – energia de ativação – para promover a ativação do hidrocarboneto. Segundo Weddil e Musat (2010), como qualquer reação química ou bioquímica, a reação de ativação de hidrocarbonetos envolve dois aspectos energéticos. Estes aspectos são o ΔG líquido da reação de ativação e a energia do estado de transição no sítio ativo da enzima de ativação de hidrocarbonetos. O estado de transição de uma reação representa o ponto de máxima energia livre, existindo por um breve período de tempo. A energia de ativação é necessária para que a quebra da ligação entre o carbono e o hidrogênio do hidrocarboneto possa ser procedida e adicionada outra espécie química à ligação, formando um novo composto orgânico. A Equação 12 exemplifica a reação de ativação do tolueno, em que o fumarato é adicionado ao grupo metil (CH_3) em substituição a um átomo de hidrogênio para a formação de benzilsuccinato, com ΔG líquido de ativação entre -31 KJmol^{-1} e -35 KJmol^{-1} (RABUS et al., 2001).



A metabolização do hidrocarboneto pode ocorrer em inúmeros estágios, havendo uma energia de ativação específica para cada um deles. A Figura 9 ilustra um caso hipotético em que a metabolização do substrato (S) se dá em nove estágios distintos, até a conversão total do substrato para o produto final, P. Sem a ação de uma enzima para catalisar esta reação, a energia de

ativação equivale ao ΔG líquido da reação de ativação e não existe ganho energético. Contudo, com a adição de enzimas, a energia de ativação é muito inferior ao ΔG da reação de ativação.

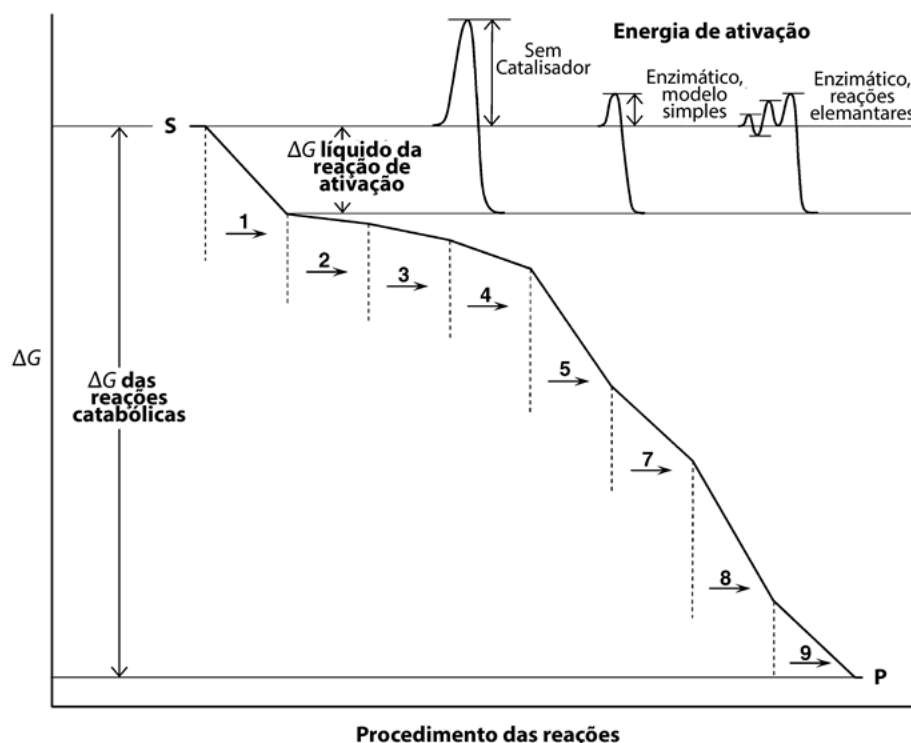


Figura 9 – Mudança de Energia livre durante uma reação catabólica fictícia de hidrocarbonetos (S) convertida para um produto final (P), mudança de energia livre durante a reação de ativação e energia de transição de estado com e sem enzimas. Este esquema é simplista, pois não demonstra aceptores de elétrons que permitem a oxidação e a indicação da mudança de energia livre.

2.3.2. Relações de simbiose na biodegradação de hidrocarbonetos

Diversos trabalhos como Kleinsteuber et al. (2012), Sieber et al. (2012), Gieg et al. (2014), Fowler et al. (2014) e Rotaru et al. (2014a e b) têm demonstrado que a simbiose é necessária para a ocorrência de biodegradação. A simbiose consiste na relação de mutualismo em que a biodegradação é conduzida pela ação metabólica de um consórcio de duas ou mais espécies de bactérias. Embora a simbiose seja normalmente associada à metanogênese, existem exemplos, como mencionado no trabalho Lovley et al. (2012), em que as relações simbióticas podem ocorrer em outras rotas metabólicas, com

valores de redox elevados. Segundo Stams e Plugge (2009), os organismos dos domínios Bactérias e Archaea que vivem em comunidades sintróficas aproveitam as capacidades metabólicas de seu parceiro sintrófico para superar barreiras de energia e degradar compostos que não conseguem digerir sozinhos.

A biodegradação via metanogênese necessita da cooperação de duas ou mais espécies de bactérias que participam em etapas distintas da biodegradação. Como descrito por Gieg et al. (2014), na relação sintrófica, algumas cepas decompõem o substrato tal como ácidos graxos, álcoois, açúcares, aminoácidos ou compostos aromáticos para produzir produtos intermediários como acetato, formato e/ou H_2 . A Equação 13 (Tabela 3) apresenta a reação em que o tolueno é metabolizado para H_2 e acetato como produtos intermediários. Em seguida, as demais cepas do consórcio metabolizam o acetato (Equação 14, Tabela 3) e H_2 (Equação 15, Tabela 3), produzindo metano. Concentrações elevadas dos metabólitos intermediários inibem a oxidação do substrato, tornando as reações termodinamicamente inviáveis. Contudo, segundo Gieg et al. (2014), embora a oxidação anaeróbica do tolueno seja termodinamicamente desfavorável em condições normais, torna-se favorável quando parceiros metanogênicos do consórcio consomem o acetato e H_2 , mantendo-os em baixas concentrações. A Tabela 3 expõe essa condição, sendo possível observar que a energia livre de Gibbs para a Equação 15 é fortemente desfavorável em condições normais e favorável em condições em que existe o consumo dos metabólitos intermediários.

Tabela 3 – Estequiometria e energia livre de Gibbs das reações sintróficas de biodegradação do tolueno para produção de metano (GIEG et al., 2014).

	Reação	$\Delta G^{o'}$ (KJ/ mol) em condições padrões	$\Delta G^{o'}$ (KJ/mol) com consumo dos metabólitos intermediários	
Oxidação sintrófica do metano	$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 3,5CH_3COO^- + 3,5H^+ + 4H_2$	+113,6	-40,9	(13)
Reação de produção de metano acetotrófico	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4$	-31,0	-38,5	(14)
Reação de produção de metano hidrogenotrófico	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6	-38,5	(15)

Como descrito por Stams e Plugge (2009), Sieber et al. (2012), Gieg et al. (2014), Fowler et al. (2014), entre outros, na relação de simbiose existe a transferência de elétrons entre as espécies do consórcio por intermédio de espécies químicas como H₂ ou fumarato. Neste caso, o micro-organismo doador de elétrons reduz o protón para H₂ e as espécies metanogênicas oxidam o H₂ para reduzir o dióxido de carbono.

Contudo, Rotaru et al. (2014 a e b) apresentam um mecanismo alternativo em que uma espécie bacteriana do consórcio transfere diretamente o elétron para outra, sem a necessidade de se empregarem espécies químicas como intermediárias. Rotaru et al. (2014b) realizaram experiências em culturas mistas com *Geobacter metallireducens* e *Methanosarcina barkeri* em substrato de etanol. Nenhuma destas duas espécies sozinhas é capaz de metabolizar o etanol em culturas simples, mas testes conduzidos em laboratório demonstram que o consórcio entre estas espécies é capaz de metabolizar o etanol. Neste

consórcio, a *Geobacter metallireducens* metaboliza o etanol para acetato e a *Methanosarcina barkeri* metaboliza o acetato produzido para metano. Segundo Rotaru et al (2014b), os elétrons liberados durante a conversão do etanol para acetato são transferidos das células da *Geobacter metallireducens* para a *Methanosarcina barkeri*, por intermédio de seus pilus. Com o elétron recebido, a *Methanosarcina* reduz o dióxido de carbono para metano.

Em virtude da biodegradação via redução de Fe(III) ser o principal mecanismo para biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos na área de estudo, especial destaque será dado a esta rota metabólica.

2.3.3 Biodegradação de hidrocarbonetos via redução do Fe(III): potencialidade natural

O aquífero contaminado por petróleo cru em Beimidji, Minnessota (EUA), constitui o sítio onde se desenvolveram os estudos mais relevantes para a compreensão dos processos envolvendo a biodegradação de compostos aromáticos, utilizando o Fe(III) como receptor de elétrons. Este sítio está contaminado desde 1979, época em que foi relatada a explosão de uma linha de oleoduto de 86 cm de diâmetro, ocasionando o derramamento de 1700 m³ de petróleo bruto. Desde a década de 1980, o local contaminado tem sido sistematicamente estudado e os resultados deste longo período de pesquisas alicerçaram o entendimento dos mecanismos envolvidos na oxidação de compostos aromáticos via redução do Fe(III), sob os pontos de vista geoquímico, microbiológico e isotópico.

Lovley et al. (1989), estudando a contaminação em Beimidji, contribuíram sobremaneira para compreensão dos mecanismos que imperam na oxidação de compostos aromáticos por meio da redução de Fe(III). Embora tivesse sido demonstrada, previamente, a possibilidade de oxidação de compostos aromáticos pela redução do Fe (III), a crença vigente era que tal reação se procedia sem a mediação de agentes biológicos. O trabalho de Lovley et al. (1989) foi o primeiro a reportar que a oxidação de compostos

aromáticos por meio da redução de Fe(III) é mediada pelo metabolismo de bactérias.

Os estudos de Canfield et al. (1993) e Lovley et al. (1989) em aquíferos, e o de Lovley e Goodwin (1988), dentre diversos outros trabalhos estudando ambientes aquáticos, reforçaram a teoria de que a degradação da matéria orgânica pela redução de Fe(III) ocorre por intermédio da ação metabólica de bactérias, em oposição à convicção de que tais reações ocorriam abioticamente. Complementarmente, trabalhos desenvolvidos nas últimas décadas (LOVLEY, 1991; CHAPELLE, 1993; LONERGAN et al., 1996; Thamdrup, 2000, ROLING et al., 2001; BOTTON et al., 2006; KUNAPULLI et al., 2010, dentre outros) têm demonstrado que os micro-organismos presentes em uma grande diversidade de ambientes são capazes de promover a oxidação de compostos hidrocarbonetos a partir da redução de Fe (III).

O trabalho de Shelibolina et al. (2004) demonstrou que as bactérias podem empregar o Fe(III) da estrutura cristalina de filossilicatos para promover a biodegradação de hidrocarbonetos. Roden e Zachara (1996) demonstraram que minerais com estruturas cristalinas bem desenvolvidas podem ser efetivamente empregados como receptores de elétrons. Dessa forma, a potencialidade da biodegradação via Fe(III) pode ser maior que o estimado pela determinação da quantidade de minerais mais reativos de óxidos de ferro.

Em decorrência da elevada quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro trivalente, os solos e aquíferos lateríticos representam as condições geoquímicas propícias para a ocorrência da biodegradação mediante redução de Fe(III). O termo laterita é usado amplamente para descrever os solos profundamente evoluídos, vermelhos ou amarelos, comuns em regiões tropicais em todo o mundo (DRIESSEN et al., 2001). Solos de laterita são formados como resultado de intenso intemperismo, de idade pleistocênica ou mais recentes. As lateritas são formadas em superfícies geomórficas estáveis com climas úmidos, sendo caracterizados por altas concentrações de materiais residuais, minerais primários ao lado de sesquióxidos e caulinita no perfil superior do solo, que é o que dá a cor amarelada (goetita) ou avermelhada (hematita) do solo (MCFARLANE, 1970; OLLIER e GALLOWAY, 1990;

AREOLA 1996; FOOKES, 1997; DRIESSON et al., 2001). A distribuição natural do ferro no aquífero, como películas na forma de óxidos e hidróxidos que recobrem os grãos de areia homogeneamente, faz com que a biodegradação proceda de maneira eficiente. Esta eficiência está atrelada ao fato de o Fe(III) encontrar-se na fase sólida, diferentemente dos demais aceptores de elétrons que estão dissolvidos na água, e permitir que os biofilmes estejam em contato direto com os óxidos ou hidróxidos de ferro que servem como aceptores de elétrons. Tendo em vista que a vasta maioria dos estudos em campo envolvendo problemas de biodegradação se dá em condições climáticas temperadas, trabalhos envolvendo a efetividade da atenuação natural de compostos BTEX em aquíferos laterizados é bastante escasso ou nulo. Desse modo, este trabalho vem apresentar um estudo de caso em um contexto não convencional.

2.3.4 Biodegradação de hidrocarbonetos via redução de Fe(III): ponto de vista microbiológico

Embora técnicas moleculares não tenham sido utilizadas em estudos de biodegradação de hidrocarbonetos via redução de Fe(III), faz-se necessário contemplar, ainda que brevemente, as principais espécies capazes de promover esta reação. Segundo Luef et al. (2013), a habilidade de utilizar o Fe(III) como aceptor de elétrons para metabolizar substâncias orgânicas é largamente difundida entre os organismos dos Domínios Bacteria and Archaea. Para ilustrar este fato, é possível citar os seguintes exemplos:

- *Georhizobium* ssp. (PILLONI et al., 2011), pertencente à classe Betaproteobacteria e filo Proteobacteria, atua no metabolismo de hidrocarbonetos pela redução de Fe(III);
- Membros da família Peptococcaceae, pertencentes à Classe Clostridia e filo firmicutes (KUNAPULI et al., 2010; ABU LABAN et al., 2010);

KLEEMAN E MECKENTSTOCK, 2011) são capazes de metabolizar compostos aromáticos via redução do Fe(III);

- *Geothrix fermentans*, da família Holophagaceae, classe Holophagae e filo Acidobacteria Coates et al. (1999), atua no metabolismo de hidrocarbonetos pela redução de Fe(III);
- Membros da família Geobacteraceae, da Classe Deltaproteobacteria, subdivisão da Classe Proteobacteria, que incluem as famílias Geobacter, Desulfuromonas, Pelobacter e Desulfuromusa, que compartilham um ancestral comum, apresentam habilidade de reduzir o Fe(III) e/ou S⁰ (LONERGAN et al., 1996)

Da lista de espécies capazes de metabolizar hidrocarbonetos a partir da redução de Fe(III), especial destaque é dado às espécies do gênero *Geobacter*, tendo em vista que este gênero é dominante em muitos sítios contaminados por hidrocarbonetos ao redor do mundo e apresentam estratégias fisiológicas eficientes para promover esta reação. As relações filogenéticas do gênero *Geobacter* estão ilustradas na Figura 10.

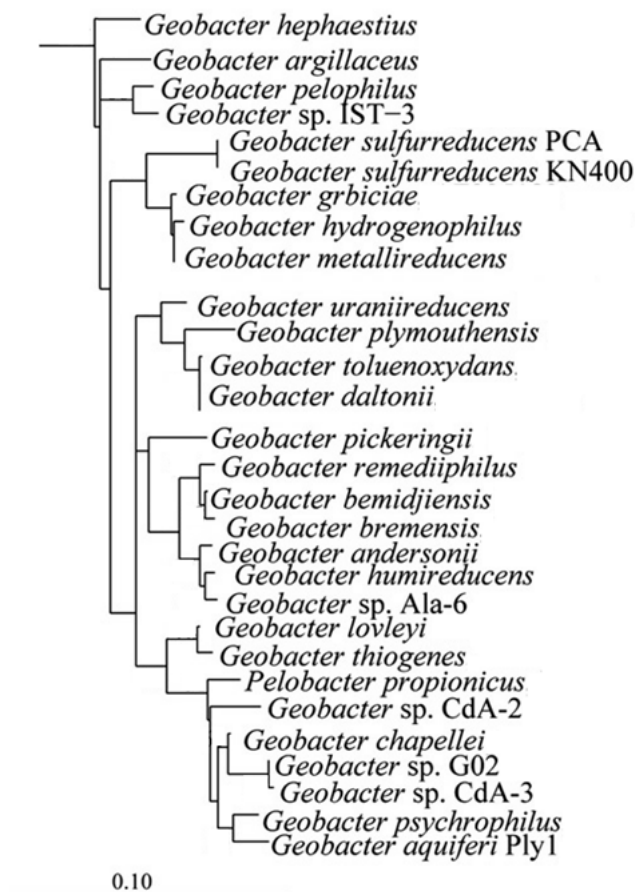


Figura 10 – Árvore filogenética do gênero *Geobacter* (LOVLEY et al., 2011).

Segundo Lovley et al. (2011), as espécies do gênero de bactérias Gram-negativas *Geobacter*, ocupam nichos importantes em ampla diversidade de ambientes anaeróbicos, sendo os organismos mais importantes para degradação da matéria orgânica via redução de Fe(III) em solos e sedimentos. Em virtude disso, as bactérias do gênero *Geobacter* são relevantes nos processos bioquímicos globais. Algumas espécies *Geobacter* são capazes de oxidar anaerobicamente hidrocarbonetos aromáticos e desempenham papel importante na remoção de hidrocarboneto aromático de aquíferos contaminados, tais como *Geobacter metallireducens* (LOVLEY et al., 1989), *Geobacter sulfurreducens* (CACCARO et al., 2005), *Geobacter toluenoxydans* sp. (KUNAPULI et al., 2010), *Geobacter grbiciae* (COATES et al., 2001) e *Geobacter G. daltonii* (PRAKASH et al., 2010).

O predomínio das bactérias do gênero *Geobacter* em ambientes contaminados por hidrocarbonetos, onde ocorre predominantemente biodegradação via redução de Fe(III), tem sido documentado em diversos sítios ao redor do mundo. Dentre tais sítios se destacam o aterro sanitário Banisveld na Holanda (ROLING et al., 2001; BOTTON et al., 2006), Beimidji nos Estados Unidos (Lovley et al., 1989) e um sítio contaminada por alcatrão de hulha, próximo de Stugart, na Alemanha (KUNAPULLI et al., 2010). Dessa forma, especula-se que bactérias pertencentes a este gênero sejam as principais responsáveis pela biodegradação de compostos BTEX na área de estudo.

Como mencionado anteriormente, o trabalho de Lovley et al. (1989) foi o primeiro a reportar que tal processo é mediado pelo metabolismo de bactérias. Para comprovar esta teoria, os autores empregaram culturas de bactérias *Geobacter metallireducens* (cepa GS-15) e demonstraram que essas bactérias podem obter energia para seu crescimento a partir da oxidação de benzoato, tolueno, fenol ou p-cresol, empregando Fe(III) como receptor de elétrons. Posteriormente, diversos trabalhos verificaram a participação da espécie *Geobacter metallireducens* na biodegradação de hidrocarbonetos, como Lovley e Lonergan (1990), Rooney-Varga et al. (1999), Childers et al. (2002), Lovley et al. (2011), Rotaru et al. (2014a e b), Mavankar et al. (2012), dentre outros. Do mesmo modo que a *Geobacter metallireducens*, outras espécies do gênero *Geobacter*, também capazes de metabolizar hidrocarbonetos foram estudadas, destacando-se os trabalhos de Caccavo et al. 2005, Coates et al. (2001), Kunapuli et al. (2010), Reguera et al. (2005), Prakash et al. (2010).

Segundo Löffler et al. (2011), a metabolização da maioria dos compostos aromáticos, incluindo os compostos BTEX, converge para a produção de Benzoil-CoA como um produto metabólico secundário, resultante de reações de catabolismo periférico (Figura 11). Kung et al. (2009) verificou que a espécie *Geobacter metallireducens* emprega a enzima Benzoil-CoA reductase classe II, que não utiliza moléculas de ATP na reação, ao contrário do tipo I que requer a utilização de moléculas de ATP. Entretanto, Löffler et al. (2011), por meio de análise genética de diversas espécies de bactérias que promovem a biodegradação anaeróbica, sugerem que o emprego da Benzoil-CoA reductase classe II não depende da relação filogenética das espécies envolvidas.

Segundo esses autores, a utilização desta enzima não é exclusividade das espécies *Geobacter*, mas sim estritamente governado pela energia livre disponível a partir da oxidação da fonte de carbono aromático.

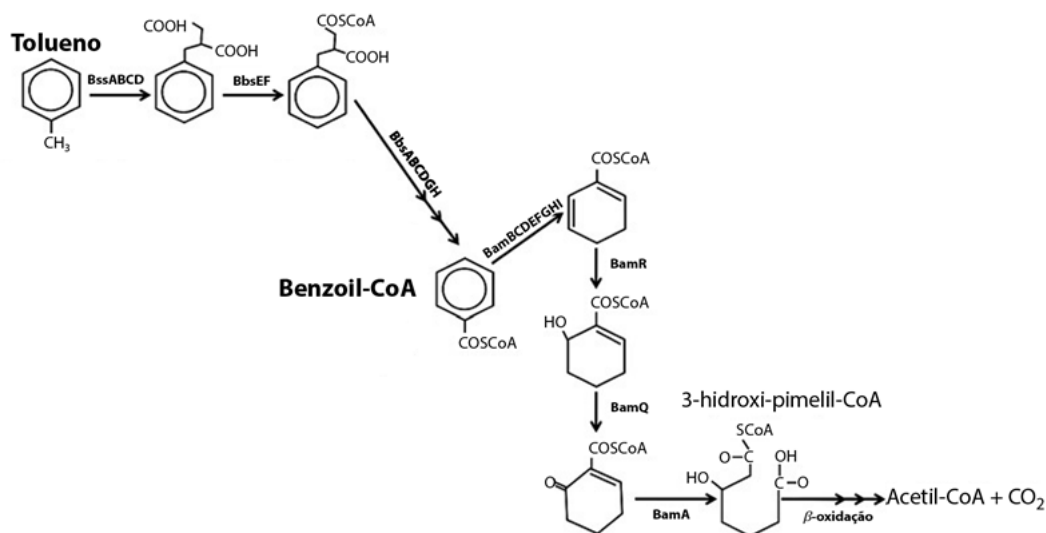


Figura 11 – Rota metabólica para biodegradação do tolueno pelas espécies do gênero *Geobacter* (LOVLEY et al., 2011).

Importantes aspectos fisiológicos das bactérias do gênero *Geobacter* que reduzem Fe(III) foram elucidados a partir do trabalho de Reguera et al. (2005). Segundo esses autores, o foco sempre foi dado aos citocromos tipo c, e o papel dos pilus destas espécies de bactérias sempre foi negligenciado. Para demonstrar a importância dos pilus, Reguera et al. (2005), por meio de manipulação genética, promoveram a supressão de genes específicos responsáveis pelo desenvolvimento de pilus nas bactérias *Geobacter sulfurreducens* e cultivaram essas cepas mutantes em uma solução contendo acetato e fumarato com hidróxidos amorfos de ferros. A comparação das culturas de cepas geneticamente modificadas com cepas sem alterações genéticas demonstraram que cepas produzidas com ausência de pilus se mostraram incapazes de oxidar os ácidos orgânicos da solução com a redução de Fe(III). Complementarmente, esses autores verificaram, com o auxílio de sondas condutoras de microscopia de força atômica, que os pilus da *Geobacter*

sulfurreducens são altamente condutivos. Essas constatações permitiram concluir que os pilus funcionam como “nanofios” que são empregados para promover a transferência de elétrons da superfície da célula bacteriana para o mineral insolúvel de Fe(III). Tremblay et al. (2012) chegaram a uma conclusão similar para as bactérias da espécie *Geobacter metallireducens*, a partir de técnicas de manipulação genética. Esses autores suprimiram o gene *fliC* que codifica a proteína do flagelo, criando cepas incapazes de se locomover e ineficazes para promover a redução de Fe(III). A supressão do gene *pliA*, que codifica a proteína que produz os pilus laterais, tornou as bactérias incapazes de promover a redução de Fe(III), indicando a importância dessas estruturas nesse processo.

Kato et al. (2013) realizaram experimentos de microcosmos com cultivo de cepas *Geobacter*. Em um grupo de culturas, os autores acrescentaram os minerais magnetita e hematita, ao passo que em outro grupo não foram acrescentados tais minerais. A partir da comparação destes dois grupos de culturas, os autores verificaram que a presença de hematita e magnetita incrementou a transferência de corrente elétrica pelas cepas de *Geobacter* por meio de seus pilus. Este fato indica que a presença destes minerais facilita a transferência elétrica e traz vantagens energéticas às cepas pertencentes a este gênero de bactérias.

Lovley et al. (2011) afirmam que, embora os citocromos do tipo c das espécies *Geobacter* não contribuam para o transporte de elétrons, são importantes para fazer as conexões elétricas com os óxidos de Fe(III), além de funcionarem como capacitores, armazenando carga elétrica para permitir a respiração quando receptores de elétrons extracelulares estão temporariamente desativados.

2.3.4. Cinética de biodegradação

A biodegradação pode ser descrita por diversos modelos cinéticos, destacando-se o decaimento de primeira ordem. Este modelo cinético expressa

o declínio da massa de soluto a partir de uma função exponencial análoga ao decaimento de espécies químicas radioativas:

$$C(t) = C_o e^{-\lambda t} \quad (16)$$

Dessa forma, a velocidade de declínio da quantidade de massa do soluto é diretamente dependente do coeficiente de decaimento de primeira ordem, λ . A Figura 12 ilustra a queda nos valores de concentração de soluto em função do tempo, obedecendo à cinética de decaimento de primeira ordem para dois valores distintos de λ , e demonstra que quanto mais elevado o valor deste parâmetro, mais expressiva é a perda de massa dos compostos orgânicos dissolvidos em água. Uma vez que λ controla a velocidade das taxas de biodegradação, este atua como o fator que controla as dimensões finais da pluma de compostos orgânicos.

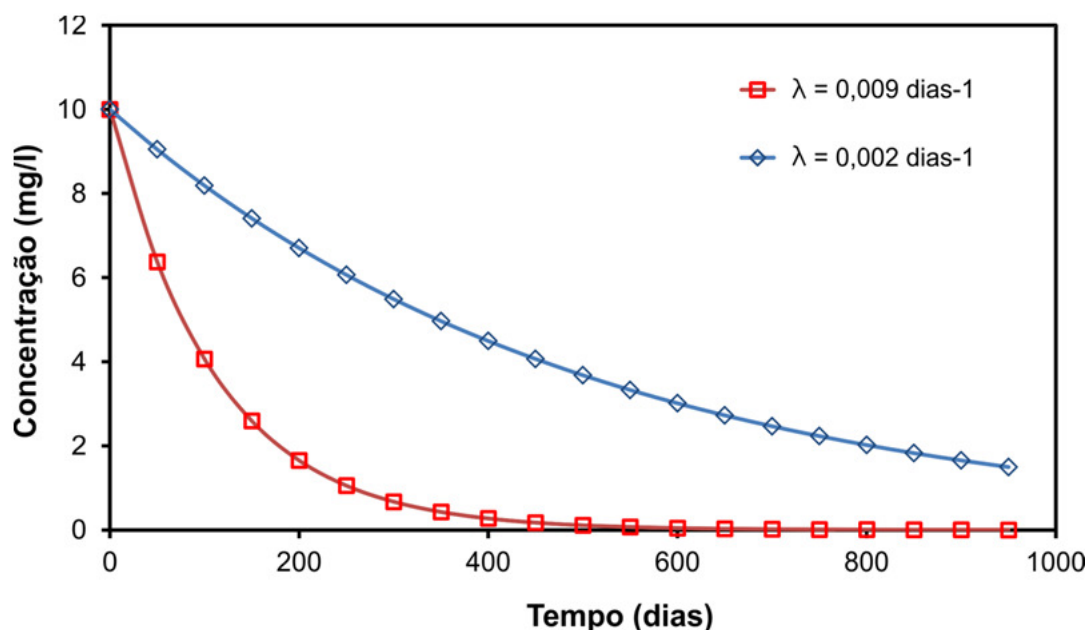


Figura 12 – Queda das concentrações de soluto em função do tempo de atuação da biodegradação, descrita por dois valores distintos de decaimento de primeira ordem.

Os valores de λ podem ser estimados por ensaios de microcosmos com culturas bacterianas isoladas, em que a inclinação da reta ajustada aos dados de concentração, em escala logarítmica, é representada graficamente em função do tempo. Alternativamente, podem ser empregados modelos

matemáticos analíticos ou numéricos, e os valores de λ são obtidos por meio da calibração do modelo. Em muitas circunstâncias a taxa de decaimento de primeira ordem é expressa em termos de tempo de meia-vida, $t_{1/2}$. Este valor representa o tempo necessário para que o composto de interesse perca metade de sua massa ou concentração inicial e pode ser assim expresso:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (17)$$

Empreendendo esforços para identificar os valores típicos de λ para compostos BTEX, Suarez e Rifai (1999) compilaram informações deste parâmetro em diversos sítios contaminados ao redor do mundo, obtidos por experimentos laboratoriais e em campo. Os resultados desta compilação são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de λ para compostos monoaromáticos, compilados por Suarez e Rifai (1999)

Composto	Nº de Estudos	Valores de λ reportados (dias ⁻¹)				
		Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	Média geométrica
Benzeno	150	0,000	2,500	0,065	0,275	0,000
Tolueno	135	0,000	4,800	0,250	0,705	0,009
Etilbenzeno	82	0,000	6,048	0,126	0,676	0,000
m-xileno	90	0,000	0,490	0,107	0,107	0,010
o-xileno	92	0,000	0,380	0,051	0,051	0,000
p-xileno	65	0,000	0,440	0,038	0,094	0,000

As variações identificadas nos valores de λ são decorrentes de inúmeros fatores, tais como as condições experimentais adotadas e as condições biogeoquímicas atuantes. Assim, em decorrência dessa ampla variação, verifica-se a impossibilidade de se atribuir valores típicos de decaimento de primeira ordem para cada composto, sendo necessário considerar as

especificidades presentes no sítio estudado. O modelo cinético de decaimento de primeira ordem assume que a taxa de degradação do soluto é proporcional à sua concentração, de modo que quanto maior for a concentração do soluto, maior será a taxa de degradação. Entretanto, é necessário ressaltar que as limitações desse modelo residem no fato deste não contemplar fatores como a disponibilidade de elétrons.

A despeito do fato de o modelo cinético de primeira ordem ser largamente empregado, existem fortes restrições em suas premissas. Dentre essas restrições, deve-se destacar que as taxas de biodegradação crescerão indefinidamente com os incrementos de concentração. Outra limitação é que as taxas de biodegradação não estão vinculadas à quantidade de aceptores de elétrons disponíveis. Bekins et al. (1998) demonstraram que para diversas situações a cinética de decaimento de primeira ordem pode oferecer erros muito expressivos quando utilizada fora dos intervalos em que são válidas, devendo assim ser empregada com restrição.

Um modelo cinético alternativo ao decaimento de primeira ordem para descrever as taxas de biodegradação atuantes é o de Monod (1949). Esse autor, por meio de experimentos conduzidos com o emprego de culturas únicas de microrganismos em suspensão em um líquido, a uma temperatura constante, verificou que a concentração do substrato orgânico serve como limitante do crescimento da população bacteriana. As equações diferenciais 18 e 19 descrevem, respectivamente, as variações do substrato em função do metabolismo microbiano e o crescimento da população bacteriana.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y} B \left[\frac{S}{K_S + S} \right] \quad (18)$$

$$\frac{dB}{dt} = \mu_m B \left[\frac{S}{K_S + S} \right] \quad (19)$$

Na formulação de Monod (1949), a taxa de transformação cresce com a concentração do substrato, S. Contudo, esse crescimento se dá até um valor máximo dado por $(\mu_m/Y)B$, descrevendo um comportamento assintótico, como pode ser observado na Figura 13. Desse modo, a taxa máxima possível de transformação depende da concentração de biomassa e da taxa máxima de utilização por unidade de biomassa. O comportamento assintótico da taxa máxima é controlado pelos valores de S e K_S , constante de meia saturação, que corresponde à concentração do substrato em que a taxa de transformação é metade do valor máximo.

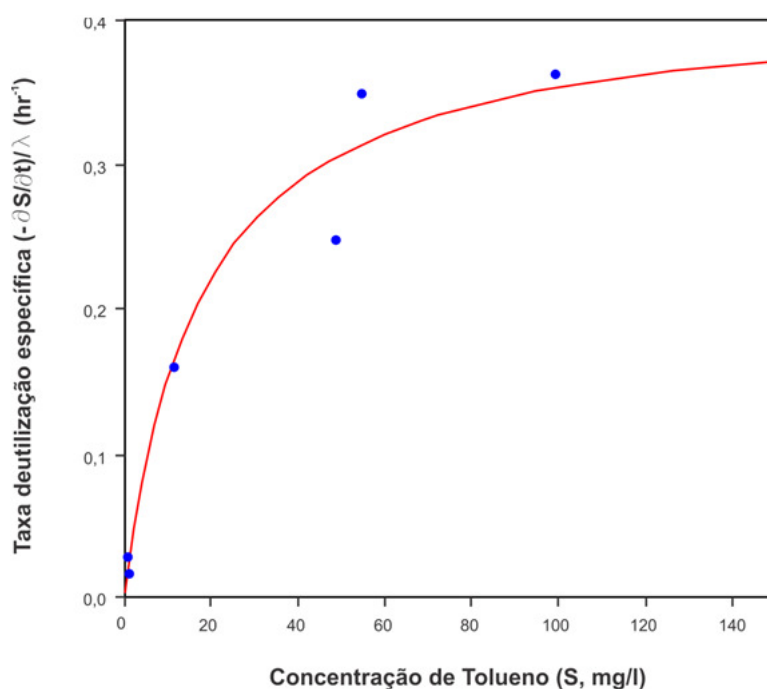


Figura 13 – Dados experimentais e ajuste do modelo de Monod (1949) para identificação da taxa de biodegradação do tolueno. A taxa de utilização específica é dependente da concentração do substrato e cresce assintoticamente. A equação se ajusta com $k = 0,413$ horas.

Embora o modelo cinético de Monod seja mais realístico, Alvarez e Illman (2006) afirmam que as premissas da cinética de primeira ordem são simplificações apropriadas para descrever a biodegradação em aquíferos. Alvarez et al. (1991) verificaram que o decréscimo de concentração do substrato para níveis abaixo do coeficiente de meia saturação do modelo cinético de Monod torna a cinética de primeira ordem válida. Como demonstrado experimentalmente por Simoni et al. (2001), o limite na transferência de massa do LNAPL para água não supre as concentrações de

substrato na água a mesma velocidade da biodegradação, e as concentrações estão sempre muito abaixo dos valores da constante de meia saturação do modelo cinético de Monod. Desse modo, Simoni et al. (2001) concluíram que a limitação na transferência de massa torna a aplicação do modelo cinético de Monod não aplicável para este tipo de cenário, e o decaimento de primeira ordem é válido para um largos intervalos de concentração.

Tendo em vista que a cinética de biodegradação depende das taxas metabólicas das bactérias, fatores que intensificam o metabolismo bacteriano promovem uma elevação na cinética de biodegradação. Dentre os fatores que controlam o metabolismo bacteriano, a temperatura deve ser destacada. Alvarez & Illman (2006) afirmam que as taxas de atividade enzimática e taxas de biodegradação são maiores em temperaturas mais elevadas, existindo intervalos de valores ótimos para cada espécie de bactéria. A taxa de degradação pode ser incrementada entre 150% e 300% devido a um aumento de temperatura de 10 °C (CORSEUIL & WEBER, 1994; BRADLEY & CHAPELLE, 1995; YADAV ET AL., 2012). Zeman et al. (2014), por meio de ensaios em microcosmos, verificaram que as taxas de biodegradação são mais intensas entre 22 °C e 30 °C e menores entre 4 °C e 9 °C e entre 30 °C e 40 °C, indicando a existência de faixas de temperatura favoráveis. Apesar da biodegradação ser mais efetiva em temperaturas mais elevadas, baixas temperaturas não são restritivas para a ocorrência de biodegradação; o trabalho de Bradley e Chapelle (1995) demonstra que a biodegradação de hidrocarbonetos pode ser eficiente em regiões geladas, enquanto Rike et al. (2003) demonstra que este processo pode ocorrer a temperaturas abaixo de 0 °C.

É importante ressaltar que estudos de campo envolvendo biodegradação de compostos BTEX se desenvolveu em condições temperadas, com temperaturas mais amenas que as registradas na área de estudo. Trabalhos dessa natureza em climas tropicais, são escassos, e acredita-se que as cinéticas de biodegradação nesse tipo de clima sejam elevadas, uma vez que as temperaturas registradas na água subterrânea, na maior parte do ano, favorecerem o metabolismo bacteriano.

2.4. Modificações Físicas e Geoquímicas no Aquífero em Decorrência da Biodegradação de Hidrocarbonetos

Como mencionado anteriormente e ilustrado na Figura 8, parte da energia produzida pelas reações catabólicas durante a biodegradação de hidrocarbonetos é transformada em calor, que pode promover alterações na temperatura do aquífero. O trabalho de Sweeney e Ririe (2014) relacionou a ocorrência de LNAPL no meio poroso com elevações de 1 °C a 3 °C na temperatura da água em relação às áreas isentas de contaminação. Esse incremento de temperatura é decorrente da liberação de calor durante o processo de biodegradação aeróbica, uma vez que essa reação libera 48 KJ de energia para cada grama de hidrocarboneto biodegradado.

A biodegradação de hidrocarbonetos é uma reação de oxi-redução que ocorre com a redução de espécies químicas presentes no aquífero, pela oxidação de componentes fortemente reduzidos como hidrocarbonetos, gerando um ambiente redutor, como demonstrado por Baedecker et al. (1993). Segundo Christensen et al. (2001), a presença de hidrocarbonetos no meio poroso é responsável pela existência de um gradiente bem característico de potencial redox paralelo e transversal à direção de fluxo. As alterações nas condições redox do aquífero propiciam a liberação de metais anteriormente adsorvidos nos óxidos de ferro, como o arsênio, conforme demonstrado por Brown et al. (2010) e Cozzarelli e al. (2015). Cozzarelli et al. (2015) verificaram que dentro da área contaminada por hidrocarbonetos a concentração de arsênio alcança 230 µg/L, ao passo que em áreas isentas de contaminação a concentração é inferior a 5 µg/L.

As reações de biodegradação de hidrocarbonetos são responsáveis pela produção de espécies químicas orgânicas e inorgânicas, tais como CO₂, CH₄, H₂O. A produção de espécies químicas inorgânicas é denominada mineralização (ALVAREZ E ILLMAN, 1995). Edwards et al. (1992) demonstraram, utilizando culturas laboratoriais em ambientes sulfato-redutoras, que apenas 10% do carbono orgânico é convertido em material celular das bactérias, enquanto 90% é mineralizado na forma de CO₂.

Os produtos da mineralização de hidrocarbonetos e o metabolismo bacteriano podem ser responsáveis por modificações profundas na composição da água subterrânea, nos parâmetros físico-químicos e na composição mineralógica do aquífero. Essas transformações são demonstradas em diversos trabalhos, como Postma e Jakobsen (1996), Essaid et al. (1999), Prommer et al. (1999), Tuccillo et al. (1999), Schreiber et al. (2004), Vencelides et al. (2007), Colombiani et al. (2009), dentre outros.

As alterações geoquímicas observadas no aquífero dependem da composição original da água e dos minerais que compõem a fase sólida do aquífero, bem como das reações de biodegradação atuantes e da intensidade das mesmas. Essas transformações, como exposto por Wiedemeier et al. (1999), podem subsidiar a comprovação da eficiência da biodegradação para remoção de massa de hidrocarbonetos do aquífero e a determinação das rotas metabólicas responsáveis pela biodegradação de compostos BTEX. Conhecendo-se as reações presentes, a eficiência da atenuação natural monitorada pode ser avaliada a partir da disponibilidade de aceptores de elétrons, bem como das espécies químicas oriundas dessas reações.

Investigações a respeito da composição mineralógica do aquífero podem apontar a ocorrência de biodegradação, tendo em vista que as concentrações das espécies químicas oriundas da biodegradação podem fazer com que o índice de saturação de alguns minerais específicos seja atingido, propiciando sua precipitação. Postma e Jakobsen (1996), Prommer et al. (1999) e Barry et al. (2002) verificaram que a redução de Fe(III) conjugada com a redução de sulfato pode propiciar a formação de pirita (FeS_2) autigênica no aquífero. Tuccillo et al. (1999) verificaram a precipitação de calcita ferrosa ($\text{Fe}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CO}_3$), ao passo que Vencelides et al. (2007) demonstraram que a presença de anquerita ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) e kutnohorita ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$) em aquífero carbonático são provenientes da biodegradação via redução de Fe(III). Baedecker et al. (1993), Barry et al. (2002), Zachara et al. (2004) e Driese et al. (2010) verificaram que a precipitação da siderita (FeCO_3) é um dos efeitos da biodegradação mediante redução de Fe(III).

Outro mineral diagnóstico de biodegradação de hidrocarbonetos via redução de Fe(III) é a magnetita. Diversos autores, dentre os quais Lovley e Lonergan (1990), Lovley e Anderson (2000), Rijal et al. (2010), Rijal et al. (2012), Mewafy et al. (2013), Klueglein et al. (2013) e Atekawa et al. (2014), verificaram, pela análise de amostras de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos, a presença de magnetita em quantidades elevadas. Ressalta-se que os trabalhos de Rijal et al. (2010), Rijal et al. (2012), Mewafy et al. (2013), Klueglein et al. (2013) e Atekawa et al. (2014) mostraram que a produção da magnetita promove mudanças muito significativas na susceptibilidade magnética do sedimento, na porção contaminada aquífero, em resposta às propriedades magnéticas da magnetita.

Do mesmo modo que pode propiciar a formação de minerais autigênicos, a biodegradação pode induzir à solubilização de minerais presentes no aquífero. Hiebert e Bennett (1992), realizando ensaios de microcosmos em campo com uma pluma redutora, verificaram que a taxa de dissolução de quartzo e minerais de aluminossilicatos foi muito acelerada nas águas contaminadas em contato com hidrocarbonetos, provavelmente devido à presença de bactérias na superfície dos grãos e concentrações elevadas de ácidos orgânicos produzidos pelas bactérias durante a metabolização de hidrocarbonetos. Trabalhos anteriores conduzidos por Bennett e Siegel (1987), Bennett (1991) e Bennett et al. (1993) já haviam observado que a concentrações de SiO₂ eram uma ordem de magnitude maior do que a concentração esperada em equilíbrio com o quartzo. Esse fato sugere que os complexos de ácido-SiO₂ na zona redutora incrementaram a dissolução de quartzo e minerais de silicatos; a análise via microscopia eletrônica de varredura das superfícies dos grãos de areia desta zona mostrou corrosão de grãos de quartzo e feldspato, fato não observado nas zonas aeróbicas e não contaminadas adjacentes.

Diversos ensaios laboratoriais em microcosmos e avaliações conduzidas em campo demonstraram que a biodegradação de compostos BTEX é responsável pela produção de CO_{2(aq)} e incremento de carbono inorgânico dissolvido (DIC) na água subterrânea. Assim, a quantidade de CO₂ dissolvido na água subterrânea é sempre avaliada como evidência de

biodegradação. Contudo, deve-se ter cautela, pois, como descrito por Appelo & Postma (2004), Clark & Fritz (1997) e Masperson (2009), Lee et al. 1997), a pressão parcial desse gás no solo e na água subterrânea pode apresentar magnitudes de 1 a 2 ordens de grandeza em relação à atmosfera, o que equivale, respectivamente, a valores de $p\text{CO}_2$ de $10^{-2,5}$ atm e $10^{-1,5}$ atm. Em virtude do equilíbrio de aquíferos rasos e não confinados com elevados valores de $p\text{CO}_2$ da zona não saturada, podem existir elevadas concentrações de CO_2 dissolvido na água subterrânea. Nesse caso, o CO_2 produzido pela biodegradação de hidrocarbonetos se sobrepõe às quantidades naturalmente presentes deste gás no aquífero.

É necessário acrescentar que produtos oriundos da biodegradação, tais como Fe^{2+} , H_2S e CH_4 , perdem massa ao longo do fluxo em consequência da oxidação dessas espécies em virtude da oxigenação do aquífero. As reações de oxidação dos produtos de biodegradação são denominadas reações secundárias, e os trabalhos de Hunter et al. (1998) e Mayer et al. (2002) destacam que podem desempenhar um importante controle na evolução das condições redox e composição da água subterrânea em aquíferos contaminados. Tuccillo et al. (1999) mostram que na porção com presença de óleo no interstício poroso do aquífero estudado a concentração de Fe(III) é cerca de 30% menor que o *background* local. Complementarmente, verificaram ainda um incremento de 70% na quantidade de hidróxidos de ferro na transição da zona redutora para a zona oxidante, indicando ocorrência de reoxidação e consequente reprecipitação do ferro mobilizado da área-fonte. Adicionalmente, Tuccillo et al. (1999) verificaram que a concentração de Fe(II) nos sedimentos da área contaminada é quatro vezes maior que as quantidades naturalmente observadas, indicando a adsorção dessa espécie química aos sedimentos. Com base no balanço de massa, Ng et al. (2014) afirmam que 99,9%, de Fe(II) produzido na biodegradação é adsorvido nos sedimentos, e a queda nas concentrações não decorre da reoxidação dessa espécie química.

De maneira similar ao Fe(II) , verifica-se que o metano dissolvido na água também perde massa à jusante da área-fonte. Amos et al. (2011) afirmam que o metano é oxidado na porção superior da zona saturada, onde existe ar atmosférico trapeado. Na porção anaeróbica da pluma, os autores sugerem

que o metano é oxidado a partir da redução de Fe(III), com base no balanço de elétrons e carbono. Contudo, Amos e Mayer (2006), utilizando-se de modelos de transporte reativo, afirmam que a maior parte do metano produzido pela biodegradação (>70%) é perdida por degaseificação.

2.5. Modelos de transporte reativo como ferramenta para simular as reações de biodegradação

Os modelos numéricos de transporte reativo podem ser ferramentas fundamentais para entendimento das reações de biodegradação atuantes e seus efeitos na evolução geoquímica de aquíferos contaminados. Embora duas ou mais rotas metabólicas de biodegradação ocorram simultaneamente, como mencionado por Schreiber et al. (2004), uma das limitações dos modelos de transporte reativos disponíveis é a dificuldade de simular a utilização de múltiplos aceptores de elétrons. Apenas um número restrito de códigos podem conduzir simulações de múltiplos TEAPs (*Terminal Electron Acceptors Processes*). Dentre os algoritmos empregados para simular mais de uma reação simultaneamente, destacam-se Essaid et al. (1995), Waddill e Widdowson (1998), Lu et al. (1999), Mayer et al (2002), que empregaram um artifício para permitir a ocorrência simultânea de mais de uma reação de biodegradação, a partir da utilização de uma função de inibição empregando o modelo cinético de Monod. Entretanto, como citado por Schreiber et al. (2004), nenhum teste foi conduzido para avaliar se as funções de inibição são fisicamente válidas ou se são apenas artifícios matemáticos. As simulações numéricas de transporte reativo aqui apresentadas contemplam a biodegradação simultânea via redução de Fe(III) e metanogênese, bem como a influência de valores elevados de pCO₂ e reações secundárias, permitindo simulações mais representativas, que permitirão balanços de massa mais realistas.

2.5. Efeitos da Flutuação do Nível d'Água na Dissolução e Biodegradação de Hidrocarbonetos

O monitoramento do nível d'água empreendido na área de estudo mostrou a ocorrência de fortes flutuações, sendo assim necessário investigar os efeitos desse fenômeno na dissolução e biodegradação dos compostos de interesse. Evidências apontadas por diversos trabalhos laboratoriais, simulações numéricas e observações de campo têm demonstrado que a flutuação do nível d'água pode impor variações na taxa de dissolução de constituintes do LNAPL e, conseqüentemente, incremento de massa e concentração de hidrocarbonetos solúveis. Contudo, ao mesmo tempo em que as evidências levantadas apontam para uma elevação nas taxas de dissolução do LNAPL, é também observável um incremento nas taxas de biodegradação atuantes.

O trabalho de Reddi et al. (1998) demonstrou que a ascensão do nível d'água promove um aumento na solubilização de compostos BTEX. Esses autores propuseram, por meio de simulações numéricas, que a flutuação do nível d'água incrementaria a dissolução de LNAPL, uma vez que o movimento ascendente da água incorporaria gotículas de LNAPL residual inicialmente na zona não saturada, e passariam a contribuir com a liberação de massa para a água. A Figura 14 compara as massas perdidas de BTEX por solubilização em dois cenários distintos, o primeiro com o nível d'água estático e o segundo com flutuação do nível d'água. É importante notar que o tempo de duração do ciclo de flutuação do nível d'água (T) é também importante neste processo, pois para a simulação com ciclo de flutuação do nível d'água de 180 dias ocorreu uma perda de massa superior ao do ciclo de flutuação de 360 dias. Essa diferença indica que, quanto maior a frequência da oscilação do nível d'água, maior será a taxa de solubilização do LNAPL, uma vez que a água atingirá a porção com LNAPL residual um número maior de vezes.

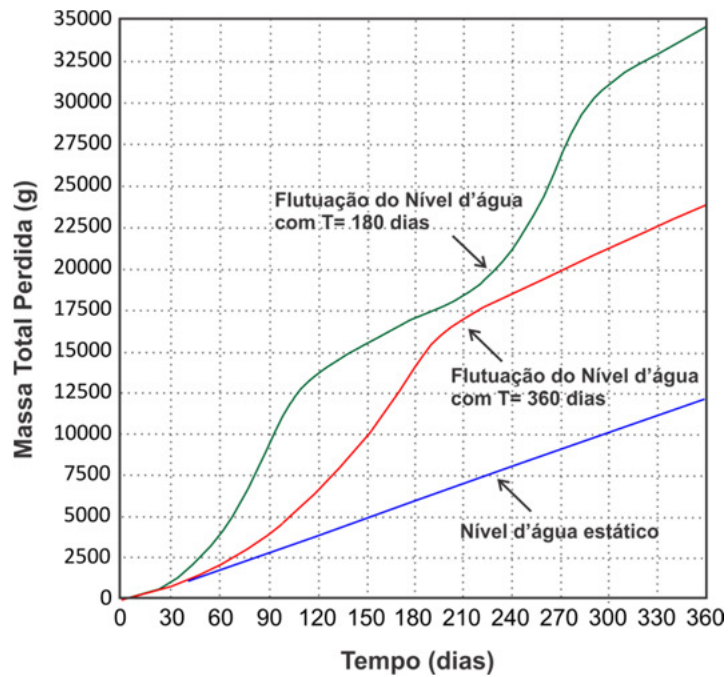


Figura 14 – Perda de massa de BTEX ao longo do tempo para dois cenários distintos: nível d'água estático e flutuação do nível d'água (REDDI ET AL., 1998).

O trabalho de Dobson et al. (2007) apresenta os resultados de experimentos com modelos físicos, tendo por intuito avaliar a importância da flutuação do nível d'água na dissolução do LNAPL trapeado. Esses experimentos consistiram em reproduzir dois modelos físicos bidimensionais que representavam aquíferos com características similares, nos quais foi acrescentado LNAPL em condição de nível d'água estático. Após a injeção do LNAPL, o primeiro modelo (Aquífero Modelo 1) permaneceu com o nível d'água estático, ao passo que o segundo modelo (Aquífero Modelo 2) foi submetido a flutuações do nível d'água. As concentrações dos compostos solúveis presentes no LNAPL dos efluentes coletados nas saídas dos modelos físicos são apresentadas na Figura 15.

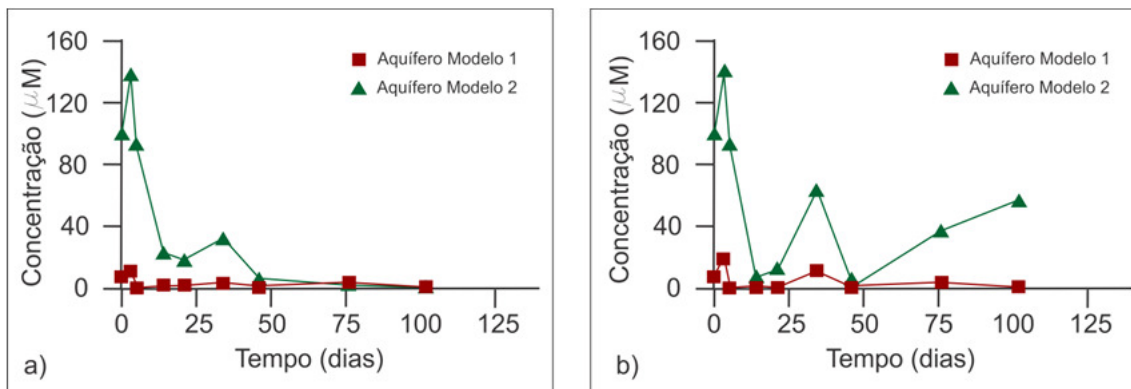


Figura 15 – Concentração do efluente dos compostos: a) Tolueno, b) Etilbenzeno. O Aquífero Modelo 1 corresponde ao cenário em que o nível d'água é estático, e o Aquífero Modelo 2 corresponde ao cenário em que ocorre flutuação do nível d'água (DOBSON ET AL., 2007).

Com base nesses resultados, Dobson et al. (2007) concluíram que a flutuação do nível d'água incrementa de 10 a 20 vezes a concentração de BTEX em comparação com uma condição de nível d'água estático. Esse incremento de dissolução decorre do fenômeno descrito por Reddi et al. (1998), em que a ascensão do nível d'água promove o trapeamento de LNAPL na zona saturada, ascensão esta responsável pelo incremento do intervalo vertical da área-fonte e do volume de água em contato com o LNAPL. Complementarmente, Dobson et al. (2007) afirmam que a ascensão do nível d'água promove um aumento na área interfacial água/LNAPL, em razão do LNAPL se distribuir como gotas descontínuas, resultando em uma transferência de massa mais efetiva de etilbenzeno do LNAPL para a água.

Os trabalhos de Davis et al. (1993), Kehew e Lynch (2011) e Zhou et al. (2015) apresentam evidências, em condições de campo, que permitem validar os resultados descritos por Dobson et al. (2007) e Reddi et al. (1998). Aqueles autores verificaram que as concentrações de hidrocarbonetos solúveis na água se correlacionavam com a flutuação natural do nível d'água.

Davis et al. (1993) verificaram que a massa de BTEX solubilizada na água crescia com a ascensão do nível d'água em alguns poços de monitoramento da área estudada, próximo de Perth (Austrália). Esses autores atribuíram esses resultados ao fato de a ascensão do nível d'água promover a saturação de LNAPL residual, anteriormente na zona não saturada,

descrevendo em campo uma condição similar aos descritos por Reddi et al. (1998) e Dobson et al. (2007).

O trabalho de Kehew e Lynch (2011) apresenta dados de 17 anos de monitoramento para avaliar a influência da flutuação do nível d'água nas concentrações de compostos BTEX. Esses autores observaram que as concentrações de BTEX na água subterrânea aumentam simultaneamente à ascensão do nível d'água na região compreendida pela área-fonte, como exposto na Figura 16. Esse comportamento se deve ao fato de a ascensão do nível d'água trapear uma parcela do LNAPL residual na zona não saturada, que passa então a liberar massa de BTEX para a água, incrementando a concentração desses compostos na água subterrânea.

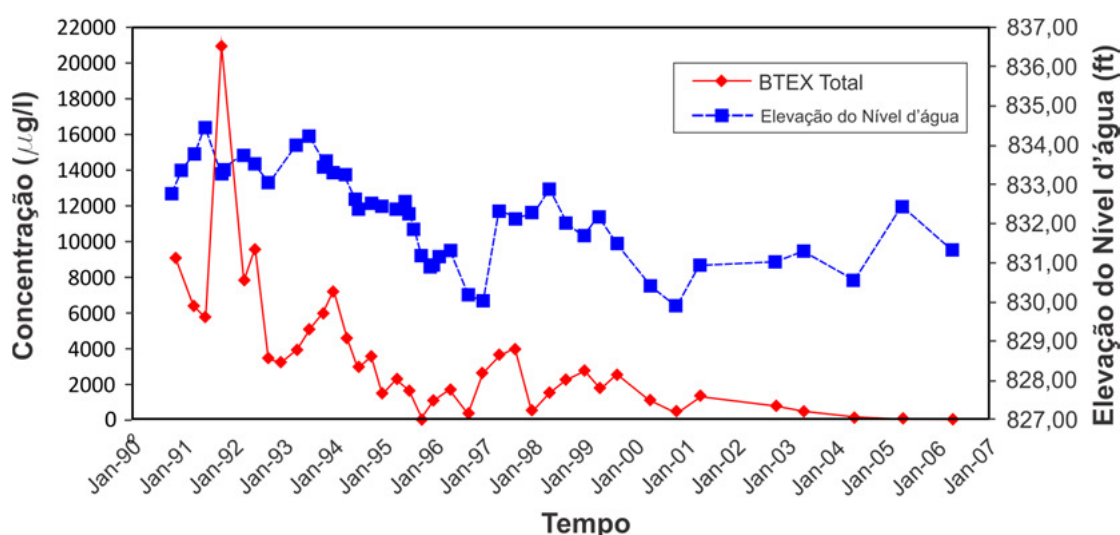


Figura 16 – Variação nas concentrações de BTEX e mudanças do nível d'água entre janeiro de 1997 e janeiro de 2007. As concentrações de BTEX variam em fase com os valores do nível d'água registrado na área-fonte até 2004, a partir de quando as concentrações de BTEX declinaram (KEHEW E LYNCH, 2011).

Zhou et al. (2015) observaram que a concentração de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) dissolvido na água subterrânea aumentava durante os períodos de ascensão do nível d'água em períodos chuvosos. Análises de concentração de TPH no solo em diferentes profundidades indicaram que as maiores concentrações estavam situadas na porção superior da zona saturada

ou na zona não saturada. Com base nessas observações, os autores chegaram às mesmas conclusões de Kehew e Lynch (2011) e Davis et al. (1993). Segundo todos os autores citados, a ascensão do nível d'água faz com que a porção do LNAPL residual inicialmente na zona não saturada fique abaixo do nível d'água, promovendo a solubilização do LNAPL, o que implica em incremento de massa ou concentração de hidrocarbonetos solúveis na água. A existência de LNAPL residual na zona não saturada é decorrente da flutuação do nível d'água, que promove uma redistribuição do LNAPL ao longo da zona de varredura, como descrito anteriormente.

Ao mesmo tempo em que a taxa de dissolução do LNAPL aumenta com a flutuação do nível d'água, a biodegradação de substâncias orgânicas presentes na água é também incrementada. Rainwater et al. (1998) verificaram, em ensaios de coluna, que a flutuação do nível d'água estimulou a biodegradação aeróbica em períodos de ascensão da água, verificando que restaram 15% menos de óleo diesel residual após nove semanas de ensaio em comparação com uma coluna com nível d'água estático. Do mesmo modo, Rezanezhad et al. (2014), Lee et al. (2001), Zhang et al. (2014), Sinke et al. (1998), Rainwater et al. (1998) e Dobson et al. (2007) demonstraram experimentalmente que as taxas de biodegradação são mais intensas durante a ascensão do nível d'água, em resposta à aeração do aquífero.

Embora a aeração da aquífero também se proceda pelo influxo de água com elevado grau de oxigênio dissolvido oriundo da recarga, é possível apontar o trapeamento de ar no meio poroso como mecanismo mais eficiente para oxigenação do aquífero. O trapeamento de ar ocorre durante a ascensão do nível d'água, que corresponde ao período de embebição, em que a água invade os poros não saturados, deslocando o ar desses poros. A parcela de ar que não é removida pela água permanece no meio poroso como fase residual, na forma de bolhas isoladas, analogamente ao que acontece com o LNAPL. O fenômeno de trapeamento do ar no meio poroso durante a ascensão do nível d'água é comprovado por diversos autores, tais como Sinke et al. (1998), Williams e Oostrom (2000), Haberer et al. (2015), McLeod et al. (2015), Klump et al. (2008), Dobson et al. (2007), Marinas et al. (2013), Fry et al. (1997). A Figura 17 ilustra os resultados do experimento conduzido por McLeod et al.

(2015), em que o fluxo induzido em um modelo físico de aquífero impôs flutuações ao nível d'água. As flutuações resultaram em forte saturação de ar na zona saturada, com valores superiores a 7% do volume de poros.

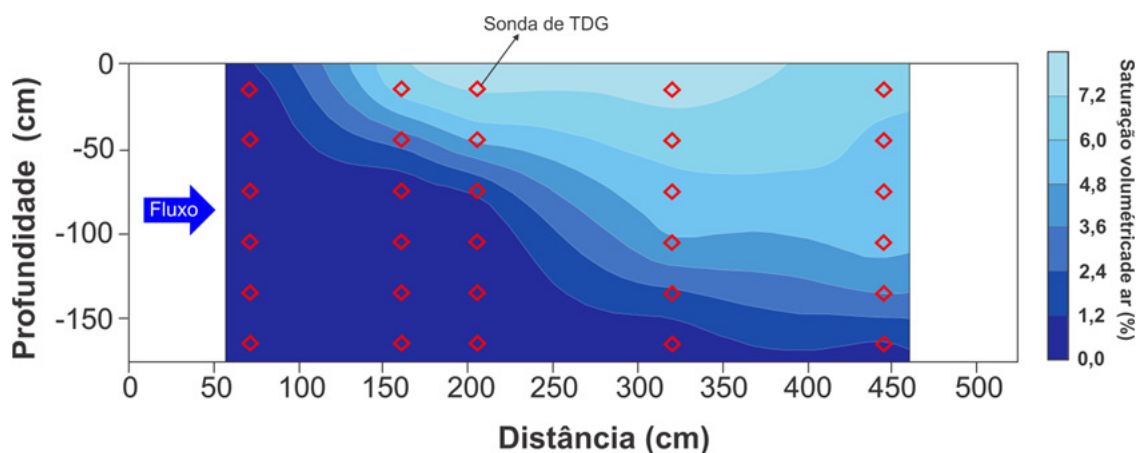


Figura 17 – Seção com a distribuição da saturação volumétrica de ar em um modelo físico bidimensional de um aquífero sujeito à flutuação do nível d'água. Notar que a saturação de ar é elevada na porção superior da zona saturada e decresce progressivamente em profundidade. Os losangos em vermelho correspondem à localização das sondas de pressão de gás (TDG). (MCLEOAD ET AL., 2015).

As bolhas de ar trapeadas na zona saturada liberam oxigênio para o aquífero por solubilização, uma vez que a água encontra-se insaturada neste gás comparativamente à pressão do gás trapeado. Segundo Holocher et al. (2003), a pressão do gás trapeado, que ocorre sob elevadas pressões de água, induz a uma taxa de dissolução mais rápida. Como resultado dessa dissolução, a água pode se tornar supersaturada em oxigênio em relação ao equilíbrio atmosférico, como descrito por McLeod et al. (2015). A presença do ar trapeado pode afetar as condições biogeoquímicas do aquífero e transporte de contaminantes pelo fornecimento de oxigênio dissolvido, como apontado por Williams e Ostrom (2000), Holocher et al. (2003), Amos et al. (2011) e Haberer et al. (2012).

McLeod et al. (2015) demonstraram que o ar trapeado no meio poroso pode permanecer por anos liberando oxigênio para o aquífero. Dessa forma, é esperado que na porção superior do aquífero, sujeita a flutuações do nível d'água, a biodegradação aeróbica seja atuante, em virtude do contínuo fornecimento de oxigênio para a água.

3. MÉTODOS EMPREGADOS

Com vistas a atingir os objetivos deste trabalho, foram empregadas técnicas de campo, ensaios laboratoriais, bem como utilizados modelos matemáticos de fluxo em regime transiente de transporte de solutos e transporte reativo. A Figura 18 ilustra simplificada a sequência de etapas adotadas para o desenvolvimento deste trabalho.

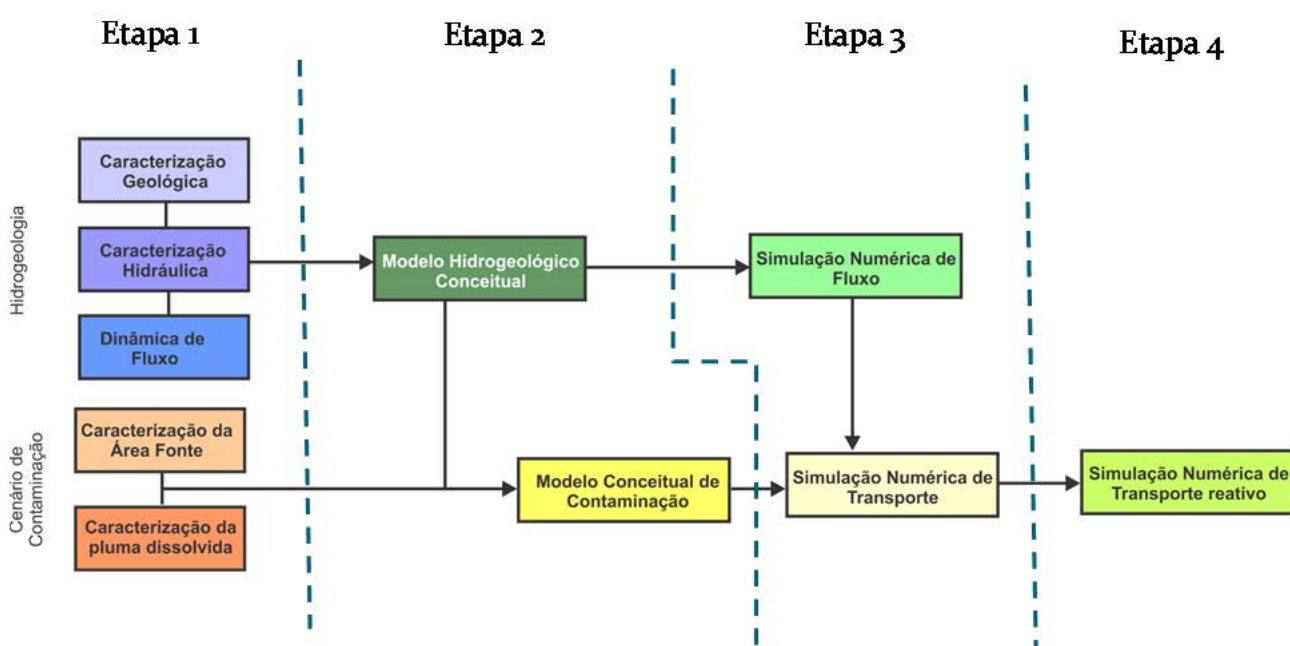


Figura 18 – Representação esquemática das etapas que contemplam a metodologia de trabalho desta pesquisa.

3.1. Caracterização Geológica

A caracterização geológica regional e local da área de pesquisa e adjacências baseou-se na consulta a artigos e teses e dissertações disponíveis em bancos de dados da UNESP, USP e UNICAMP, particularmente Fernandes (1997) e Melo (1995), bem como a relatórios técnicos de circulação restrita.

Com vistas a aprimorar o entendimento do contexto geológico em que se insere a área de estudo, foram empreendidas visitas a diversos afloramentos

situados nas proximidades da área de estudo, para descrições das litofácies ali presentes.

3.1.1 Informações provenientes de sondagens contínuas

A compilação de informações oriundas de diferentes etapas de investigação ambiental na área de interesse e regiões contíguas possibilitou reconhecer as litologias em subsuperfície, sua distribuição espacial e proporção relativa.

Previamente às perfurações com roto-pneumáticas *Hollow Stem Auger*, foram realizadas amostragens contínuas com a sonda a percussão Geoprobe. Para tanto, um amostrador é cravado no solo, enquanto amostras contínuas de solo/rocha são inseridas em *liners* no interior do amostrador. A recuperação das amostras permitiu a identificação dos litotipos que compõem o aquífero e a tomada de decisão quanto ao posicionamento do filtro e outras características de natureza construtiva.

3.1.2 Levantamento das informações de Standard Penetration Test

A partir de informações de Standard Penetration Test (SPT), existentes na área de estudo, foi possível obter informações referentes a porções mais profundas do aquífero em comparação àquelas obtidas em poços de monitoramento.

Após a compilação dessas informações procedeu-se à associação das descrições litológicas das SPTs com os litotipos identificados em sondagens com geoprobe e trado manual, bem como aos identificados nos afloramentos descritos nas proximidades da área de estudo.

As informações oriundas da compilação e análise das sondagens tipo SPT na área de estudo (Figura 19) permitiram complementar aquelas obtidas

em investigações ambientais executadas com geoprobe. As SPTs se distribuem por toda área de estudo e circunvizinhanças, em área mais ampla e em maiores profundidades que a investigação ambiental (onde foram implantados os sistemas de remediação), de forma que permitiram ampliar o fulcro da investigação.

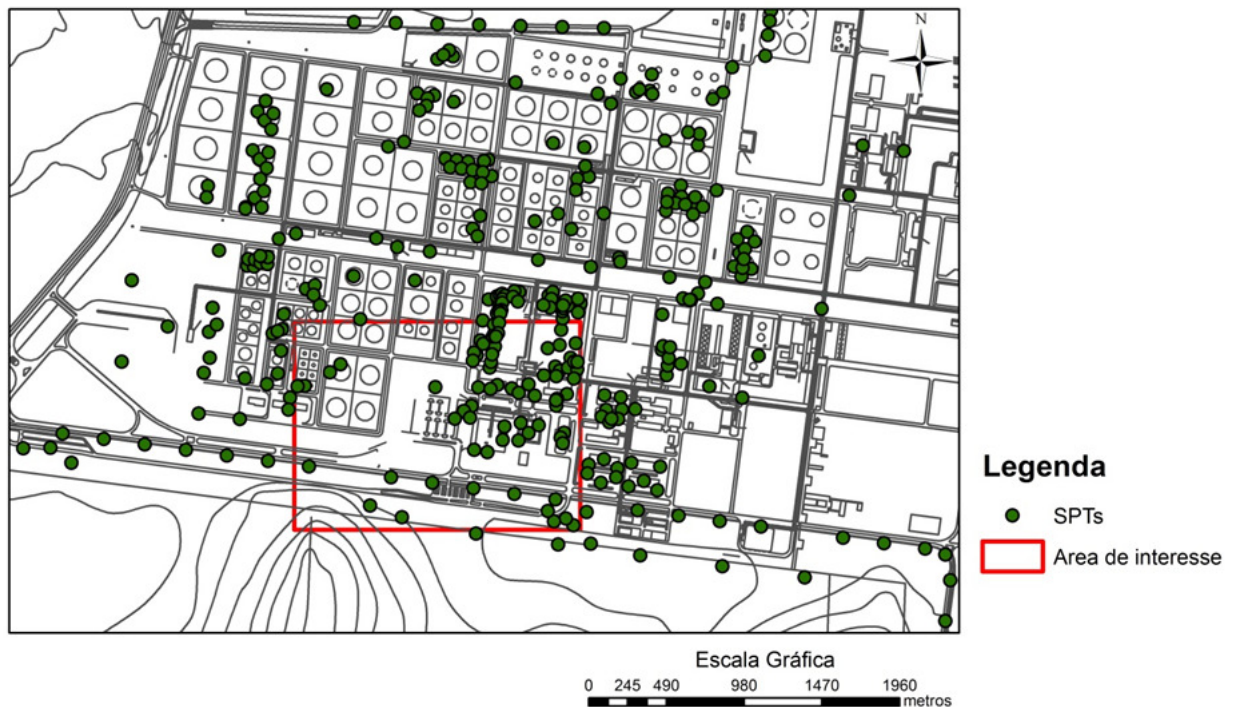


Figura 19 – Distribuição das SPTs utilizadas na caracterização geológica de subsuperfície.

3.1.3 Descrição de afloramentos

Embora as sondagens tenham permitido identificar as litologias presentes na área de estudo, estas não possibilitavam a elaboração de um modelo geológico conceitual consistente, em razão da ausência de algumas informações essenciais. Para contornar esta deficiência, foram descritos alguns afloramentos nas proximidades da área de estudo, inserida no mesmo contexto geológico do aquífero estudado. Tal procedimento possibilitou a elaboração de um modelo geológico para a área de estudo.

3.2. Monitoramento do Nível D'Água e Espessura de Fase Livre nos Poços de Monitoramento

A instalação dos poços de monitoramento empregados no presente trabalho seguiu a norma NBR 13.895, indicada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas. A maior parte das perfurações dos poços foi realizada com equipamentos do tipo *Hollow Stem Auger*, constituído por uma sonda rotativa, montada em um caminhão, que utiliza trados helicoidais ocos. O diâmetro de perfuração por este método variou de 19,05 cm a 25,4 cm.

Os poços de monitoramento instalados prestaram-se ao acompanhamento periódico da flutuação dos níveis d'água, devida à alternância cíclica de períodos com precipitação elevada e períodos de estiagem, bem como à influência exercida pela operação dos poços de bombeamento próximos. Desse modo, após a instalação dos poços iniciou-se o monitoramento periódico do nível d'água para determinar a variação temporal da superfície potenciométrica. Para mensurar a cota altimétrica do nível d'água e a espessura de fase livre nos poços de monitoramento foi utilizado um medidor de nível multifásico. Uma vez que a cota altimétrica da boca do poço é conhecida, a subtração da profundidade fornece o valor da cota altimétrica da superfície potenciométrica no interior do poço.

3.3. Caracterização Hidráulica

Em uma investigação ambiental, a determinação dos valores de condutividade hidráulica é essencial, pois fornece uma estimativa da velocidade de migração de possíveis plumas de contaminação e dimensionamento dos sistemas de remediação. Tendo como objeto de estudo a porção saturada do substrato geológico na área-alvo, optou-se pela determinação da condutividade hidráulica por meio de ensaios de *slug*. Os ensaios de *slug* são utilizados em estudos hidrogeológicos para determinação

da condutividade hidráulica de porções pontuais do aquífero. São operacionalmente simples, com a vantagem, em relação aos testes de bombeamento, de não extraírem água contaminada, não estimularem a migração de plumas de contaminação e não demandarem longos períodos de teste. O ensaio consiste em introduzir ou retirar um sólido (*slug*) dentro do poço, de forma que o nível d'água seja elevado ou rebaixado instantaneamente. Esse volume deslocado equivale à adição ou à retirada de água do aquífero e é igual ao volume do *slug*. Medindo-se a subida/descida do NA, com o tempo obtêm-se valores que, juntamente com as características geométricas do poço e utilizando-se o método de análise adequado, fornecem o valor de condutividade hidráulica nas imediações do poço de monitoramento ensaiado. Este volume deslocado equivale à adição ou à retirada instantânea de água do aquífero, como descrito no trabalho de Butler (1998) e Pede (2004). O método utilizado no presente estudo para interpretar os dados de testes de *slug* foi o de Hvorslev (1951):

$$K = \frac{r^2 \ln(L_e / R)}{2L_e T_o}$$

(20)

A identificação das diferentes litologias durante o processo de perfuração dos poços de monitoramento permitiu a instalação de filtros em intervalos específicos. Desse modo, foi possível a determinação da condutividade hidráulica de cada uma das litologias identificadas.

Teramoto et al. (2010) propôs uma equação que permite estimar os valores de condutividade hidráulica a partir da curva granulométrica de amostras do aquífero. Com base nesse modelo foi possível estimar os valores de condutividade hidráulica em pontos onde foram efetuadas sondagens e havia disponibilidade de análises granulométricas dos sedimentos, mas não existiam poços de monitoramento, o que impedia a execução dos ensaios de *slug*. O modelo proposto por Teramoto et al. (2010) encontra-se expresso na Equação 21.

$$\ln(K(m/s)) = 0,9422 \ln(d_{60}) - 3,7011 fcp - 8,4197 \quad (21)$$

3.4. Delimitação da Área Fonte

Tendo em vista que as taxas de transferência de massa dos compostos monoaromáticos do LNAPL residual para a água é o mecanismo operante para a manutenção da pluma dissolvida de BTEX, são necessárias a caracterização e a identificação da abrangência da área-fonte, que corresponde à porção com querosene de aviação residual no meio poroso. O modelo conceitual do comportamento do LNAPL na área-fonte, frente à oscilação do nível d'água na área de estudo, foi previamente estabelecido por Pede (2009). De posse desse modelo conceitual, foram estabelecidas relações com o comportamento da pluma de BTEX.

Para distinguir e delimitar os limites da área-fonte, que representa a porção com LNAPL trapeado no meio poroso da pluma dissolvida, foram utilizados dois critérios distintos:

- a) O primeiro critério adotado foi identificar os poços que registraram a presença de fase livre em algum momento durante o monitoramento empreendido. Como demonstrado por Pede (2009), as flutuações sazonais do nível d'água podem promover o fenômeno de trapeamento e destrapeamento do hidrocarboneto no meio poroso. Como consequência, em períodos de ascensão do nível d'água o LNAPL a água promove o trapeamento do LNAPL no poro que torna-se imóvel e incapaz de migrar para o poço de monitoramento, fazendo com que ocorra o desaparecimento ou redução da espessura de fase livre no poço de monitoramento. Por outro lado, a queda do nível d'água promove o destrapeamento do LNAPL no poro, o que dá mobilidade a esses compostos e torna-os capazes de migrar para o poço de monitoramento, resultando no aparecimento ou incremento das espessuras de fase livre nesses poços.
- b) O segundo critério foi considerar como integrantes da área-fonte aqueles pontos em que foi registrada a presença de LNAPL trapeado nos *liners*, na

porção correspondente à zona saturada, durante a execução das sondagens com amostragem contínua

Vale destacar que os limites da área-fonte aqui determinados não são definitivos e mudaram diversas vezes durante o desenvolvimento do presente trabalho e que, possivelmente, passará por novas alterações com o afluxo de informações adicionais. A abrangência da área-fonte poderá ser definida apenas em investigações conduzidas com maior grau de detalhamento e destinadas a este fim.

Uma das técnicas que permite avaliar precisamente a existência de LNAPL no meio poroso é o LIF (*Laser Induced Fluorescence*). Acoplado ao geoprobe, uma sonda emite laser para promover a excitação de moléculas orgânicas em diferentes intervalos de profundidade, à medida que a sonda é cravada por percussão no solo. Uma vez excitadas, as moléculas de hidrocarbonetos poliaromáticos tornam-se fluorescentes, emitindo luz com comprimentos de onda mais longas que a do laser empregado para gerar a excitação. A fluorescência gerada pela excitação com laser é então captada e registrada. Foi efetuado um ensaio de LIF para avaliar a eficiência desse tipo de ensaio na área de estudo e testar o modelo conceitual proposto por Pede (2009), que afirma a existência de grandes volumes de LNAPL trapeado na zona saturada do aquífero. A partir desse ensaio é possível determinar abrangência do intervalo vertical do LNAPL no meio poroso, sobretudo a porção trapeada na zona saturada.

3.5. Caracterização do LNAPL e Identificação dos Processos de Dissolução do LNAPL

A caracterização do LNAPL se procedeu a partir amostragem em poços de monitoramento, com o intuito de se determinar a quantidade de BTEX nessa fase. De posse das amostras de LNAPL coletadas, foi realizada a extração da fase vapor contida no *head space* dos *vials* contendo tais amostras. A quantificação da massa de compostos BTEX no LNAPL foi obtida a partir de

análises do vapor extraído, com o emprego de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS), segundo a referência metodológica USEPA SW 8260C. Com base nessas informações foi possível determinar a quantidade de compostos aromáticos ainda remanescentes e o grau de intemperismo do LNAPL em diferentes porções da área-fonte.

O entendimento dos processos de dissolução do LNAPL é condição necessária para o entendimento do comportamento da pluma dissolvida. A partir da quantificação dos compostos BTEX presentes no LNAPL e dos dados de monitoramento das concentrações dos compostos BTEX dissolvidos na água da área-fonte, foi possível identificar os mecanismos que governam a solubilização desses compostos no aquífero.

Em razão do já mencionado fenômeno de trapeamento e destrapeamento do LNAPL no meio poroso, alguns poços de monitoramento apresentaram alternâncias de episódios com registro de presença de fase livre em seu interior e episódios de ausência. Durante as campanhas de amostragem de águas subterrâneas, quando um determinado poço de monitoramento não apresentava fase livre em seu interior, o mesmo era amostrado para determinação das concentrações de compostos de interesse. Desse modo, foi possível determinar as concentrações dos compostos BTEX na área-fonte em diferentes períodos de tempo.

Com base no comportamento das concentrações de BTEX ao longo tempo, é possível determinar se as concentrações desses compostos na água mostram tendência de queda em virtude da depleção desses compostos no LNAPL, bem como avaliar a influência exercida pela flutuação do nível d'água nessas concentrações.

3.6. Caracterização da Pluma Dissolvida e Indicadores de Atenuação Natural

Desde o ano de 2006, amostragens com baixa vazão têm sido realizadas trimestralmente com a finalidade de se determinar as concentrações

de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC), Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH), Compostos Orgânicos Semivoláteis (SVOC), Metais e parâmetros físico-químicos. Os compostos monoaromáticos, objeto de interesse deste trabalho, foram determinados a partir de análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS), segundo as referência metodológica USEPA SW 8260C.

Com vistas à avaliação dos processos de atenuação natural na área de estudo, foram conduzidas análises químicas segundo o Protocolo proposto por Wiedemeier et al. (1999), no período compreendido entre maio de 2006 e junho de 2012. Embora este protocolo tenha sido elaborado há 16 anos, ainda representa a referência metodológica mais abrangente e detalhada, sendo empregada pela agência ambiental americana EPA (*Environmental Protection Agency*).

Nesse protocolo estão descritos os métodos de amostragem e análise das concentrações dos aceptores de elétrons dissolvidos na água subterrânea, tais como OD (oxigênio dissolvido), NO_3^- e SO_4^{2-} , além de indicadores de atenuação natural, tais como Fe(II) e metano. Obedecendo aos critérios apontados por este protocolo, foram ainda monitorados indicadores físico-químicos, tais como pH, alcalinidade, condutividade elétrica da água e potencial redox.

A determinação dos parâmetros pH, potencial redox, condutividade elétrica da água e oxigênio dissolvido foi realizada *in situ*, com o emprego de um medidor multiparâmetros acoplado ao equipamento de amostragem de água. A alcalinidade foi mensurada por titulação potenciométrica empregando adição contínua de HCl. A determinação da concentração de Fe(II) foi efetuada imediatamente após a amostragem de água, prosseguindo-se com a filtragem das amostras em filtro de 0,45 μm e posterior análise utilizando-se um espectrofotômetro com indicador de 1,10-fenantrolina, em conformidade com a metodologia EPA 8146.

3.7. Formulação do Modelo Hidrogeológico Conceitual

A integração dos dados referentes à caracterização e distribuição do substrato geológico, das propriedades hidráulicas desse substrato e da distribuição espacial dos valores de carga hidráulica permitiu a elaboração de um Modelo Geológico-Hidrogeológico Conceitual, que subsidiou a formulação de um modelo conceitual de contaminação e simulações numéricas de fluxo.

3.8. Formulação do Modelo Conceitual de Contaminação

Com base nos resultados da evolução das concentrações dos compostos de interesse na área de estudo, na caracterização do LNAPL e sua distribuição no meio poroso, bem como no modelo hidrogeológico conceitual, foi elaborado um Modelo Conceitual de Contaminação. Este modelo conceitual engloba o entendimento dos processos de dissolução do LNAPL, do comportamento da pluma de fase dissolvida de BTEX e sua variação em função da atuação dos processos de atenuação natural, ao qual se sobrepõem os efeitos da flutuação do nível d'água. No modelo conceitual de contaminação, especial destaque é dado à identificação dos processos de biodegradação atuantes, identificados com base nas concentrações dos indicadores geoquímicos de atenuação natural e na disponibilidade de aceptores de elétrons.

3.9. Simulação Numérica de Fluxo e Transporte

Parcela significativa deste trabalho se baseia no sucesso das simulações numéricas de fluxo, fundamentadas no Modelo Conceitual. Uma vez concebidos os modelos conceituais Hidrogeológico e de Contaminação, procedeu-se à execução das simulações numéricas de fluxo, de transporte e

de transporte reativo, para auxiliar na avaliação da efetividade da atenuação natural monitorada, bem como nos efeitos impostos pela flutuação do nível d'água.

3.9.1. Simulação Numérica de Fluxo

Com o emprego do aplicativo Visual MODFLOW 2010, baseado no MODFLOW, foram geradas simulações com o intuito de se representar o modelo hidrogeológico conceitual elaborado e reproduzir a flutuações do nível d'água ao longo de sete anos. Uma vez obtido êxito na reprodução dos níveis d'água observados no monitoramento contínuo empreendido na área de estudo, admite-se que o modelo pode reproduzir os efeitos desse fenômeno no comportamento dos contaminantes de interesse, ao longo do tempo.

3.9.2. Simulação Numérica de Transporte

Para realização das simulações numéricas de transporte foi utilizado o pacote computacional MT3DMS, que emprega a técnica numérica das Diferenças Finitas para solução de problemas envolvendo transporte de solutos. Uma vez que as simulações numéricas de fluxo em regime transiente tenham sido consideradas satisfatórias, empreendem-se simulações numéricas de transporte não reativo, empregando-se o aplicativo MT3DMS, com base no modelo conceitual de contaminação elaborado na etapa anterior.

A simulação numérica de transporte busca avaliar o comportamento da pluma dissolvida ao longo do tempo, frente às flutuações do nível d'água, e identificar os parâmetros de transporte que se ajustam às informações provenientes de observações realizadas em campo e, sobretudo, à cinética de biodegradação dos compostos BTEX.

3.9.3. Simulação Numérica de Transporte Reativo

Para entender os processos de atenuação natural com utilização de diferentes aceptores de elétrons foram geradas simulações numéricas de transporte reativo unidimensional, utilizando-se o aplicativo GWB (Geochemist's Workbench), versão 10.1. Para tanto, foram adotados os parâmetros utilizados nas simulações de fluxo e de transporte e os valores dos indicadores de atenuação natural obtidos como referências de calibração.

4. GEOLOGIA REGIONAL

Na região que abrange a área de estudo estão presentes litologias pertencentes ao Embasamento Cristalino e a unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná – Subgrupo Itararé, rochas intrusivas básicas da Formação Serra Geral, depósitos cenozoicos atribuídos à Formação Rio Claro – e depósitos quaternários (Figura 20).

4.1. Embasamento Cristalino

Na porção leste da região de Campinas (SP) afloram rochas pré-cambrianas do Embasamento Cristalino, com amplo predomínio de granulito-migmatitos gnáissicos atribuídos ao Eoproterozoico-Arqueano, como descrito em Hasui et al. (1981). Na região são encontrados ainda ortognaisses e granitoides intrusivos do Domínio da Nappe Socorro-Guaxupé.

4.2. Subgrupo Itararé

Na região de Campinas, as rochas do Subgrupo Itararé encontram-se sobrepostas, em contato discordante e erosivo, às rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino, apresentando mergulhos regionais suaves para oeste. A unidade é constituída por uma complexa assembleia litológica, como arenitos, diamictitos, siltitos, argilitos, lamitos, ritmitos e, localmente, delgadas lentes de carvão. Para grande parte dos autores, o ambiente deposicional dessa unidade é predominantemente glacial, alternando períodos interglaciais com registro de condições marinhas e continentais no estado de São Paulo. A diversidade de fácies sedimentares é atestada por muitos autores, como Rocha-Campos (1966), Soares e Landim (1973), Soares et al. (1977), Caetano-Chang (1984), Saad (1987), entre outros, que identificaram fácies fluviais, deltaicas e plataformais (marinho raso) no sudoeste paulista. Embora a

subdivisão dessa unidade estratigráfica em formações e membros seja utilizada para a região sul da Bacia do Paraná, a maioria dos autores prefere manter esta unidade indivisível a norte do Arco de Ponta Grossa.

4.3. Intrusivas Básicas

As Rochas Intrusivas Básicas ocorrem na forma de grandes soleiras e diques de diabásio intrudidos no Subgrupo Itararé, contemporâneos aos derrames da Formação Serra Geral (Cretáceo inferior). Essas rochas são de natureza toleítica, sendo constituídas por plagioclásio, augita, pigeonita e, raramente, olivina.

Na região de Campinas, esses diabásios afloram em áreas extensas e, como indicado por Fernandes (1997), apresentam direções predominantes NE-SW e NW-SE na região. Yoshinaga-Pereira (1996), utilizando-se de dados de poços tubulares profundos, acusa a ocorrência de soleiras de diabásio com espessuras variando de poucos metros a mais de 200 m.

A ocorrência de diabásios em campo é reconhecível pela presença de seu característico solo de alteração vermelho-arroxeadado, normalmente acompanhado da presença de matações da rocha original. Em períodos de estiagem, quando os níveis dos rios Atibaia e Jaguari nas proximidades da área de estudo estão baixos, afloramentos de diabásios ficam expostos em seus leitos.

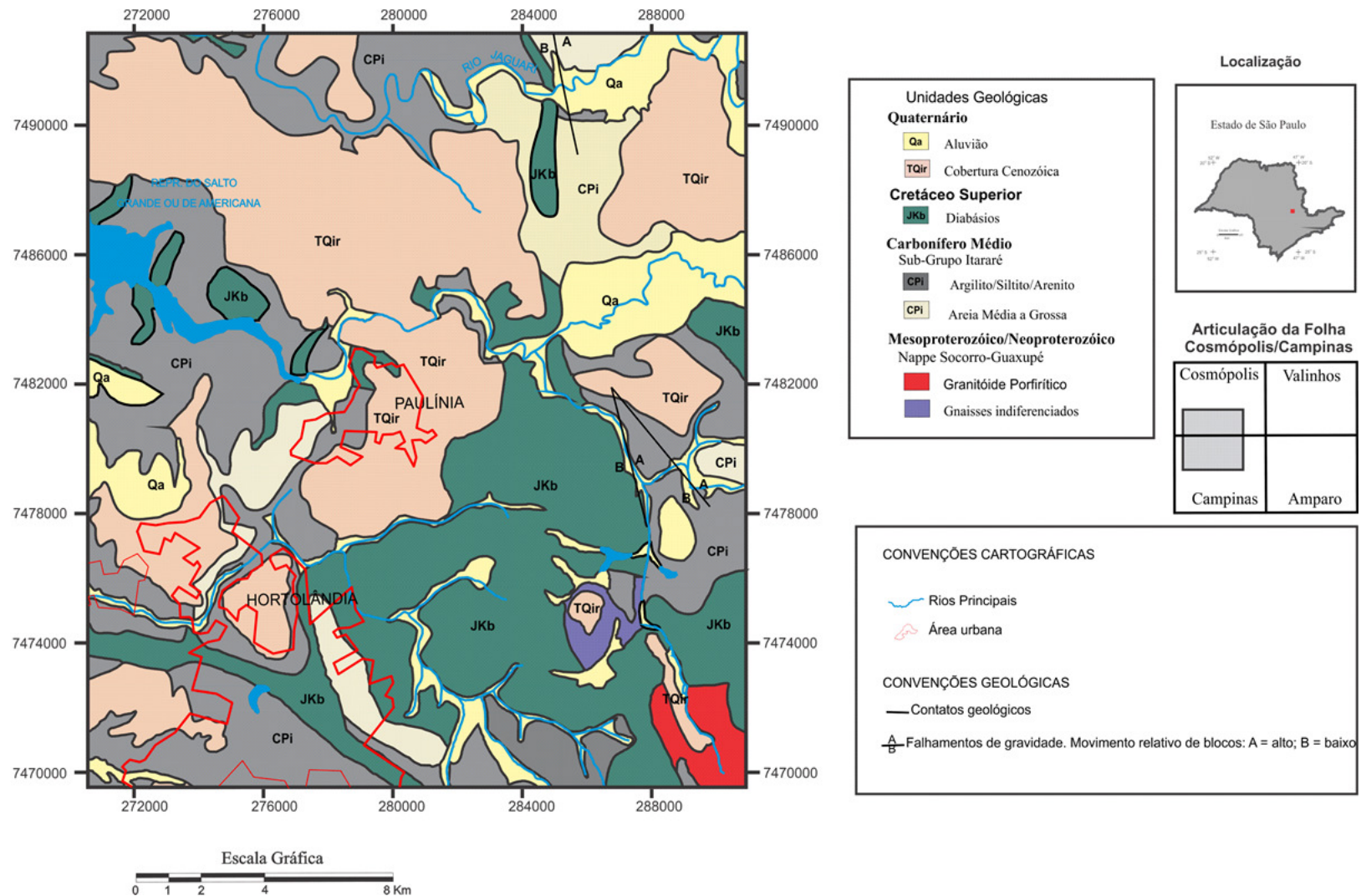


Figura 20 – Mapa geológico da região de Campinas e adjacências.

4.4. Formação Rio Claro

Especial atenção é dada a esta unidade litológica, uma vez que constitui o aquífero na área de estudo. A denominação Formação Rio Claro tem sido utilizada para designar, de maneira genérica, grande parte dos depósitos cenozoicos geneticamente relacionados à evolução do relevo da Depressão Periférica Paulista e das Cuestas Basálticas. No entanto, muitos dos depósitos assim denominados apresentam controvérsias quanto à sua idade e contexto paleodeposicional. Na região onde se insere a área de estudo, diversos autores, destacando-se Cavalcante et al. (1979), Basei et al. (1986), Fernandes et al. (1994), Melo (1995), IG (1995) e Fernandes (1997), descrevem depósitos correlacionáveis à Formação Rio Claro.

O escalonamento do relevo em níveis aplainados, onde estão assentados os depósitos da Formação Rio Claro, tem origem controversa. Bigarella et al. (1965), por exemplo, associam o surgimento desses níveis a oscilações paleoclimáticas, enquanto Soares e Landim (1976) atribuem-nos à atividade tectônica.

No que se refere ao contexto paleoclimático/paleodeposicional na deposição desses sedimentos na área de estudo, Melo e Fernandes (1997) atribuem um sistema fluvial meandrante, atuante sob a vigência de um clima tropical úmido. Tal conclusão é compartilhada por Dos-Santos et al. (2007) que, estudando a composição tafoflorística da Formação Rio Claro no município de Jaguariúna (SP), sob o ponto de vista morfológico e taxonômico, reforça a visão de que a gênese desses depósitos estaria vinculada a um clima tropical úmido, caracterizada por uma floresta tropical ombrófila. No que tange aos condicionantes deposicionais nas proximidades do limite leste da Depressão Periférica, Melo et al. (1997) sugerem que o acúmulo de sedimentos foi condicionado por barramentos litológicos formados pelas soleiras e diques de diabásio, uma vez que não encontraram evidências de reativações tectônicas neocenoicas que condicionassem a sedimentação desses depósitos.

Na região situada a norte de Campinas, Fernandes (1997) distingue cinco fácies pertencentes à Formação Rio Claro (Figura 21):

- a) *Fácies Si* – Siltitos, argilitos e arenitos muito finos, que corresponderiam a depósitos desenvolvidos em meandros abandonados, atingindo pelo menos 10 m de espessura no município de Paulínia; ostentam camadas fóssíferas, contendo fósseis vegetais atribuíveis às famílias Cyperaceae ou Typhaceae;
- b) *Fácies Ar* – Arenitos grossos ou médios a finos, por vezes conglomeráticos, mal ou medianamente selecionados, com grânulos e seixos de quartzo subangulosos ou subarredondados, com estratificação tabular de médio porte;
- c) *Fácies Ag* – Argilitos siltosos esbranquiçados com laminação incipiente, constituindo corpos tubulares extensos, com até 2 m de espessura;
- d) *Fácies Laf* – Lamitos a arenitos pelíticos, maciços, com esparsos grânulos e seixos de quartzo subarredondados ou subangulosos, cinzentos e com manchas vermelhas;
- e) *Fácies C* – Conglomerados.

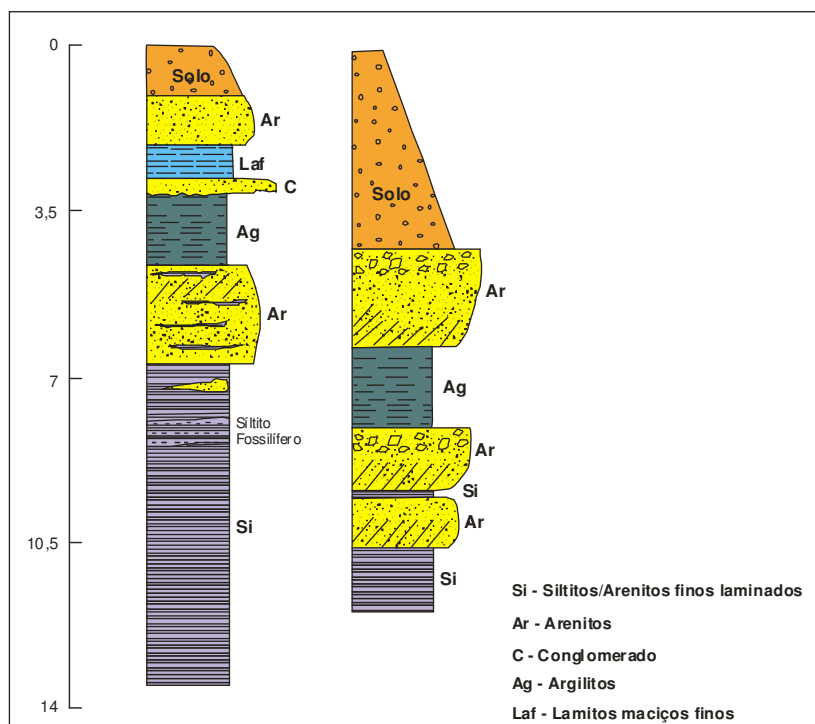


Figura 21 – Perfis da Formação Rio Claro no município de Paulínia, segundo Fernandes (1997).

Melo et al. (1997) reconheceram quatro litofácies principais correspondentes à Formação Rio Claro:

- a) *Trcl* – predominância de lamitos de origem gravitacional, formados em áreas de relevo acidentado nas cercanias do Planalto Atlântico;
- b) *Trcc* – predominância de cascalhos e areia de depósitos associados a canais (fundo de canal, barras de pontal) de sistema fluvial meandrante;
- c) *Trcm* – argila laminada com impressões de folhas e caules em planícies de inundação;
- d) *Trca* – areias de rompimento de diques marginais.

Embora exista distinção entre as escalas de trabalho e, portanto, no grau de detalhamento, a comparação entre as fácies descritas por Fernandes (1997) e Melo (1995) permite identificar a correspondência apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Correspondência entre as fácies descritas por Melo (1995) e Fernandes (1997).

Melo (1995)	IG (1995), Fernandes (1997)
Trcm	Si, Ag
Trcc	Ar
Trca	Laf
Trcl	

Os afloramentos de rochas pertencentes à Formação Rio Claro ostentam, na maior parte das vezes, coloração avermelhada ou alaranjada, característica da presença em grandes quantidades de óxidos e hidróxidos de ferro na matriz da rocha; esses óxidos recobrem os grãos de areia como películas. É possível observar ainda a existência de couraças lateríticas centimétricas no contato entre litologias arenosas e pelíticas.

O elevado acúmulo de óxidos de ferro na matriz desta unidade geológica deve estar relacionada a eventos de laterização. A grande abundância de ferro trivalente na forma de óxidos de ferro favorece sobremaneira a biodegradação de hidrocarbonetos via reações de redução do Fe(III), pois constitui fonte de aceptores de elétrons para uma reação termodinamicamente favorável.

4.5. Cobertura de Superfícies Aplainadas

Segundo Fernandes (1997), a cobertura de superfícies aplainadas (TQsp), de idade terciário-quadernária, ocorre nos topos de colinas e morros alongados e nas ombreiras planas ou de caimento suave e está ausente nas

encostas íngremes e nas áreas de campos de matacões. Da mesma forma que a Formação Rio Claro, esses depósitos associam-se aos níveis planálticos cujas altitudes variam de 550 m a 650 m e 650 m a 780 m. A TQsp consiste de material areno-argiloso a arenoso, com pouca argila, e contém grânulos e seixos angulosos e esparsos de quartzo. Na base é típica a ocorrência de linha de seixos ou cascalheira, constituída de seixos angulosos e/ou seixos arredondados, frequentemente de quartzo ou metarenito e fragmentos ferruginizados, esses últimos originados a partir da erosão das couraças ferruginosas da Formação Rio Claro.

4.6. Depósitos Quaternários

Segundo Castro et al. (1995) *apud* Fernandes (1997), existem três níveis de terraços que representam extensas planícies aluviais ao longo dos rios Atibaia e Jaguari. O nível T3, mais antigo, corresponde a depósitos de areia média a grossa, com grânulos, pouco selecionada, de coloração esbranquiçada, com cerca de 2 m de espessura. Os níveis T2 e T1, mais jovens, representam camadas métricas de areias finas, siltosas a argilosas, micáceas e com laminações horizontais, onde são observadas intercalações de areia média. Estes níveis ocupam altitudes, respectivamente, de 540 m a 566 m e 529 m a 560 m.

Os depósitos quaternários, denominados Qfg por Fernandes (1997), são identificados em apenas alguns afloramentos, onde se assentam sobre rochas pré-cambrianas e rochas do Subgrupo Itararé ou da Formação Rio Claro. Na descrição da autora, os depósitos Qfg estão associados às formas de rampa, que mergulham em direção aos vales atuais, ocupando o nível planáltico de 550 m a 650m de altitude.

A constituição desta cobertura está vinculada à natureza das rochas subjacentes e sua ocorrência sobre a Formação Rio Claro corresponde a materiais avermelhados, argilosos a argilo-arenosos, com grânulos e seixos pequenos, esparsos e subangulosos, de quartzo. As espessuras máximas

observadas são da ordem de 7 m. Este material pode passar lateralmente a lamitos e arenitos pelíticos, maciços, de cor acinzentada, com seixos e grânulos (FERNANDES, 1997).

Além dos depósitos acima citados, é registrada a ocorrência de extensas planícies aluvionares ao longo dos rios Atibaia e Jaguari, como é possível observar na Figura 20.

5. PRECIPITAÇÃO

A flutuação do nível d'água exerce controle expressivo na distribuição e solubilização do LNAPL e no comportamento da fase dissolvida. Diante disso e considerando que a flutuação do nível d'água é controlada pelas variações na quantidade de precipitação na área, faz-se necessário compreender as variações de precipitação ao longo do tempo.

O município de Paulínia, onde se situa a área de estudo, pertence à zona climática designada pela letra C, com o tipo climático Cwa, segundo a Classificação Climática de Köppen-Geiger. O clima de Paulínia é considerado tropical de altitude, e a média anual das temperaturas é de 21 °C. Como observado na Figura 22, a área de estudo encontra-se no limite das sub-bacias hidrográficas dos rios Atibaia e Jaguari. Essas sub-bacias compõem a bacia do Rio Piracicaba e, dada sua longa extensão, apresentam grandes variações nos valores de precipitação acumulada anual. Observa-se uma tendência de queda dos valores de precipitação acumulada ao longo dessas sub-bacias, com os maiores valores de precipitação sendo registrados na região da Serra da Mantiqueira, na porção oriental das sub-bacias, onde as precipitações excedem os 2000 mm anuais, e caem para 1400 mm anuais na porção oeste.

Um dos postos pluviométricos mais próximos da área de estudo é o D4-46, situado na sub-bacia do Rio Atibaia, instalado e mantido pelo DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica). Além da proximidade com a área de estudo, este posto possui registros de precipitação desde o ano de 1958, permitindo a análise de uma longa série histórica. Com base nessas informações verifica-se que o valor médio de precipitação acumulada anual entre os anos de 1958 e 2014 é de 1401,70 mm, com fortes diferenças na distribuição ao longo do ano.

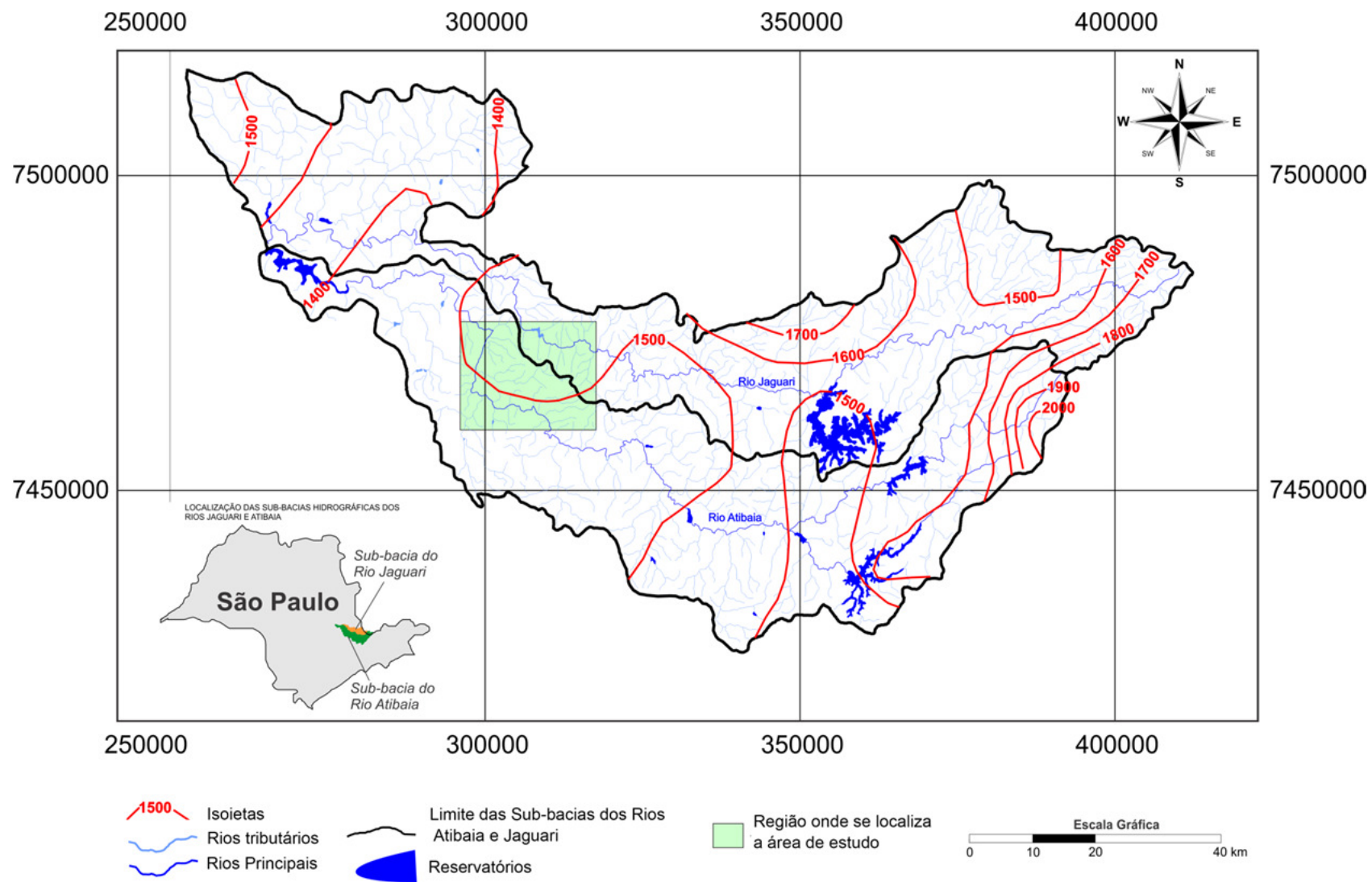


Figura 22 – Isoietas na área de abrangência das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguarí. Observar as variações nos valores de precipitação acumulada anual, que apresentam tendência de aumento na direção leste.

A Figura 23 ilustra as variações de precipitação acumulada mensal médias, máximas e mínimas registradas no posto pluviométrico D4-46. Os maiores valores de precipitação se concentram nos meses de outubro a março e índices pluviométricos reduzidos são registrados entre os meses de abril e setembro. Os meses mais chuvosos são dezembro e janeiro, respectivamente com valores de precipitação média mensal de 510,9 mm e 473,7 mm. Por outro lado, os meses mais secos são representados por junho, julho e agosto, com precipitações médias mensais de 47,3 mm, 35,1 mm e 29,9 mm, respectivamente.

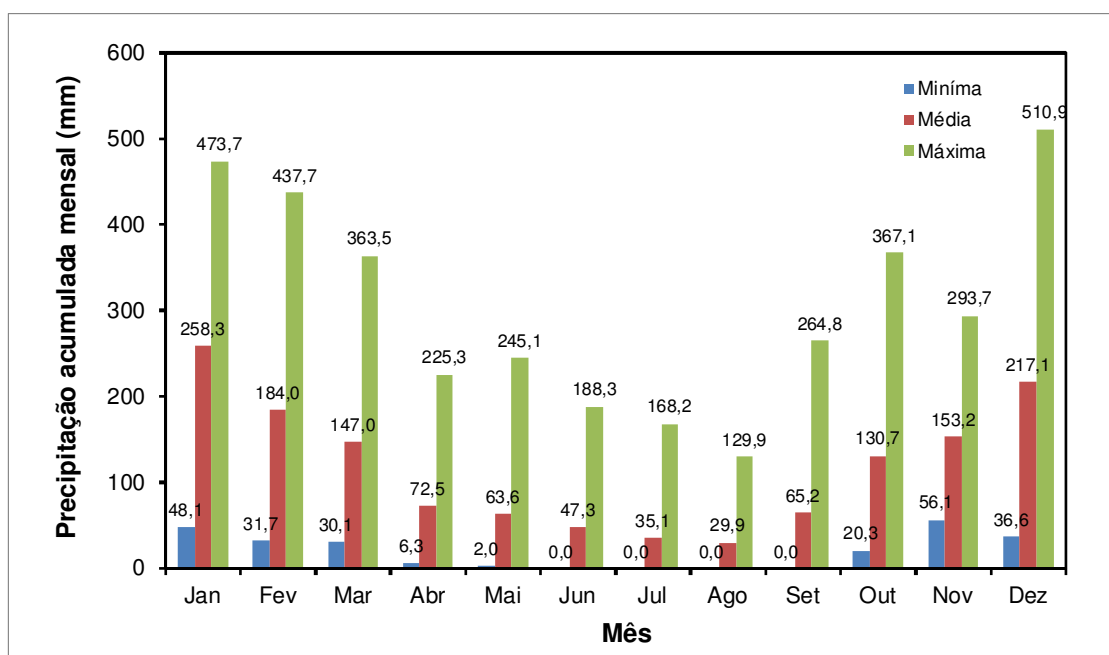


Figura 23 – Distribuição dos valores médios, mínimos e máximos das precipitações médias mensais do período compreendido entre janeiro de 1958 a dezembro de 2014.

6. HISTÓRICO DA ÁREA DE ESTUDO

6.1. Histórico de Investigações

As bases para o entendimento do comportamento do LNAPL na área de estudo, em função da flutuação do nível d'água, bem como o impacto desse fenômeno na eficiência dos sistemas de remediação, são apresentadas no trabalho de Pede (2009). Para contextualizar as condições atuais no sítio estudado, é a seguir apresentado sucintamente o histórico da evolução da área, com base nos resultados apresentados por Pede (2009) e em informações obtidas posteriormente.

Como descrito por Pede (2009), a investigação da área teve início no segundo semestre de 2003. À época foi constatada a presença de 10 cm de fase livre no poço de monitoramento recém-instalado RE-PM-29. Por esse motivo, ainda no ano de 2003 foram perfurados outros 16 poços de monitoramento (RE-M-43 até RE-PM-58) para detalhamento da abrangência da contaminação. Durante o desenvolvimento destas investigações, análises conduzidas identificaram o LNAPL como querosene de aviação.

Analisando-se a distribuição das maiores espessuras de fase livre da pluma de contaminação e calculando-se a área de influência das mesmas foi possível estimar, inicialmente, volume da ordem de 520 m³ de LNAPL no meio poroso. Com o avanço das investigações ambientais até dezembro de 2005, foram instalados outros 10 poços de monitoramento simples e 2 pares de poços multiníveis (RE-PM-61 até RE-PM-71), fazendo com que a malha de poços existentes fosse ampliada para 38 poços de monitoramento. Entre janeiro de 2006 e janeiro de 2007, foram instalados 22 poços de monitoramento simples e 6 pares de poços multiníveis (RE-PM-62 até RE-PM-98), ampliando a rede de poços para 48 poços simples e 8 pares multiníveis, totalizando 72 poços de monitoramento.

O local do vazamento, responsável pela contaminação na área de estudo, foi identificado apenas no mês de junho de 2006, na porção nordeste da área-fonte, como apontado por Pede (2009). O vazamento ocorreu a partir de furo em uma tubulação em aço de $\frac{3}{4}$ de polegada de diâmetro, enterrada a

menos de um metro de profundidade. Esta tubulação, submetida a 7 Kg de pressão, fornecia querosene para laboratório localizado na área de estudo; imediatamente após a descoberta do vazamento, cessou-se a utilização desta linha de abastecimento. Ainda que seja difícil estimar o tempo em que esta tubulação permaneceu com vazamento sob elevadas pressões, é possível afirmar que abrangeu um intervalo de tempo de vários anos, baseando-se nos volumes presentes de QAV no subsolo.

Com o intuito de se detalhar a abrangência da área contendo LNAPL no meio poroso e os limites da fase dissolvida, em 2009 foram instalados 16 poços de monitoramento simples e 14 pares de poços multiníveis, totalizando 30 poços de monitoramento adicionais (RE-PM-99 até RE-PM-129). Para otimização do sistema de extração multifásica que seria implantado, entre outubro de 2010 e abril de 2011 foram instalados cinco poços de monitoramentos simples e dois pares multiníveis. A distribuição atual dos poços de monitoramento simples e multi-níveis, bem como os poços de bombeamento e o local do vazamento estão ilustrados na Figura 24.

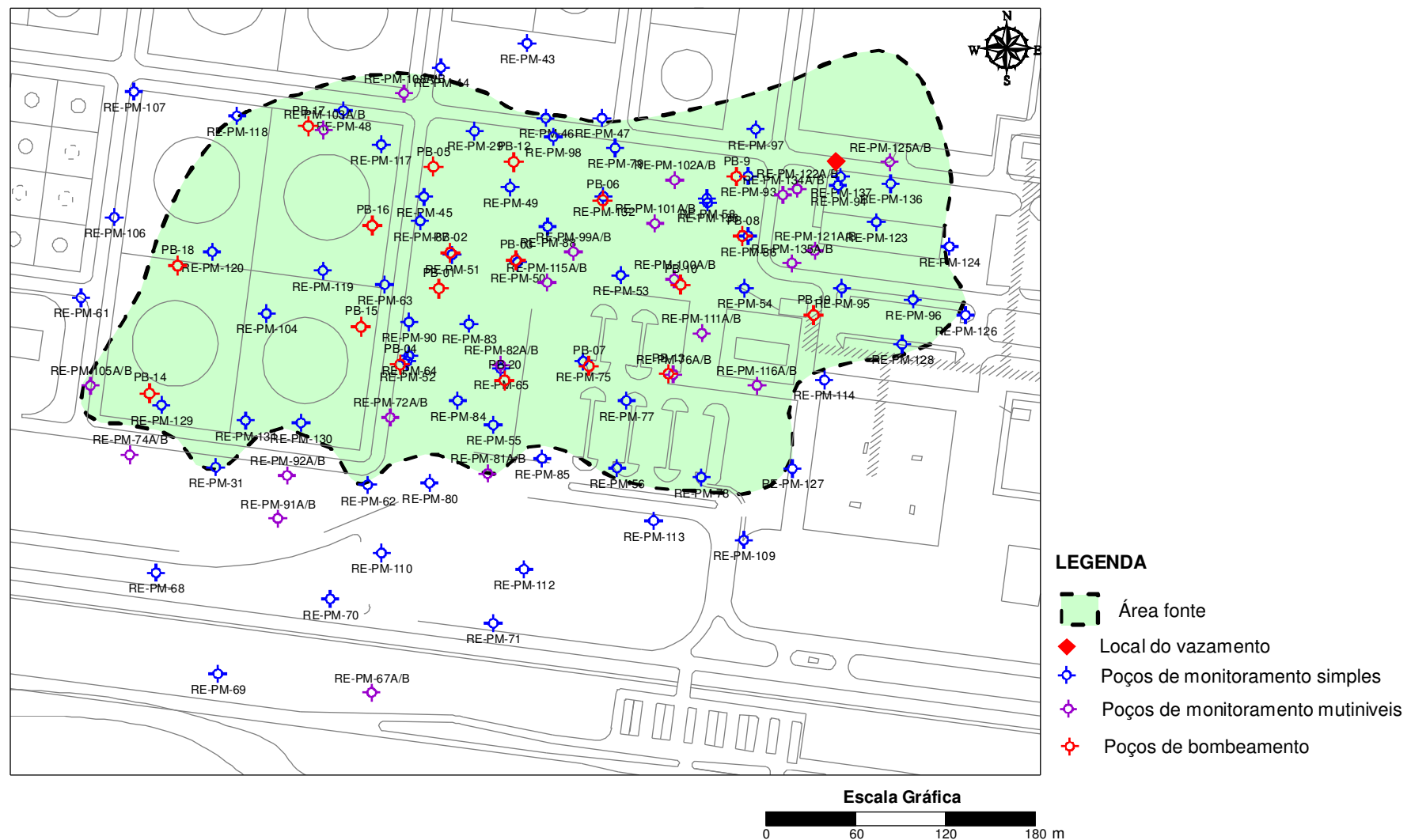


Figura 24 – Mapa com os limites da área-fonte atualmente conhecidos, a distribuição dos poços de monitoramento e de bombeamento, e o local do vazamento.

6.2. Histórico de Remediação

No que se refere à remediação da área, como descrito por Pede (2009), em maio de 2005 foi implementado um plano piloto de remediação com a operação de três poços de bombeamento (PB-01 até PB-03). Na ocasião não foi registrada recuperação de LNAPL, embora durante a perfuração fossem observados grandes volumes de querosene nos sedimentos aderidos na base do trado empregado para perfuração dos poços de bombeamento. Os três poços continuaram a ser bombeados e, ao final do mês de maio de 2006, haviam sido recuperados 4391 litros de LNAPL. Com o início do bombeamento de mais dois poços (PB-04 e PB-05), um em agosto de 2006 e outro em outubro do mesmo ano (PB-06), foi possível recuperar, somente no mês de novembro daquele ano, 32 581 litros de LNAPL. Entre outubro de 2006 e janeiro de 2007 foram recuperados 84 574 litros de querosene com a operação de sete poços de bombeamento. Em 2007 foram instalados três poços de bombeamento adicionais (PB-07 até PB-09), embora apenas o PB-07 tenha entrado em operação naquele ano.

Com a finalidade de incrementar a taxa de recuperação de LNAPL, no ano de 2009 os poços de bombeamento PB-08 e PB-09 entraram em operação, totalizando nove poços operantes. Entretanto, naquele ano ocorreu uma redução drástica nos volumes de óleo recuperado.

No período de setembro de 2009 a abril de 2011, o sistema de remediação esteve inoperante por razões contratuais. A partir de em abril de 2011 o sistema voltou a operar, sendo instalados 11 poços de bombeamento adicionais, além da implantação de sistemas de extração multifásica (MPE), com o intuito de se incrementar as taxas de recuperação de LNAPL. Entretanto, entre abril de 2011 e julho de 2014, não foi registrada recuperação de LNAPL pelos sistemas de remediação operantes; a partir de julho de 2014 foi novamente registrada recuperação de LNAPL.

Pede (2009) verificou que a espessura de fase livre nos poços de monitoramento, bem como o volume de LNAPL recuperado pelo sistema de remediação são controlados pela oscilação do nível d'água. A ascensão do

nível d'água durante os eventos de recarga gera o trapeamento do óleo, o que implica na redução da fase livre nos poços de monitoramento e não se registra recuperação de óleo. Em oposição, durante o período em que se observa a queda do nível d'água, as espessuras de fase livre aumentam nos poços de monitoramento e é registrada recuperação de óleo. Entre abril de 2011 e julho de 2014, não foi registrada recuperação de LNAPL em virtude do elevado patamar do nível d'água verificado; a recuperação de LNAPL a partir de julho de 2014 foi novamente registrada em virtude do descenso do nível d'água e consequente destrapeamento do querosene aprisionado no meio poroso. Volumes expressivos de LNAPL foram recuperados apenas nos anos de 2007 e 2008, nos meses de agosto a dezembro, período em que o nível d'água esteve em patamares baixos (Figura 25).

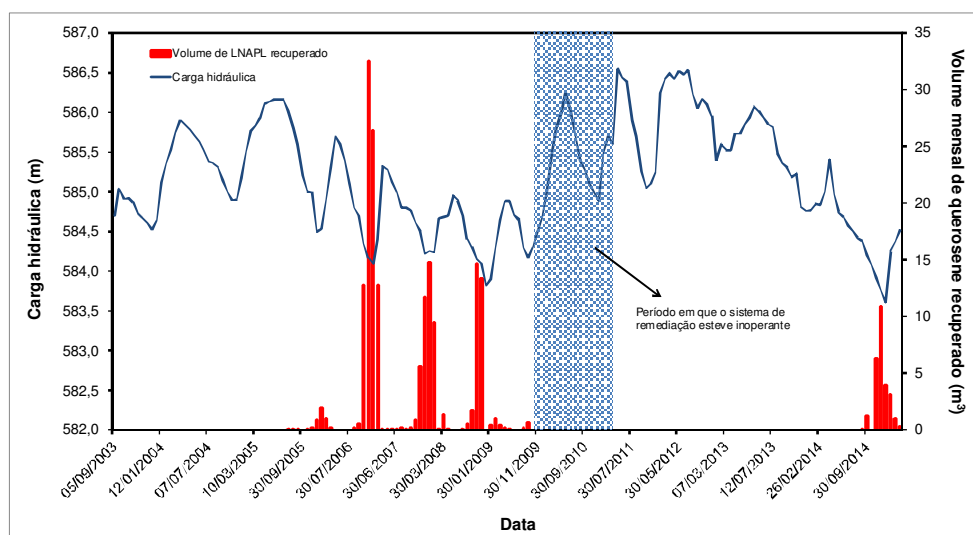


Figura 25 – Volumes de LNAPL recuperados durante o período de funcionamento do sistema de remediação. Notar que foi possível recuperar LNAPL somente em períodos em que o nível d'água caiu para níveis reduzidos, permitindo o destrapeamento de LNAPL. Entre outubro de 2009 e abril de 2011, o sistema esteve inoperante por questões contratuais. Em função dos elevados valores de nível d'água observados entre abril de 2011 e julho de 2014, o sistema de remediação não recuperou LNAPL, voltando a recuperar apenas a partir de julho de 2014.

Embora se destinassem a promover a recuperação de LNAPL, os poços de bombeamento extraíram um grande volume de água, promovendo a remoção de massa de compostos monoaromáticos e de óleo emulsionado. Foi também registrada uma ampla variação nos volumes de água extraídos, em

virtude de características operacionais e dos equipamentos utilizados no sistema de remediação implantado. Desse modo, o histórico de extração de água na área-fonte pode ser dividido em quatro fases distintas, com base nas diferenças operacionais dos equipamentos empregados. Abaixo segue uma sucinta descrição dessas fases.

1ª Fase. De maio de 2005 a dezembro de 2008 foram extraídos 64 415,86 m³, com um volume médio mensal de 1498,04 m³, inicialmente operando com três poços e, ao final, com sete poços de bombeamento. No final do período foi registrada queda no volume de água bombeada e recuperação de grandes volumes de LNAPL.

2ª Fase. De janeiro de 2009 a setembro de 2009 foram extraídos 5253,41 m³, com um volume médio mensal de 573,24 m³, operando com nove poços de bombeamento.

3ª Fase. De outubro de 2009 a março de 2011, o sistema de remediação esteve inoperante.

4ª Fase. De abril de 2011 a setembro de 2013 foram extraídos 126 476,43 m³, com um volume médio mensal de 4361,26 m³, operando com 17 poços de bombeamento e 20 poços de extração multi-fásica.

A Figura 26 ilustra as variações dos volumes de água de bombeamento durante as distintas fases de bombeamento.

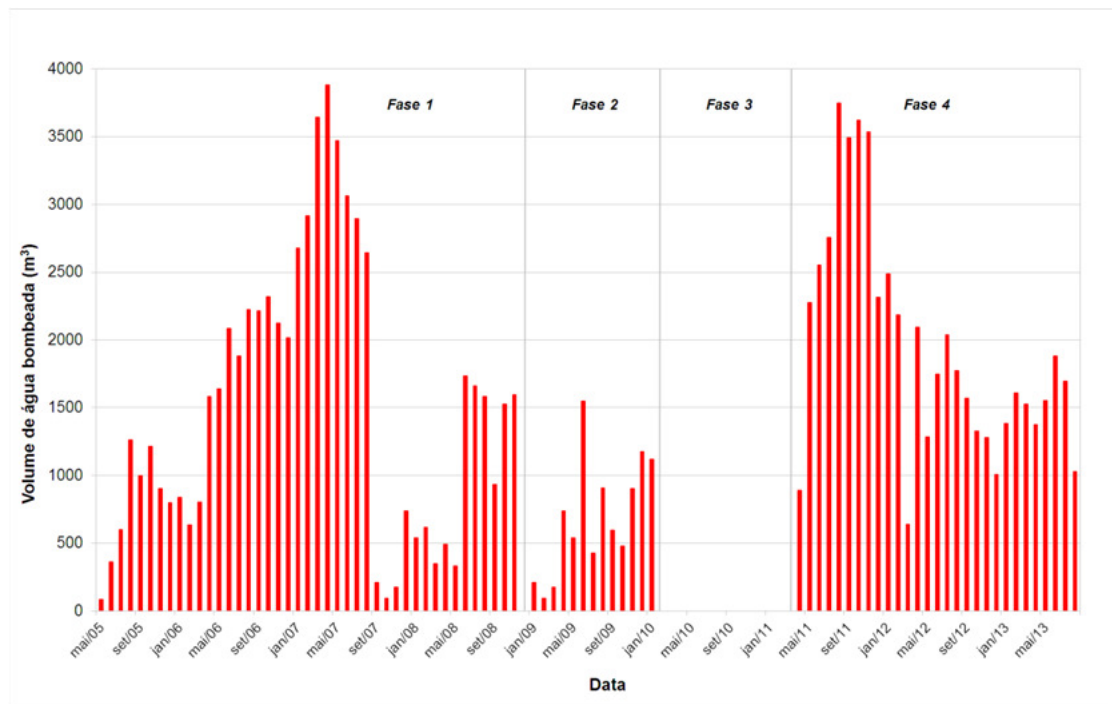


Figura 26 –Variação do volume de água bombeada mensalmente, no período de maio de 2005 a setembro de 2013.

7. RESULTADOS

7.1. Caracterização Geológica Local

A partir de informações provenientes de sondagens com amostragem contínua, conduzidas com o emprego do Geoprobe, e das descrições litológicas oriundas de sondagens SPT, procedeu-se à caracterização das litologias que compõem o aquífero na área de estudo. Embora essas informações de subsuperfície permitam esboçar a distribuição das diversas litologias na área, dados relativos a estruturas sedimentares não são preservados durante o processo de amostragem, nem se tem informações a respeito das relações laterais entre corpos litológicos, o que impede a elaboração de análises faciológicas detalhadas. Para contornar esta deficiência, a elaboração do modelo geológico foi mediada pela análise de afloramentos nas circunvizinhanças e escolha de um afloramento representativo da Formação Rio Claro na área de estudo, ou seja, que servisse como referência para gerar um modelo geológico consistente.

Tal procedimento possibilitou a identificação de estruturas sedimentares nos litotipos identificados, bem como das relações de contato vertical e lateral entre corpos litológicos que subsidiaram a caracterização do contexto deposicional da Formação Rio Claro na área de estudo, amparado em uma arquitetura de fácies identificada em campo. Desse modo, foram identificados dois conjuntos faciológicos distintos: fácies de canal e fácies de planície de inundação, descritas a seguir.

7.1.1. Fácies de canal

Compreende arenitos médios a grossos (Figuras 27, 28 e 29), que passam lateralmente para arenitos argilosos. São friáveis, textural e mineralogicamente

imaturos, normalmente com presença de seixos subangulares de quartzo e de siltitos laterizados.



Figura 27 – Arenito médio a grosso de fácies de canal, sobreposto, em contato erosivo, a silito da Formação Rio Claro (amostra recuperada do poço RE-PM-77; profundidade de 13,9 m).

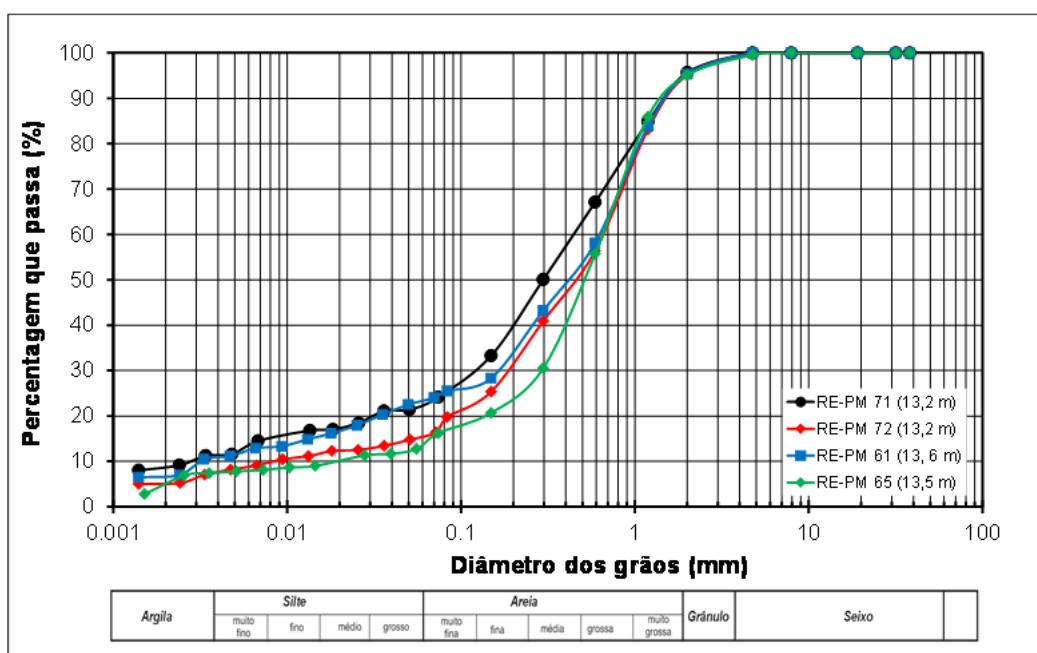


Figura 28– Curvas granulométricas de arenitos médios a grossos, microconglomeráticos, de fácies de de canal.

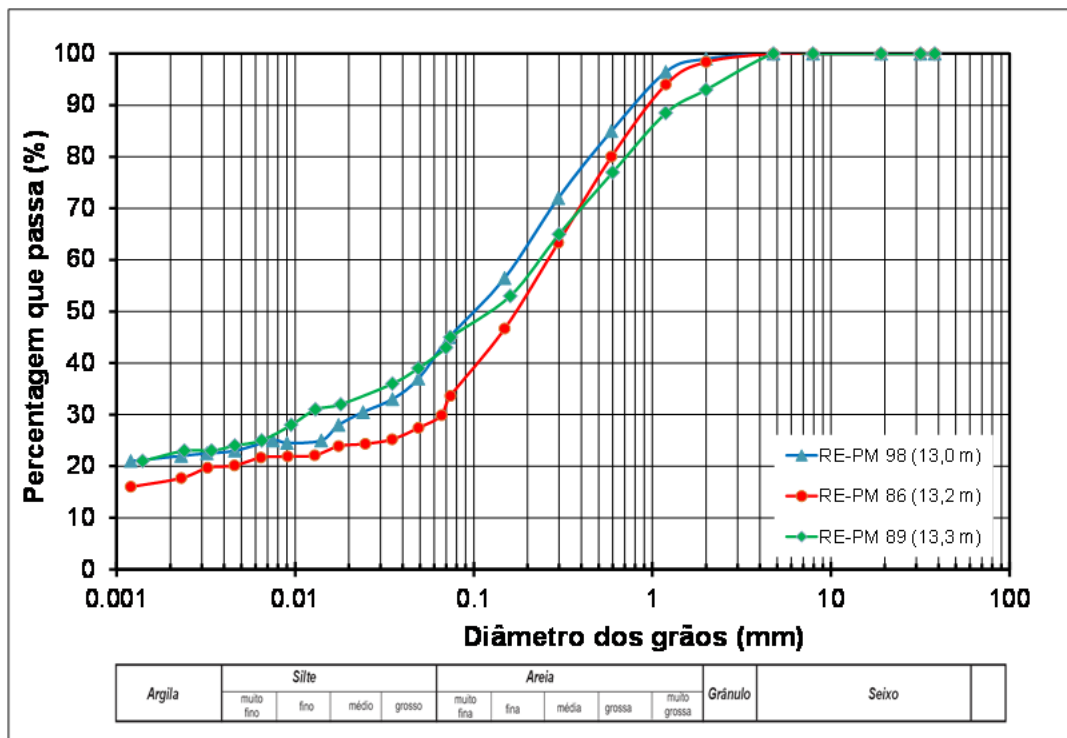


Figura 29– Curvas granulométricas de arenitos médios a grossos, argilosos, de fácies de canal.

7.1.2. Fácies de planície de inundação

São representadas por sedimentos pelíticos de textura variável, podendo ostentar quantidades apreciáveis de areia. Suas características, conforme observadas em campo, indicam tratar-se das fácies Si, Ag e Laf de Fernandes (1997) e Trcm de Melo (1995), e constituem as fácies predominantes na área de estudo. Em afloramentos, esta fácies apresenta geralmente aspecto maciço devido à intensa bioturbação; raramente são identificadas laminações planoparalelas. Outra característica marcante desta fácies é que podem apresentar-se muito fraturadas.

Na área de estudo, a Formação Rio Claro é representada majoritariamente por lamitos, com ampla variação textural, ostentando grau de litificação brando a médio, caso em que apresentam grande número de fraturas subverticais. Em alguns intervalos específicos é notada a presença de níveis lateríticos. As litologias mais expressivas desta fácies são representadas por

argilitos arenosos (Figuras 30 e 31) e siltitos argilosos (Figura 32), maciços ou com laminações planoparalelas, por vezes exibindo fósseis vegetais. A cor destes litotipos é bastante variável, como rosa, branca, ocre e cinza. Nas sondagens verificou-se que as espessuras das camadas dos lamitos variam de alguns centímetros até mais de 5 metros, em alternância com sedimentos arenosos.

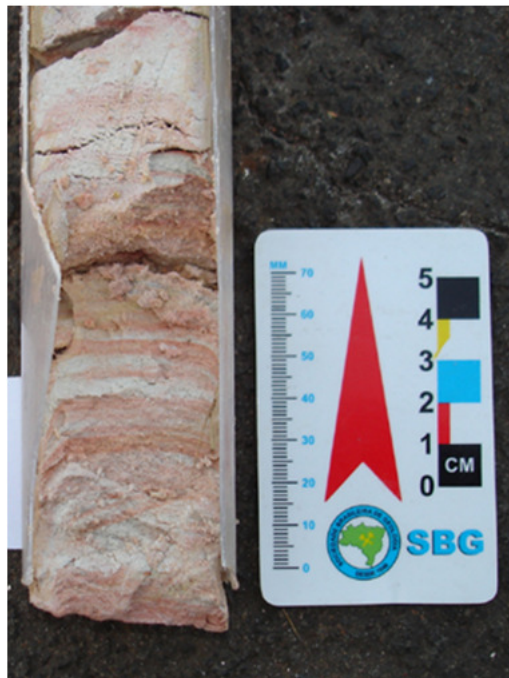


Figura 30 – Argilito arenoso com laminação planoparalela, de fácies de planície de inundação.

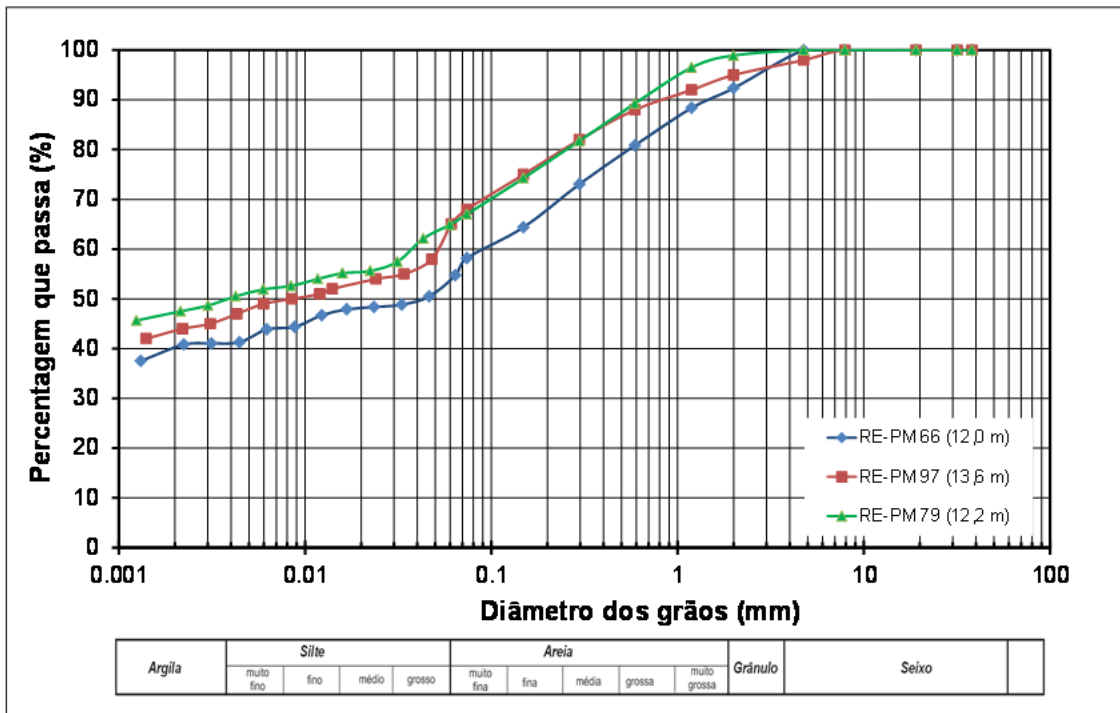


Figura 31 – Curvas granulométricas de amostras argilitos arenosos de fácies de planície de inundação.

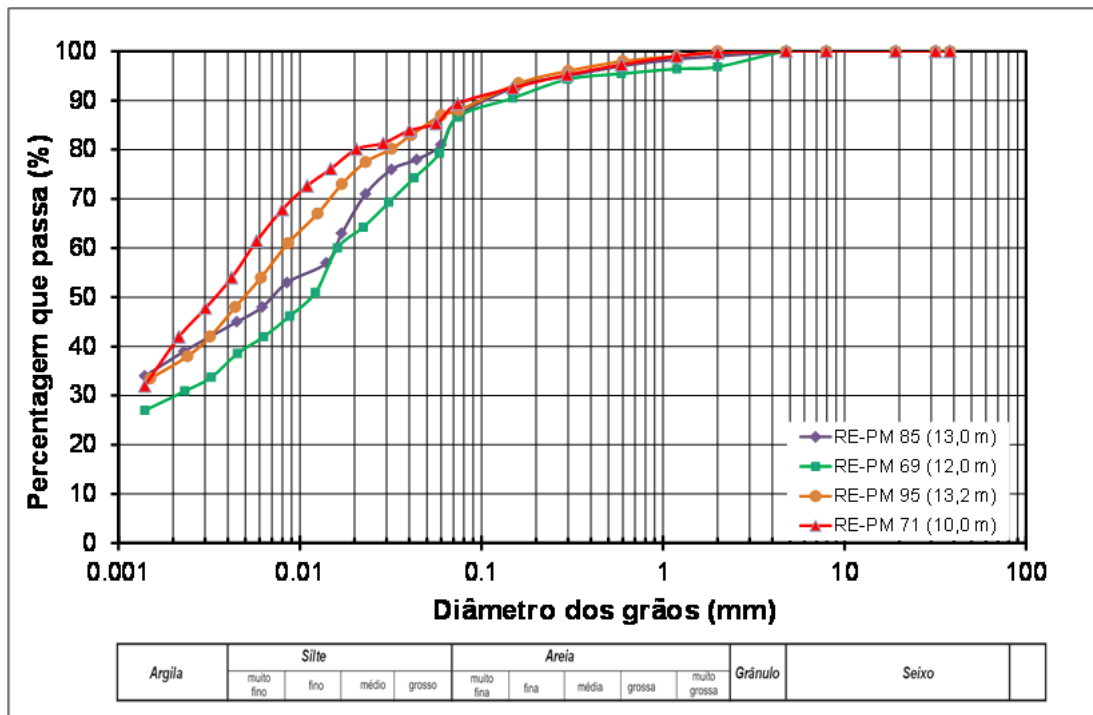


Figura 32 – Curva granulométrica de siltos argilosos e argilitos de fácies de planície de inundação.

7.1.3. Modelo geológico conceitual

A composição textural e as relações de contato, laterais e verticais, entre os corpos litológicos identificados no afloramento modelo, suportam a interpretação de um ambiente fluvial meandrante. A distribuição das litologias em subsuperfície, obtidas a partir de sondagens SPT e perfurações realizadas com geoprobe, indicam que a arquitetura faciológica da porção superior da zona saturada se repete em profundidade, sugerindo que a deposição da Formação Rio Claro na área de estudo se procedeu em um mesmo contexto genético.

O modelo geológico conceitual foi construído a partir das observações realizadas em diversos afloramentos presentes nas proximidades da área de estudo, em particular o ilustrado nas Figuras 33 e 34, situadas 2,4 km a sudoeste da área de estudo (Figura). A Figura 33 ilustra a composição fotográfica do afloramento, enquanto a Figura 34 apresenta um desenho esquemático de todo o afloramento e das principais estruturas sedimentares identificadas em campo.

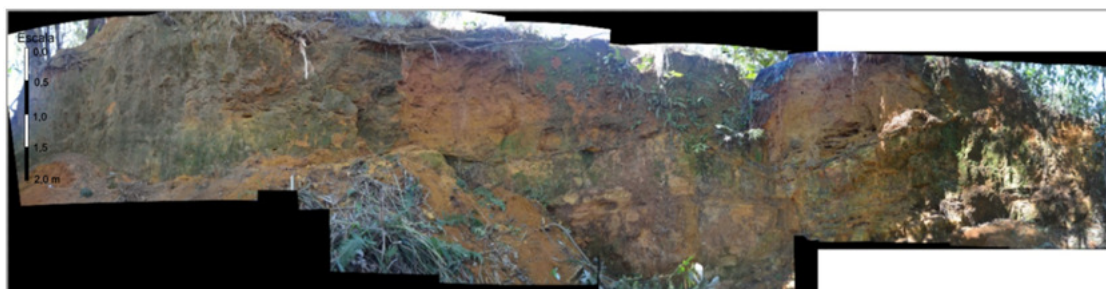


Figura 33 –Afloramento representativo da Formação Rio Claro, utilizado na elaboração do modelo geológico conceitual. Escala, à esquerda no afloramento, equivale a 2,0 m.

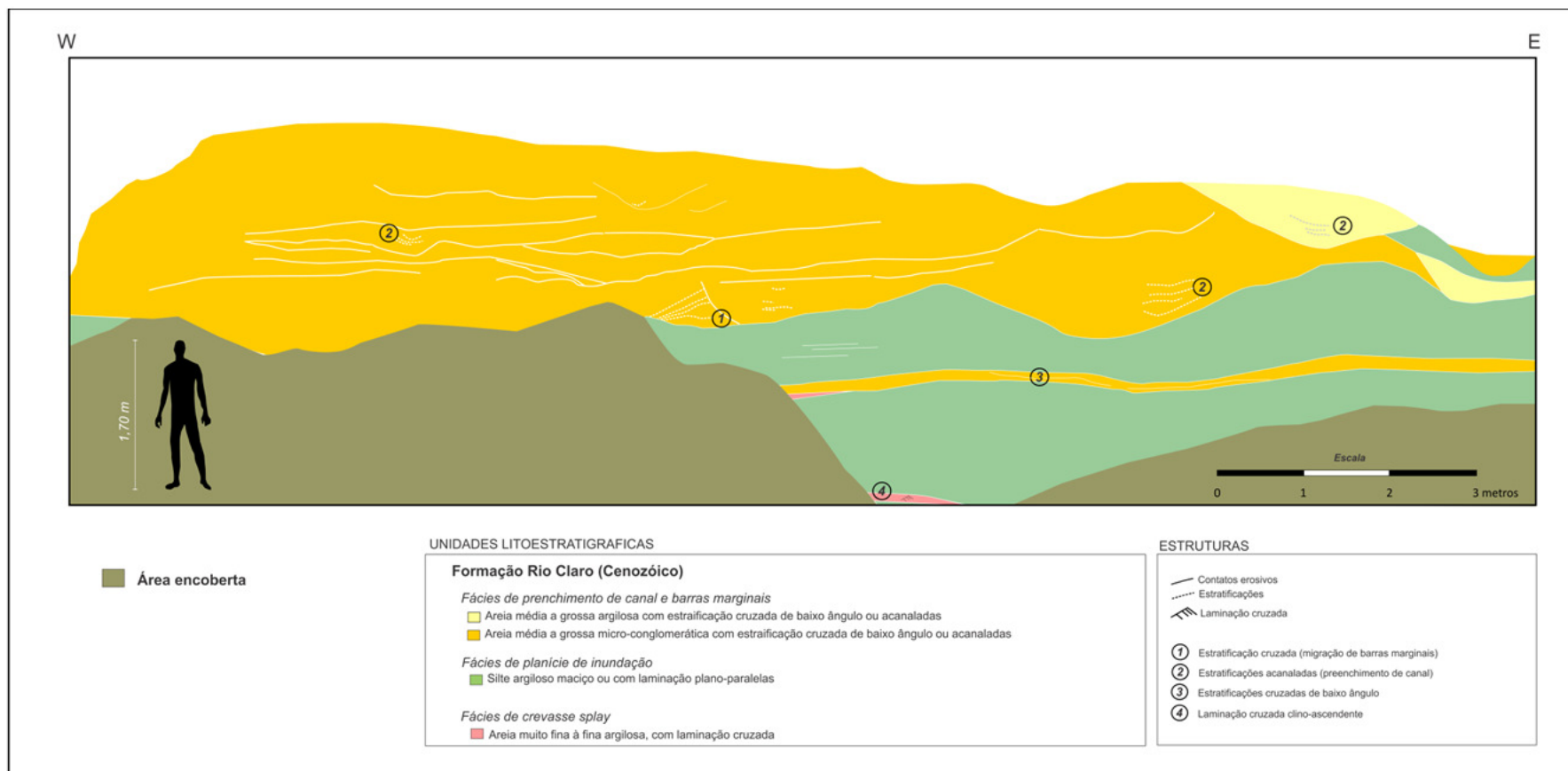


Figura 34 – Ilustração esquemática do Afloramento Modelo para a área de estudo, com a indicação das principais estruturas e litologias reconhecidas em campo.

A porção inferior do afloramento é composta por lamitos de planície de inundação. Nesses lamitos são registradas inserções esparsas de lentes delgadas (poucos centímetros de espessura) de arenitos finos argilosos de *crevasse splay*, exibindo laminações cruzadas (Figura 35). Na porção médio-superior desses lamitos, ocorre depósito delgado de arenitos grossos microconglomeráticos, de canal fluvial; esse depósito foi quase totalmente erodidos do registro sedimentar, sendo recoberto por fácies de planície de inundação (Figura 34).



Figura 35 – Lente de arenitos finos argilosos com laminações cruzadas de fácies de *crevasse splay*. Notar arenitos esbranquiçados, de canal fluvial, sobrepostos. (Afl. Modelo)

A porção superior do afloramento é representada majoritariamente por arenitos médios a grossos microconglomeráticos, com estratificações cruzadas em geral incipientes, tabulares e de baixo ângulo (Figura 36), ou acanaladas de pequeno e médio porte, que cortam as camadas de lamitos (Figura 34). Estes arenitos constituem depósitos de canal fluvial que erodem os depósitos de planície de inundação sotopostos. Os corpos de arenitos possuem base acanalada e topo aplainado, apresentando espessuras variando de poucos decímetros até cerca de 2 m, resultado do amalgamento de depósitos de canal (barras fluviais). Nas camadas arenosas é possível identificar superfícies

erosivas que marcam a sobreposição e truncamento de canais, denotando repetidos eventos de agradiação vertical e migração lateral.



Figura 36 – Depósitos de canal com estratificação cruzada de baixo ângulo (Afl. Modelo).

A partir desses dados definiu-se o modelo deposicional para a área de estudo: sistema fluvial meandrante, com amalgamento de canais marcados pela acreção vertical de litotipos arenosos, intercalados a fácies de planície de inundação, dominantes na área.

A Figura 37 ilustra o modelo conceitual da distribuição litológica da porção superior da zona saturada, com base nas descrições de afloramentos nas proximidades da área de estudo, correspondendo ao intervalo com presença de LNAPL no meio poroso. A Figura 38 exhibe uma seção geológica SW-NE, transversal aos paleocanais, com a interpretação faciológica em subsuperfície. A Figura 39 ilustra uma seção aproximadamente W-E, em corte paralelo e lateral ao corpo principal de canais.

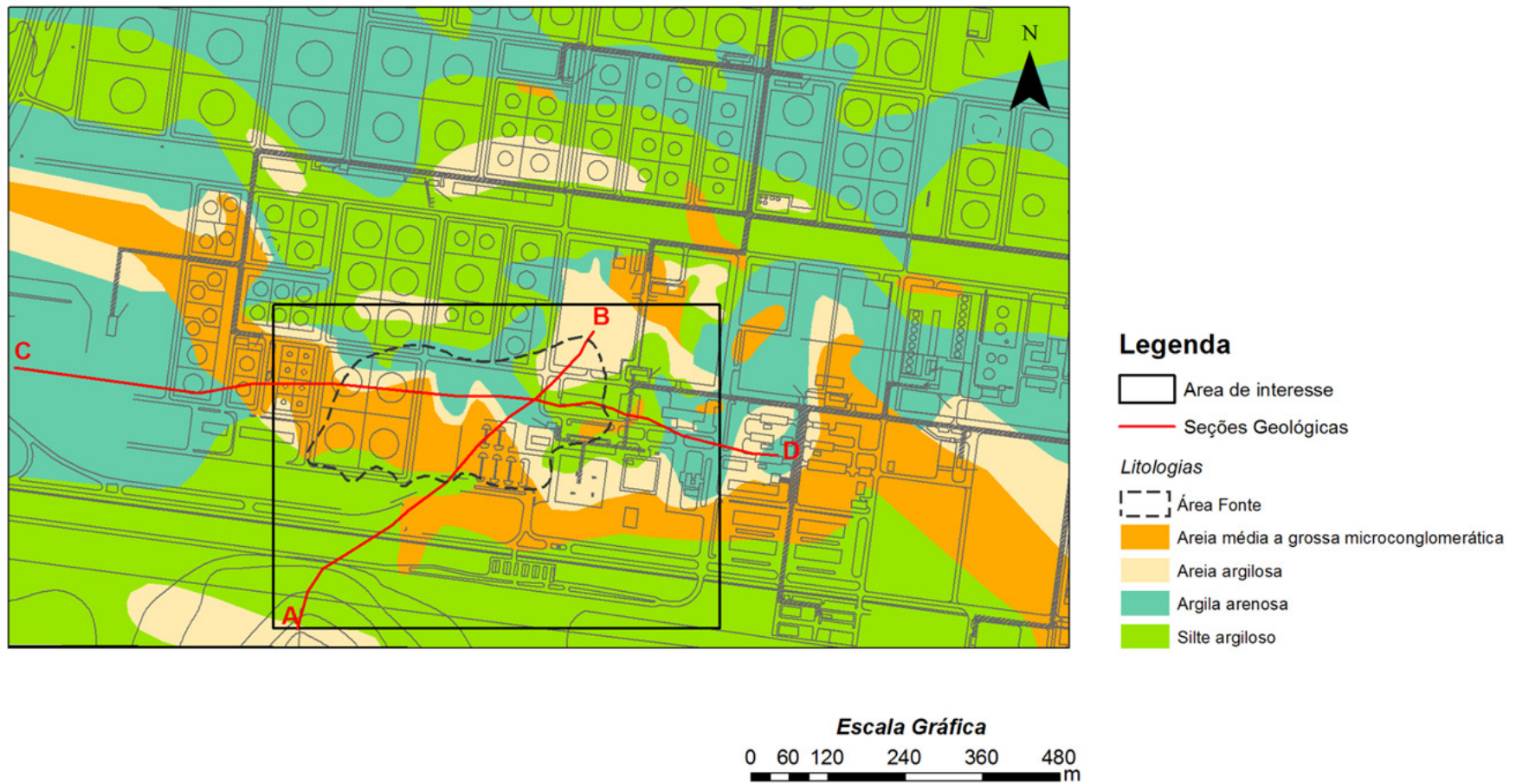


Figura 37 – Distribuição das litofácies na porção superior da zona saturada da área de interesse, e localização das seções geológicas (SW-NE [A-B] e W-E [C-D]) elaboradas para a área de estudo.

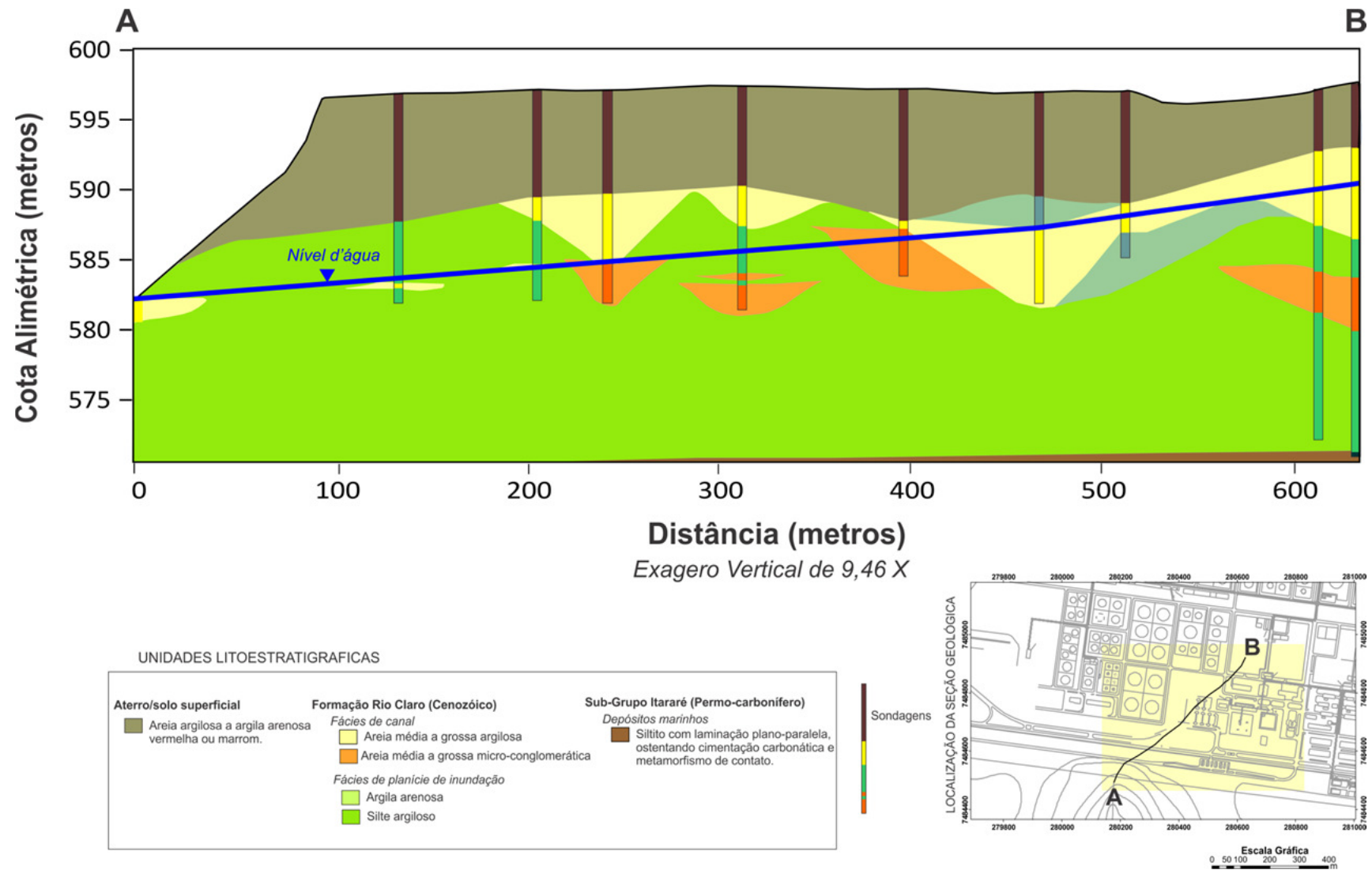
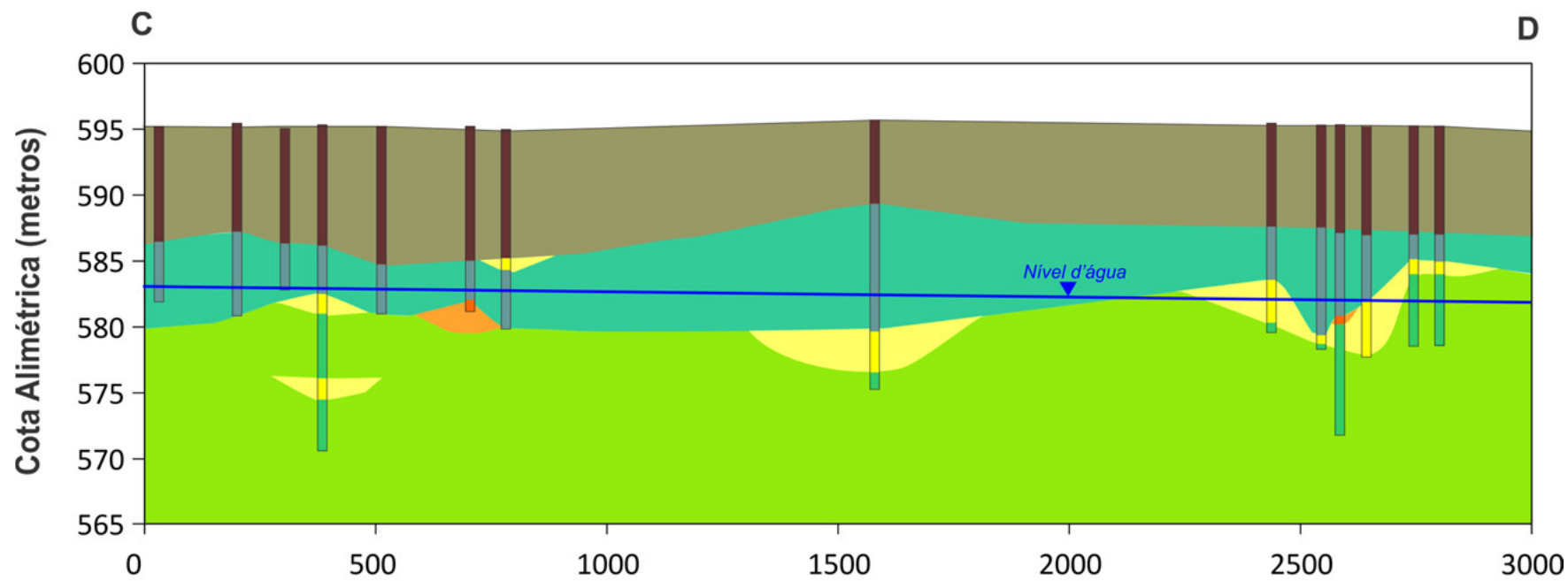


Figura 38 – Seção Geológica A-B (SW-NE).



Distância (metros)
Exagero Vertical de 27,58 X

UNIDADES LITOESTRATIGRAFICAS

Aterro/solo superficial	Formação Rio Claro (Cenozóico)	Sub-Grupo Itararé (Permo-carbonífero)
Areia argilosa a argila arenosa vermelha ou marrom.	Fácies de canal Areia média a grossa argilosa Areia média a grossa micro-conglomerática	Depósitos marinhos Siltito com laminação plano-paralela, ostentando cimentação carbonática e metamorfismo de contato.
	Fácies de planície de inundação Argila arenosa Silte argiloso	

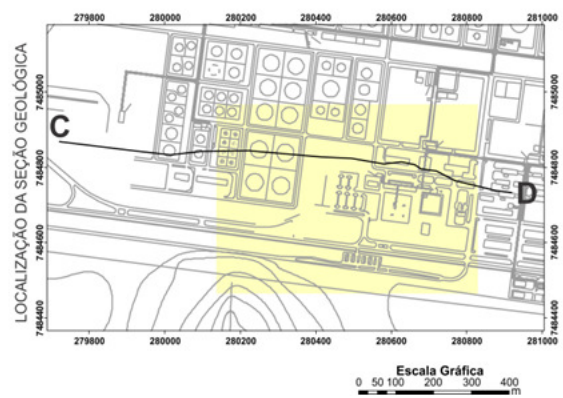


Figura 39 – Seção Geológica C-D (W-E).

As litologias pertencentes à fácies de canal se concentram em uma faixa aproximadamente leste-oeste, indicando que os canais fluviais ao tempo da deposição seguiam tal direção. Embora possa sugerir a presença de apenas um único canal individual, na realidade constituem o registro do amalgamento de canais com migração lateral restrita, como sugere o modelo deposicional em rios meandranes. Os limites desses diferentes canais não são passíveis de identificação a partir das descrições de sondagens.

Na área de estudo, a Formação Rio Claro é marcada por grande heterogeneidade litológica, responsável pela existência de forte contraste nos valores de permeabilidade, bem como nos valores de porosidade total e efetiva, tamanho e distribuição dos poros. A heterogeneidade desses parâmetros do aquífero responde pela complexidade na distribuição do LNAPL no meio poroso, bem como no transporte da fase dissolvida. A porção superior do aquífero, ilustrada na Figura 37, é marcada por fortes variações litológicas e se sobrepõe a um intervalo com predomínio de lamitos compactos. Esses lamitos, dotados de baixa permeabilidade, porosidade efetiva e tamanho dos poros, comportam-se como barreira hidráulica que impediu a migração do LNAPL para porções mais profundas do aquífero, mesmo quando o nível d'água desceu para níveis muito reduzidos. Desse modo, o LNAPL se distribuiu acima do intervalo contendo lamitos.

É interessante notar que os poços de monitoramento que cortam lentes arenosas contidas nos lamitos (RE-PM-76B e RE-PM-82B) apresentaram concentrações de compostos BTEX abaixo do limite de detecção, indicando que os lamitos também restringem o transporte da fase dissolvida desses compostos para porções mais profundas.

7.2 – Potenciometria e Flutuação do Nível d'Água

A partir dos dados de carga hidráulica, adquiridos pela leitura periódica do nível d'água dos poços de monitoramento, foi possível avaliar a variação temporal do nível piezométrico do aquífero local, reflexo da oscilação sazonal e

de variações induzidas pelos poços de bombeamento. As leituras do nível d'água foram empreendidas com uma periodicidade média de 15 dias.

Comparando-se a oscilação do nível d'água com os valores de precipitação acumulada mensal (Figura 40), nota-se um descompasso de aproximadamente quatro meses entre o período em que se verificam os maiores valores de precipitação e a máxima ascensão na hidrógrafa dos poços de monitoramento. Esta diferença representa o tempo necessário para que a água infiltre no solo, alcance a porção superior da zona saturada e recarregue o aquífero.

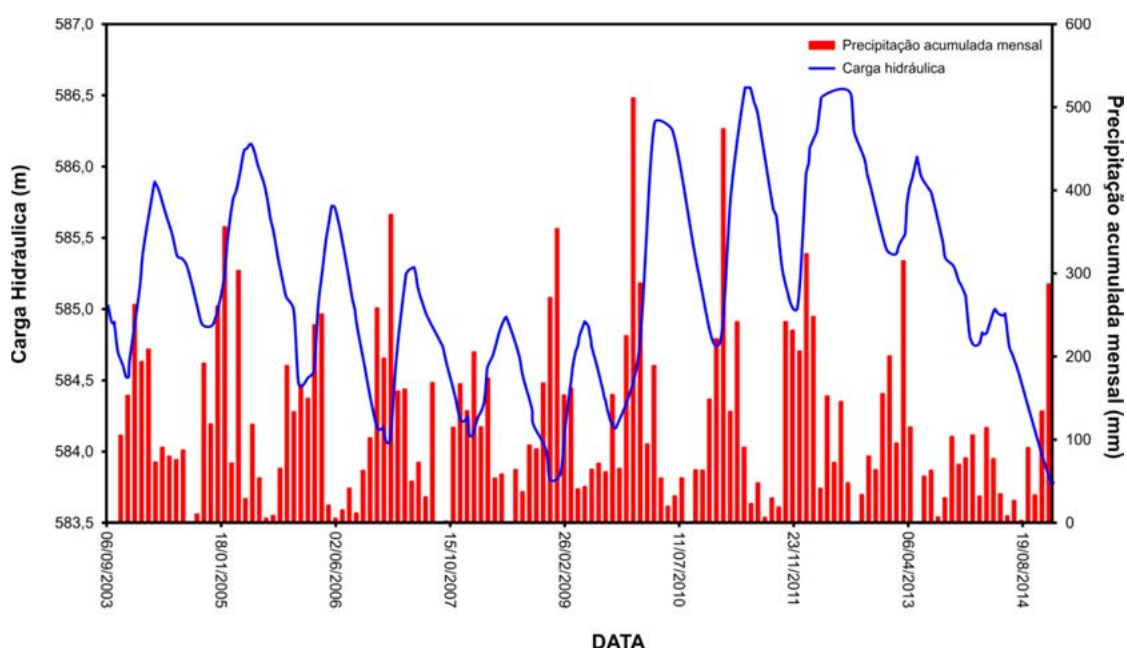


Figura 40 – Precipitações acumuladas mensais e hidrógrafas do poço de monitoramento RE-PM-57, localizado a montante da área de estudo e, portanto, distante da influência direta dos poços de bombeamento.

A presença de poços multiníveis, com filtros instalados em diferentes profundidades, permitiu mensurar a diferença de carga hidráulica em profundidade e em camadas geológicas distintas. As cargas hidráulicas de pares de poços multiníveis (mais raso e mais profundo) mostraram-se similares. A similaridade de carga hidráulica em diferentes intervalos de profundidade demonstra que, a despeito das diferenças de profundidade e das diferenças de condutividade hidráulica, não ocorrem inflexões das superfícies

equipotenciais, como esperado, indicando condição de fluxo horizontal. Desse modo, verifica-se que as superfícies equipotenciais na área são aproximadamente verticais, o que indica que, apesar das suposições iniciais, a presença de camadas métricas de lamitos com valores reduzidos de condutividade hidráulica não impõe ao aquífero uma condição de confinamento. É possível assim afirmar que o aquífero, ao menos em sua porção superior, é do tipo livre em toda sua extensão.

A direção de fluxo na área de estudo é aproximadamente NE-SE e as velocidades lineares médias de fluxo são elevadas, com média de 92,5 m/ano. Os mapas potenciométricos da Figura 41 foram gerados a partir de dados obtidos de leituras de nível d'água em dois dias de períodos sazonais distintos – 16/12/2006 e 14/05/2012. Nesses mapas é possível identificar um maior incremento do gradiente hidráulico na porção sul, resultado da ação conjugada de litologias menos permeáveis nessa porção e da proximidade da zona de descarga, representada por um córrego nas adjacências da área de estudo. A comparação entre esses mapas potenciométricos permite verificar a existência de diferença de aproximadamente 2,0 m entre os valores de carga hidráulica de ambos, o que demonstra uma ampla variação do nível d'água ao longo do período monitorado.

As estimativas de recarga líquida foram realizadas pelo método WTF (*Water Table Fluctuation*), proposto por Heally e Cook (2002), que permite calcular os valores de recarga a partir da flutuação do nível d'água. Esse método requer o conhecimento dos valores de rendimento específico (S_y) do aquífero, informações estas obtidas em Pede (2009). Em função das litologias descritas na faixa de flutuação do nível d'água na área de estudo, foi selecionado o valor de 0,22 para S_y , admitido como o mais representativo.

Verifica-se que os valores de recarga líquida variam amplamente e são diretamente correlacionáveis aos volumes de precipitação registrados.



Figura 41 – Mapas potenciométricos gerados a partir da mensuração das cotas do nível d'água nos dias: A) 16/12/2007 e B) 24/05/2012.

Tendo em vista a forte influência exercida pela flutuação do nível d'água no comportamento do LNAPL e fase dissolvida, faz-se necessário estimar a quantidade de água que ingressa no aquífero por recarga. A Figura 42 ilustra os valores de recarga líquida média, calculada pelo método WTF, entre os anos de 2006 e 2014. Ressalta-se que esses valores foram obtidos a partir da média aritmética dos valores de recarga, calculados para todos os poços de monitoramento nos quais se dispunham de informações de carga hidráulica, tendo-se o cuidado de não se utilizar dados dos poços situados próximos aos de bombeamento. Observa-se que, embora com tal cautela, espera-se que os valores de recarga calculados sejam menores que os valores reais, uma vez que a contínua extração de água por bombeamento interfere na potenciometria de toda a área de estudo.

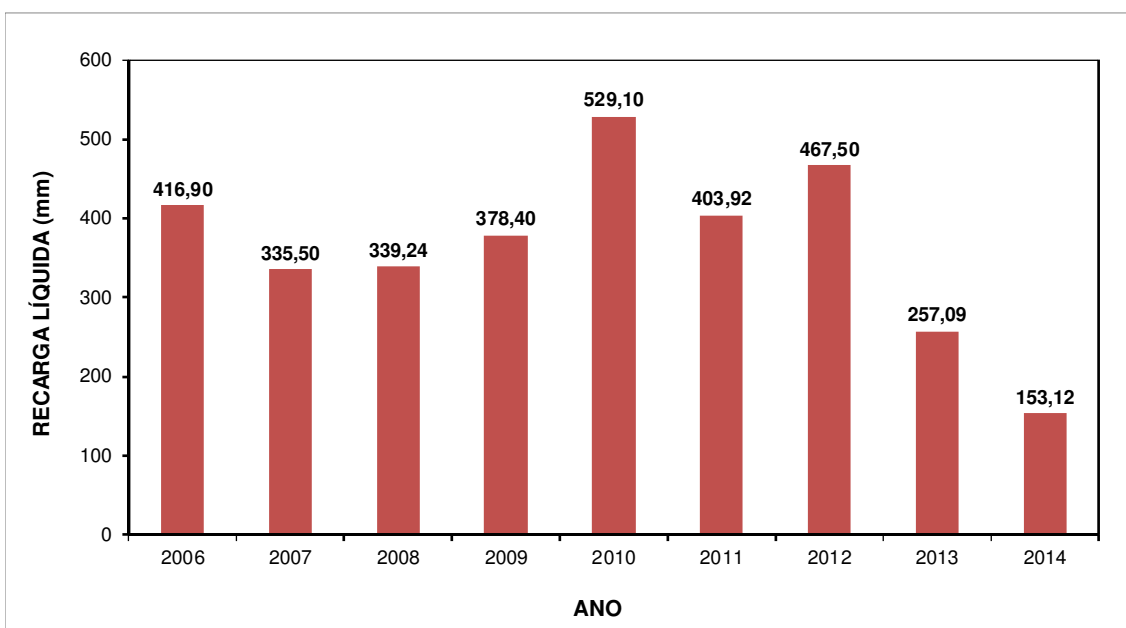


Figura 42 – Valores de recarga líquida média nos anos de 2006 a 2014. Esses valores foram obtidos a partir da média dos valores de recarga em poços de monitoramento distantes dos poços de bombeamento.

A Tabela 6 exhibe os valores de precipitação acumulada anual, recarga líquida anual e razão Precipitação/Recarga. Como é possível verificar, o maior valor de recarga líquida na área foi registrado em 2010 (639,10 mm), o que está relacionado aos elevados índices de precipitação em 2009, de cerca de 1902,90 mm, que é 501,20 mm superior à média história registrada. Por outro

lado, o menor valor de recarga líquida foi registrado em 2014, 153,12 mm, em resposta à baixa precipitação total anual acumulada em 2013, de 1131,40 mm, que está 270,30 mm abaixo da média histórica. Ainda é possível observar que, em média, os valores calculados de recarga representam 26% da precipitação acumulada anual.

Tabela 6 – Precipitação acumulada anual, Recarga líquida e razões Recarga/Precipitação.

Ano	Precipitação (mm)	Recarga (mm)	Precipitação/Recarga
2004	1382,90	362,78	0,26
2005	1516,10	403,46	0,27
2006	1281,90	416,90	0,33
2007	1642,10	335,50	0,20
2008	1293,50	339,24	0,26
2009	1337,80	378,40	0,28
2010	1745,10	429,10	0,25
2011	1511,50	403,92	0,27
2012	1757,10	467,50	0,27
2013	1175,80	257,09	0,22
2014	684,30	153,12	0,22

Em área, contudo, a recarga não se distribui homogeneamente, com tendência de os maiores valores serem registrados em poços com cargas hidráulicas mais elevadas (Figura 43), localizados na região norte da área, e declinarem progressivamente para sul, onde as cargas hidráulicas são menores. Isto provavelmente decorre do fato de os poços com menores valores de carga hidráulica estarem situados próximos da zona de descarga, e aqueles com maior carga hidráulica estarem situados mais próximos do divisor de fluxo.

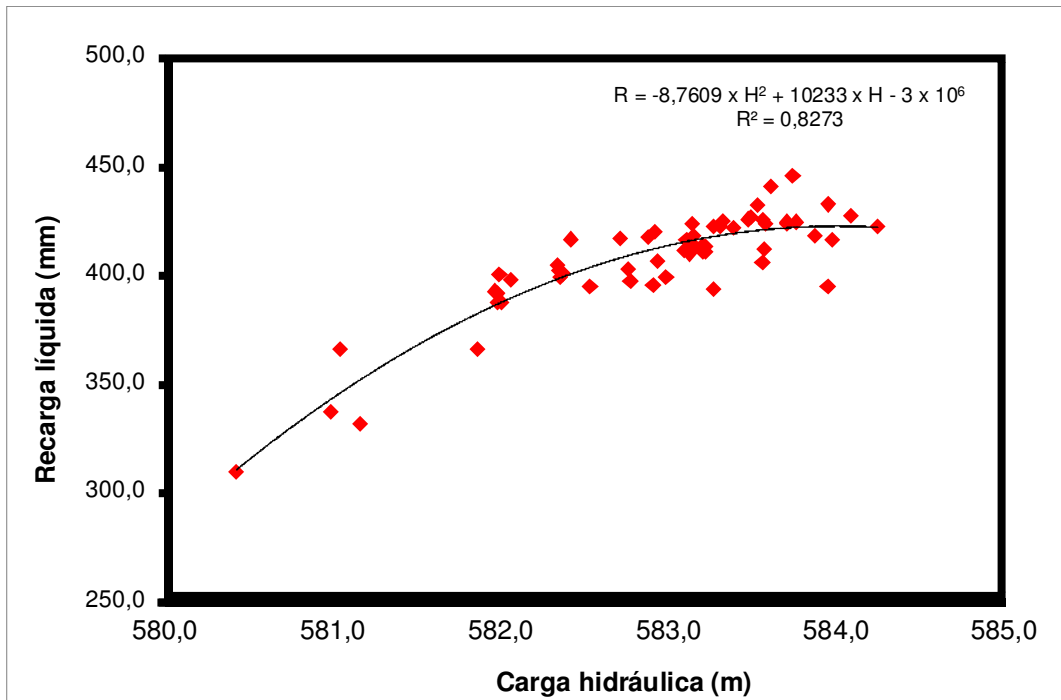


Figura 43 – Dispersão entre os valores de recarga líquida do ano de 2012 em função da carga hidráulica. Não foram utilizados dados de poços de monitoramento próximos aos de bombeamento, para impedir estimativas errôneas de recarga.

Essa tendência na distribuição espacial dos valores de recarga também pode ser observada na Figura 44, gerada a partir da regressão de uma superfície planar aos dados desse parâmetro; os valores de recarga líquida tendem a decrescer de nordeste para sudoeste. A Figura 44 mostra, ainda, que nas proximidades dos poços de bombeamento, os valores de recarga calculados são menores que em regiões adjacentes, uma vez que a extração de grandes volumes de água pode subtrair parcelas expressivas do montante de água que ingressa por recarga. Nesse caso, a recarga líquida estimada em poços de monitoramento próximos a poços de bombeamento é subestimada e não representa os valores reais desse parâmetro.

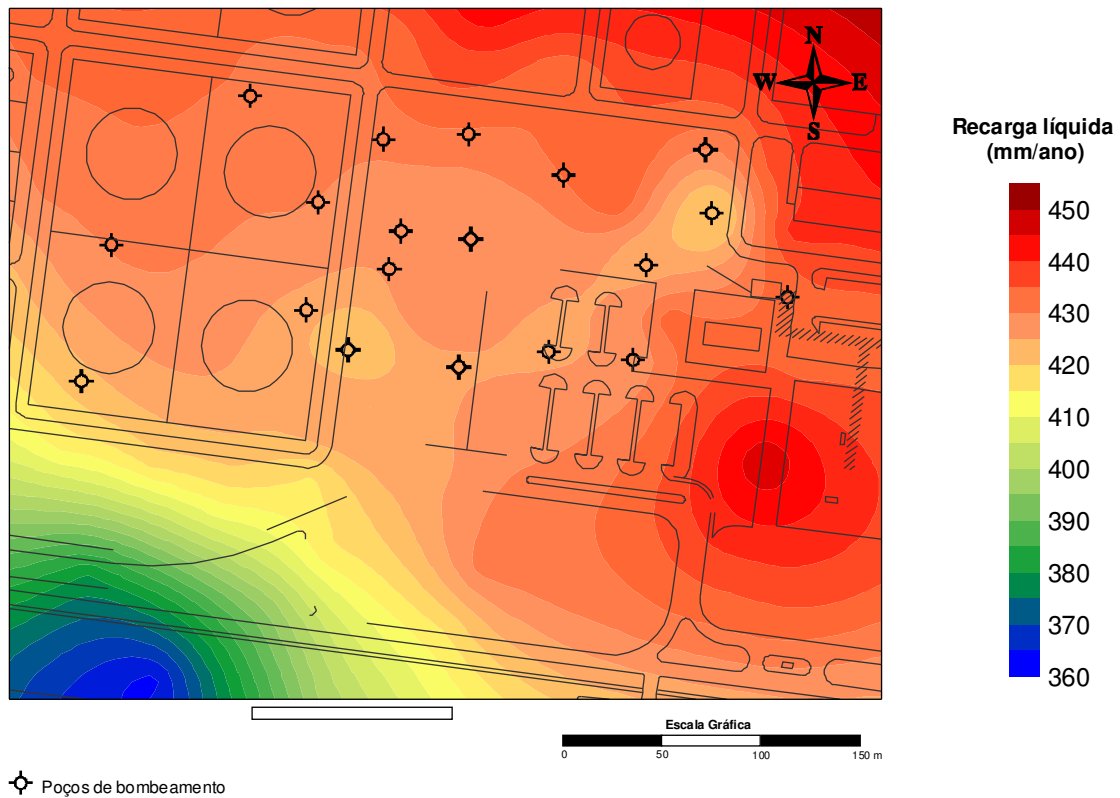


Figura 44 – Distribuição dos valores de recarga líquida no ano de 2012. Notar a existência de uma tendência de decréscimo dos valores de recarga de nordeste para sudoeste.

Adicionalmente, é possível observar que os valores de recarga calculados em poços de monitoramento próximos aos de bombeamento são subestimados em função da extração de água do aquífero.

7.3. Caracterização Hidráulica

A compreensão da distribuição das diferentes litologias que compõem o aquífero e os valores de condutividade hidráulica nessas litologias permitem determinar a variação espacial das velocidades de escoamento no meio poroso e de transporte dos compostos de interesse.

A caracterização hidráulica na área de estudo e áreas contíguas foi efetuada a partir de ensaios de *slug*, que permitiram mensurar valores de condutividade hidráulica nas porções adjacentes à seção filtrante dos poços de monitoramento. Os poços de monitoramento, em sua maior parte, possuem seção filtrante situada em intervalos específicos da zona saturada, fornecendo valores médios de condutividade hidráulica dessas porções do aquífero. No caso de poços multiníveis, foi possível determinar os valores de condutividade

hidráulica de porções mais profundas do aquífero (Profundidades de 15 m a 18 m).

A Tabela 7 apresenta as litologias e os respectivos intervalos de valores de condutividade hidráulica obtidos em campo, na área de estudo e adjacências. Tal associação é possível sob a premissa de que a determinação da condutividade hidráulica fornece um valor representativo para cada litologia presente no entorno da seção filtrante do poço de monitoramento. Desse modo, a partir da identificação de litologias em subsuperfície e conhecendo-se o perfil construtivo do poço de monitoramento é possível atribuir valores de condutividade hidráulica a litologias específicas.

Tabela 7 – Litologias presentes na área de estudo e respectivos valores de condutividade hidráulica, mensurados em poços de monitoramento na área de estudo e áreas contíguas.

Litologia	Condutividade Hidráulica (m/s)			
	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo	Nº de Ensaios
Silte argiloso litificado	$7,39 \times 10^{-8}$	$2,71 \times 10^{-7}$	$5,45 \times 10^{-7}$	13
Silte argiloso friável	$7,48 \times 10^{-7}$	$3,30 \times 10^{-6}$	$6,64 \times 10^{-6}$	44
Argilito arenoso	$7,20 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-5}$	$3,82 \times 10^{-5}$	31
Arenito médio argiloso	$5,23 \times 10^{-5}$	$7,27 \times 10^{-5}$	$8,98 \times 10^{-5}$	5
Arenito médio a grosso microconglomerático	$1,03 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-4}$	23

A regressão multivariada permite estabelecer a relação existente entre uma determinada variável dependente e outras variáveis independentes. A fim de estimar a dependência dos valores de condutividade hidráulica e a natureza textural dos sedimentos que compõem a porção saturada local, foram realizadas regressões múltiplas entre os parâmetros retirados das curvas granulométricas de amostras recuperadas de furos de sondagens e os valores de condutividade hidráulica obtidos na área de estudo. Visando manter a representatividade dessa análise, foram selecionados poços com seção

filtrante situada em litologias relativamente homogêneas. Desse modo buscou-se assegurar que os ensaios de *slug* amostrassem valores de condutividade hidráulica de uma litologia específica.

7.4. Caracterização da Área-Fonte

7.4.1. Distribuição do LNAPL no meio poroso

Corroborando as observações de Pede (2009), durante a execução de sondagens para instalação de poços de monitoramento na área estudo, foi constatada a presença de fase livre em muitas amostras recuperadas na zona saturada. A Figura 45 ilustra um desses casos, em que é verificada a presença de grande quantidade de LNAPL em amostra recuperada com *liner* a 0,40 m abaixo do nível d'água, no momento da amostragem.

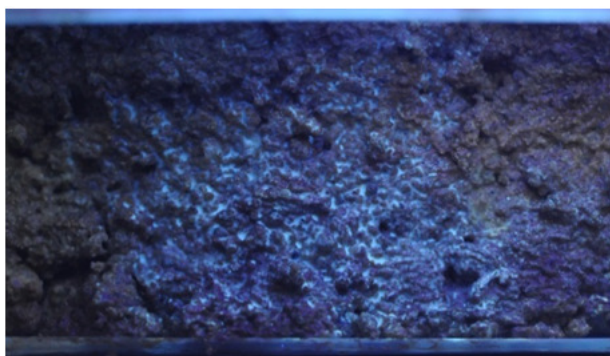


Figura 45 – LNAPL (material esbranquiçado) sob luz ultravioleta, em amostras recuperadas com *liners* a 11,5 m de profundidade e 0,4 m abaixo do nível d'água, no momento da amostragem.

Um ensaio de LIF executado na área corrobora as constatações de Pede (2009) a respeito da existência de grandes intervalos verticais portadores de QAV. Como ilustrado na Figura 46, o LNAPL se distribui em um intervalo de aproximadamente 3,0 m, sendo que a maior parte encontra-se abaixo do nível d'água. No dia de execução do ensaio de LIF, o poço de monitoramento ao

lado apresentou apenas 6 centímetros de fase livre em seu interior, embora já tenha apresentado 1,8 m de fase livre em setembro de 2006.

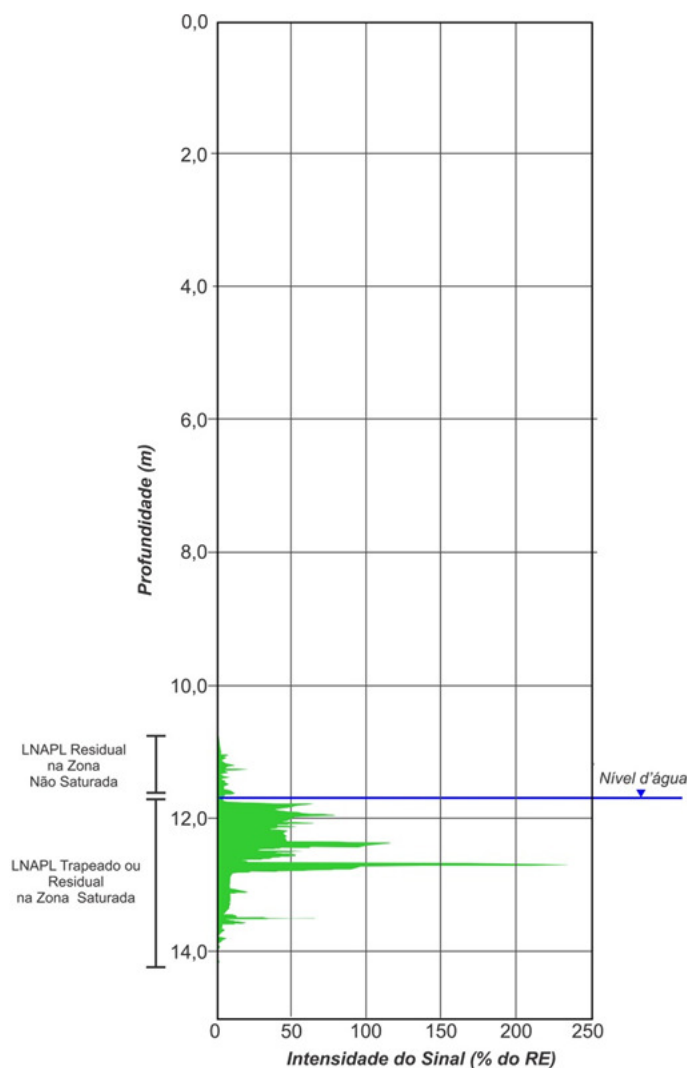


Figura 46 – Perfil gerado a partir do ensaio de LIF. A intensidade do sinal é um indicador da quantidade de LNAPL no meio poroso. Os resultados indicam a existência de um grande intervalo vertical portador de hidrocarbonetos, e que a maior parte do LNAPL estava concentrada abaixo do nível d'água no momento da execução do ensaio.

A identificação de LNAPL em *liners* amostrados abaixo do nível d'água somada aos resultados apresentados pelo ensaio de LIF corroboram as informações presentes no trabalho de Pede (2009), cujos resultados apontavam para a existência de um grande volume de LNAPL trapeado na zona saturada, em razão da grande amplitude da flutuação do nível d'água observada ao longo dos anos. É interessante destacar que o LIF indicou a presença de aproximadamente 1 m de fase residual acima do nível d'água,

enquanto o poço de monitoramento próximo do ensaio possuía apenas 6 cm de fase livre em seu interior, demonstrando que essa porção do LNAPL da zona não saturada não é móvel.

Em determinados períodos, face ao rebaixamento do nível d'água e ao conseqüente destrapeamento de parte do LNAPL do meio poroso, que passa a migrar para os poços de monitoramento, grandes espessuras de fase livre foram registrados nos poços de monitoramento (Figura 47).



Figura 47 – *Bailer* com LNAPL retirado de um poço de monitoramento próximo do local de vazamento.

A Figura 48 (A-D) permite avaliar a abrangência da área-fonte, bem como variações bastante expressivas nos valores de espessura de fase livre nos poços de monitoramento, ao longo do tempo, em virtude da flutuação do nível d'água. Nota-se que os limites das áreas com fase livre, delineadas com base nos dados de poços de monitoramento, não coincidem com os limites da área-fonte, indicando que nas porções marginais da área-fonte é registrada a presença de fase livre apenas de maneira esporádica.

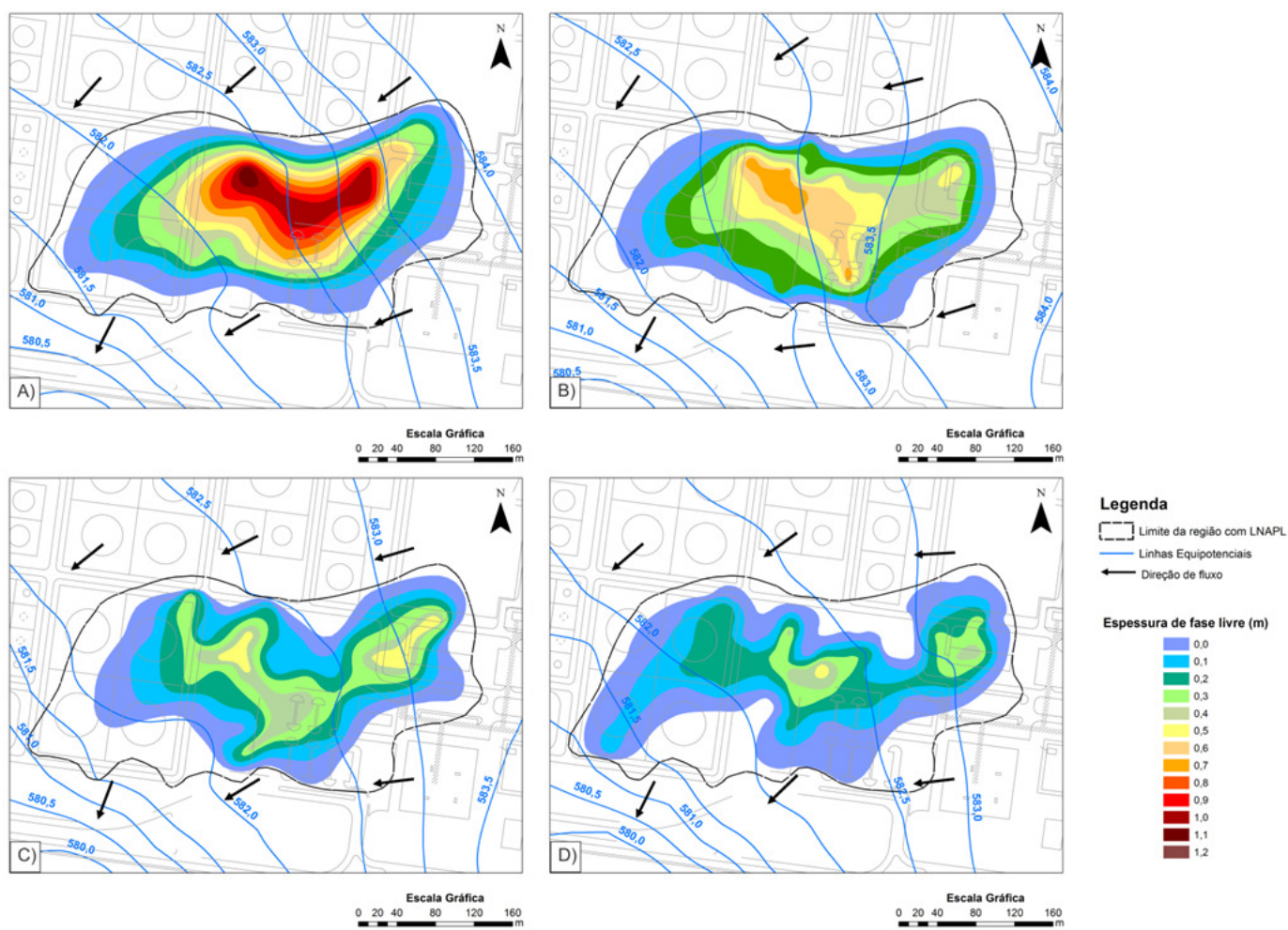


Figura 48 – Mapas de Espessura de Fase Livre nos poços de monitoramento em diferentes períodos. A) Novembro de 2006; B) Novembro de 2007; C) Setembro de 2009, D) Dezembro de 2010.

As espessuras de fase livre mensuradas no interior dos poços de monitoramento refletem a saturação de LNAPL no meio poroso, considerando-se as características das litologias adjacentes à seção filtrante do poço. Como descrito por Chaberneau (2007), se uma longa série histórica das variações de espessura de fase livre estiver disponível, o emprego da espessura máxima registrada permite estimar o perfil de saturação do LNAPL. Desse modo, a partir do emprego dos valores máximos de espessuras de fase livre medidos, dos parâmetros extraídos da curva de retenção do aquífero e das propriedades físicas do LNAPL, obtidos de Pede (2009), foi possível construir os perfis de saturação ilustrados na Figura 49, para dois pontos distintos na área-fonte.

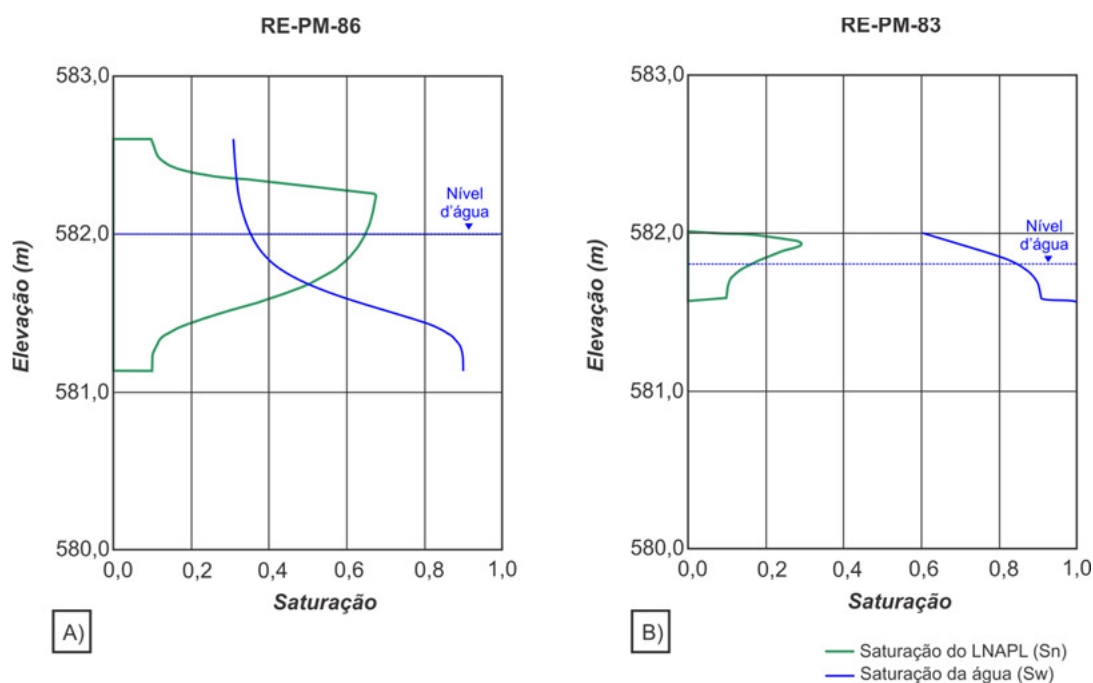


Figura 49 – Perfil de saturação de LNAPL e água em dois poços, empregando-se o modelo de Chaberneau (2007), a partir da espessura de fase livre e parâmetros do aquífero identificados por ensaios de curva de retenção. A) Perfil de saturação de poço que registrou espessura de fase livre de 1,80 m. B) Perfil de saturação de poço que registrou espessura de fase livre de 0,56 m. Notar que no perfil de saturação ilustrado em A a distribuição vertical e a saturação de LNAPL são muito superiores aos ilustrados em B. Também é possível observar que o intervalo com LNAPL residual em A é de aproximadamente 0,6 m, ao passo que em B é de aproximadamente 0,2 m.

A avaliação das curvas mostradas na Figura 49 (A e B) indica que as áreas com grandes espessuras de fase livre na porção central da área-fonte correspondem a porções do aquífero com saturações elevadas e distribuição

vertical mais ampla de LNAPL, com grandes quantidades de LNAPL residual acima do nível d'água. Por outro lado, espessuras reduzidas observadas nas porções marginais da área-fonte são indicativas de saturações reduzidas, com intervalo vertical de LNAPL mais restrito e quantidades reduzidas de LNAPL residual acima do nível d'água.

7.4.2. Caracterização do LNAPL

As investigações conduzidas por Pede (2009) já haviam constatado que a totalidade do LNAPL presente na área de estudo é representado por querosene de aviação. Contudo, em virtude de particularidades geológicas verificadas, do efeito da flutuação do nível d'água e da operação do sistema de remediação, é esperada a existência de diferenças significativas no grau de intemperismo do LNAPL.

Como mencionado por Suthersan et al. (2015), o LNAPL é admitido, de maneira equivocada, como uma fonte infinita de contaminação. Contudo, como demonstrado por esses autores, o LNAPL passa por constantes mudanças de composição dentro dos aquíferos em razão da perda de compostos leves por volatilização e solubilização em água. Com o intuito de se avaliar o grau de depleção dos compostos BTEX no LNAPL, foram coletadas amostras de fase livre presente em 18 poços de monitoramento distribuídos em porções distintas da área-fonte, bem como uma amostra de QAV fresco para comparação. A partir da determinação da concentração desses compostos por cromatógrafo gasoso GC/MS, foi possível avaliar os diferentes estágios de intemperismo do LNAPL na área estudada.

As Figuras 50 e 51 ilustram, respectivamente, os cromatogramas de uma amostra de QAV fresca e uma amostra em estágio de intemperismo avançado. Nota-se que na amostra intemperizada ocorre forte perda de intensidade dos picos, referentes tanto às cadeias dos compostos aromáticos quanto às dos alifáticos, denotando o grau de depleção do LNAPL na área.

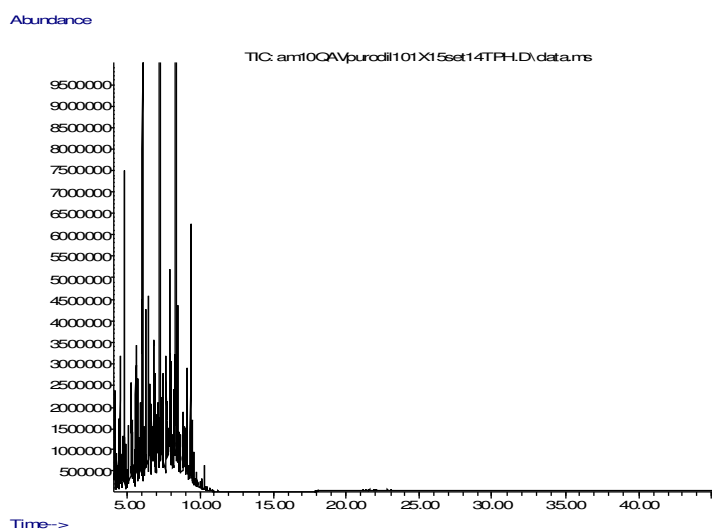


Figura 50 – Cromatograma GC-MS da análise de TPH de amostra de querosene de aviação fresca..

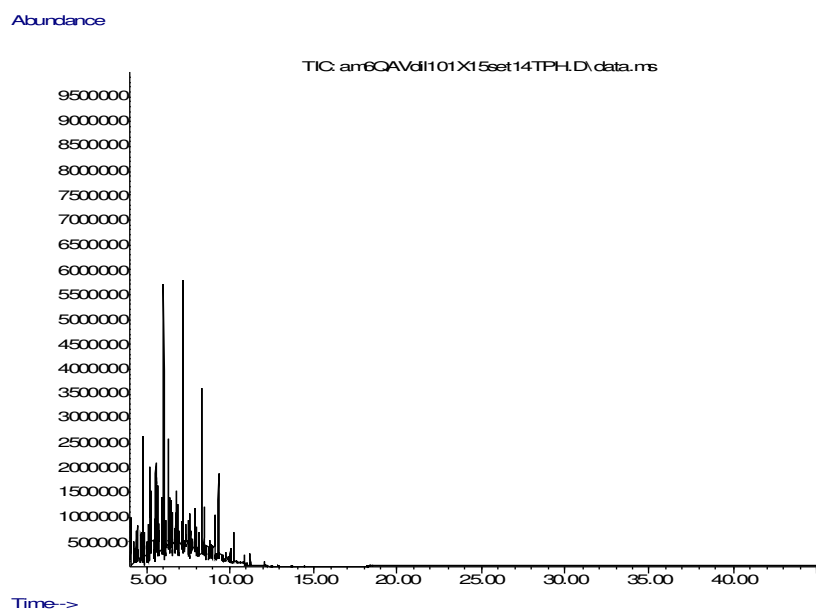


Figura 51 – Cromatograma GC-MS da análise de TPH de amostra de LNAPL coletada no poço RE-PM-98.

Em virtude de diferenças no estágio de intemperismo do LNAPL, procedeu-se à determinação da quantidade de compostos BTEX ainda remanescentes nas amostras de LNAPL coletados em 15 poços de monitoramento, nos meses de agosto e dezembro de 2014. Para comparação,

foi incluída a análise de uma amostra de QAV recém-processado. A Tabela 8 apresenta a quantidade dos compostos aromáticos nessas amostras.

Tabela 8 – Concentração de compostos BTEX em amostras de QAV recuperados em 15 poços de monitoramento e em uma amostra fresca

ID	Benzeno (g/l)	Etilbenzeno (g/l)	Tolueno (g/l)	Xilenos totais (g/l)
RE-PM-115A	0,016	0,132	1,096	4,857
RE-PM-53	<0,001	0,013	0,832	3,848
RE-PM-55	<0,001	0,056	0,854	3,899
RE-PM-56	<0,001	0,011	0,577	3,292
RE-PM-63	<0,001	0,023	0,642	3,942
RE-PM-65	<0,001	0,059	0,603	4,707
RE-PM-75	<0,001	0,014	0,327	2,978
RE-PM-82A	0,014	0,092	0,824	4,158
RE-PM-51	<0,001	0,120	0,885	4,289
RE-PM-86	0,016	0,103	0,678	2,784
RE-PM-99A	<0,001	0,002	0,671	3,157
RE-PM-100A	0,012	0,030	0,683	3,120
RE-PM-87	<0,001	0,049	0,632	3,673
RE-PM-88	<0,001	0,010	0,697	3,554
RE-PM-95	<0,001	0,056	1,154	4,783
RE-PM-97	<0,001	0,150	0,884	3,998
RE-PM-98	<0,001	<0,001	0,188	1,099
RE-PM-99A	0,003	<0,001	1,036	3,174
QAV fresco	0,028	0,423	1,199	5,467

A comparação dos resultados das amostras de poços de monitoramento com a de QAV fresco indica que as amostras de LNAPL dos poços de monitoramento encontram-se depletadas em compostos BTEX, especialmente em benzeno, que possui valores abaixo do limite de detecção em 13 das 18 amostras analisadas. Embora a concentração de benzeno detectada seja reduzida em comparação à dos demais compostos BTEX, seu valor de solubilidade é mais elevado (1780 mg/L) e é esperado que seu particionamento para a água seja mais efetivo. Em virtude disso, espera-se que o benzeno seja removido mais rapidamente do LNAPL que os demais compostos BTEX.

Situação oposta à do benzeno é observada em relação aos xilenos totais, que se encontram menos depletados, tendo em vista que a quantidade deste composto no QAV é elevada em comparação com os demais compostos BTEX; sua solubilidade é reduzida (167 mg/L), o que implica em taxas de particionamento menos efetivas.

A Figura 52 ilustra o mapa de concentrações dos compostos BTEX em amostras de QAV, com base nos valores apresentados na Tabela 8. Verifica-se que na porção da área-fonte o LNAPL apresenta concentrações mais elevadas de compostos monoaromáticos do que nas porções marginais.

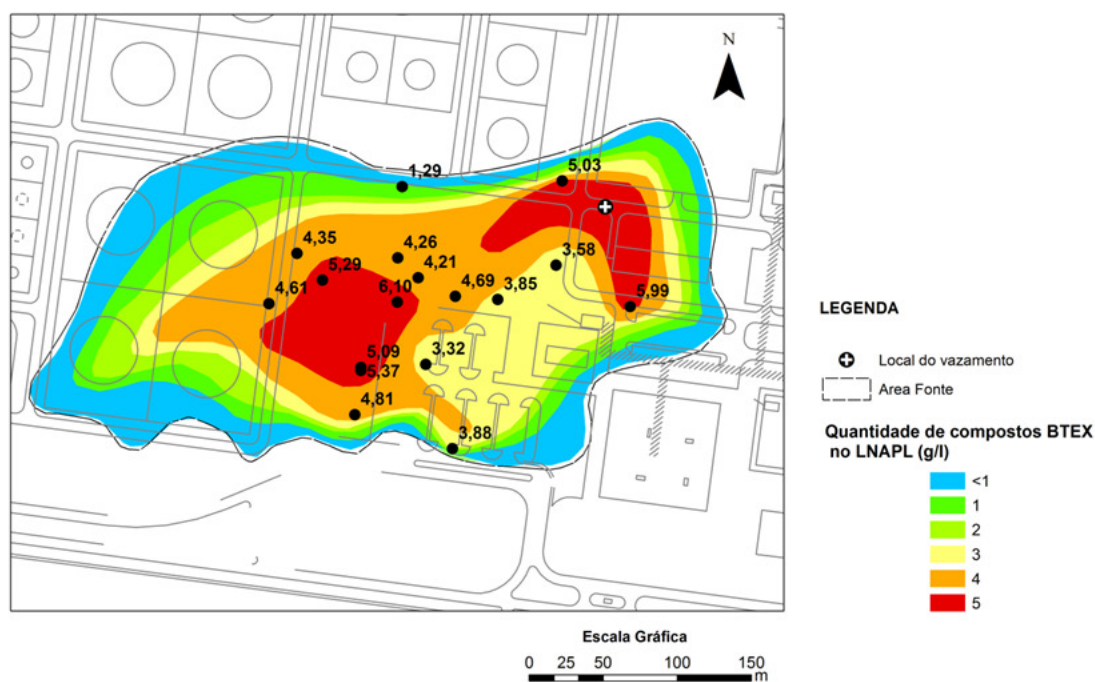


Figura 52 – Mapa de concentrações de compostos BTEX no LNAPL, em amostra coletadas no segundo semestre de 2014. Observa-se tendência de maior concentração de compostos aromáticos na porção central da área-fonte, com diminuição para as bordas.

7.4.2. Transferência de massa do LNAPL para a água subterrânea

Uma vez que o LNAPL trapeado e residual na zona saturada não pode ser recuperado por métodos usuais de remediação, este permanece atuando como uma fonte contínua, responsável pela liberação de compostos solúveis para a água. O monitoramento das concentrações dos compostos BTEX na

água, a qual está em contato permanente com o LNAPL no meio poroso, permite identificar variações nas taxas de particionamento desses compostos ao longo do tempo. Variações na quantidade de massa de BTEX transferida para a água são esperadas, e a isso se somam os efeitos da flutuação do nível d'água.

Com base nos resultados da concentração de compostos BTEX no LNAPL, referentes ao segundo semestre de 2014 (Tabela 8), é possível determinar a concentração de equilíbrio desses compostos na água subterrânea, em contato com o LNAPL amostrado, empregando-se a Lei de Raoult (Equação 4). Para esse cálculo, inicialmente foi determinada a fração molar de cada composto BTEX no LNAPL, admitindo-se um peso molecular médio de 165 g e uma densidade de 0,80 g/L para o QAV. Os valores calculados de concentração em equilíbrio para cada composto foram calculados pela multiplicação dos valores de fração molar e dos valores de solubilidade em água de cada composto BTEX. Nesse cálculo foi admitido que o coeficiente de atividade do QAV é igual a 1, uma vez que Lekmine et al. (2014) demonstraram ser este valor é apropriado para LNAPL naturalmente intemperizados. A Tabela 9 reúne os valores de solubilidade efetiva calculados para cada composto BTEX.

Tabela 9 – Valores de concentração em equilíbrio para os compostos BTEX em função da quantidade desses compostos no LNAPL

ID	Benzeno (mg/l)	Etilbenzeno (mg/l)	Tolueno (mg/l)	Xilenos Totais (mg/l)	BTEX total (mg/l)
RE-PM-115A	0,0752	0,0390	1,3125	1,5759	3,0026
RE-PM-53	<0,005	0,0038	0,9964	1,2485	2,2487
REPM-55	<0,005	0,0165	1,0227	1,2650	2,3043
REPM-56	<0,005	0,0032	0,6910	1,0681	1,7623
RE-PM-63	<0,005	0,0068	0,7688	1,2790	2,0546
RE-PM-65	<0,005	0,0174	0,7221	1,5272	2,2667
REPM-75	<0,005	0,0041	0,3916	0,9662	1,3620
REPM-82A	0,0658	0,0272	0,9868	1,3491	2,3630
REPM-51	<0,005	0,0354	1,0598	1,3916	2,4869
REPM-86	0,0752	0,0304	0,8119	0,9033	1,7456
REPM-100A	0,0564	0,0089	0,8179	1,0123	1,8391

REPM-87	<0,005	0,0145	0,7569	1,1917	1,9630
REPM-88	<0,005	0,0030	0,8347	1,1531	1,9908
RE-PM-95	<0,005	0,0165	1,3820	1,5519	2,9504
REPM-97	<0,005	0,0443	1,0586	1,2972	2,4001
RE-PM-98	<0,005	<0,0003	0,2251	0,3566	0,5817
RE-PM-99A	0,0141	<0,0003	1,2407	1,0298	2,2705
QAV fresco	0,1316	0,1249	1,4359	1,7738	3,4662

Os valores de solubilidade efetiva para cada composto BTEX variam amplamente, mas são condizentes com os intervalos de concentração mensurados na água subterrânea na porção compreendida pela área-fonte e refletem os diferentes estágios de intemperismo do LNAPL na área.

Se a água subterrânea permanece em contato por um período suficientemente longo com o LNAPL, o particionamento por difusão contínua irá transferir compostos solúveis para a água até atingir o equilíbrio químico, representado pelos valores de concentração dos compostos em equilíbrio na água em contato com o LNAPL. Assim, é possível verificar a existência desse equilíbrio a partir da comparação entre as concentrações dos compostos BTEX na água e os valores de concentração em equilíbrio (Tabela 9). Esta comparação foi possível em seis poços de monitoramento, em cujas águas foram determinadas as concentrações de BTEX em junho de 2014; nesses poços foi posteriormente empreendida a amostragem de LNAPL para determinação da concentração de compostos monoaromáticos em sua composição. Com os resultados analíticos das concentrações de compostos BTEX na água e os valores calculados de concentração em equilíbrio, apresentadas na Tabela 9, procedeu-se à comparação desses dois conjuntos de dados (Figura 53).

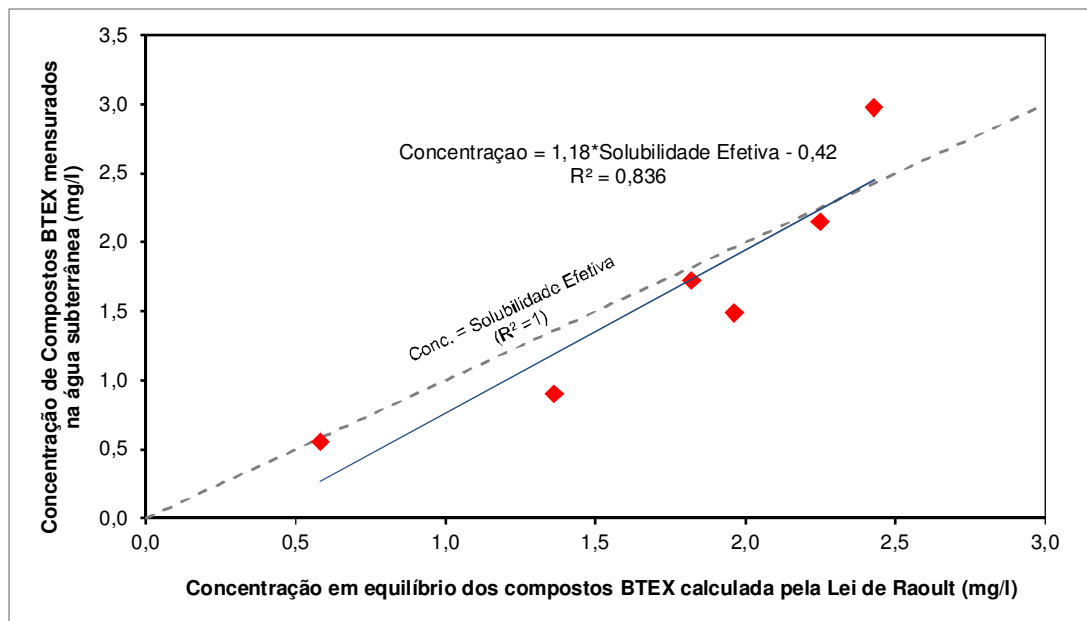


Figura 53 – Gráfico de regressão entre os valores de compostos BTEX na água subterrânea e os valores calculados de solubilidade efetiva, a partir da determinação da quantidade de compostos BTEX no LNAPL.

Nota-se uma tendência geral dos valores de concentração dos compostos BTEX se situarem próximos ou abaixo da solubilidade efetiva. Em três amostras, as concentrações encontram-se bastante próximas da solubilidade efetiva; em duas as concentrações estão abaixo; e em uma amostra a concentração está acima da solubilidade efetiva. Isso indica que em algumas amostras foi atingida condição de equilíbrio e, em outras, esta condição não foi atingida. A amostra de LNAPL em que a concentração está acima do valor de solubilidade efetiva provavelmente não é representativa e não reflete a parcela de LNAPL responsável pela liberação de compostos monoaromáticos no aquífero.

Como pode ser observado na Figura 38, o ano de 2012 registrou uma forte elevação do nível d'água e, em consequência, muitos poços de monitoramento, onde anteriormente havia sido registrada a presença de fase livre, não a possuíam no referido período, devido ao elevado grau de trapeamento do LNAPL. Não tendo sido identificada a presença de fase livre nesses poços de monitoramento, procedeu-se à amostragem e análise química da água subterrânea desses poços em maio de 2012, o que permitiu a

elaboração de um mapa de concentração de compostos BTEX na área-fonte (Figura 54).

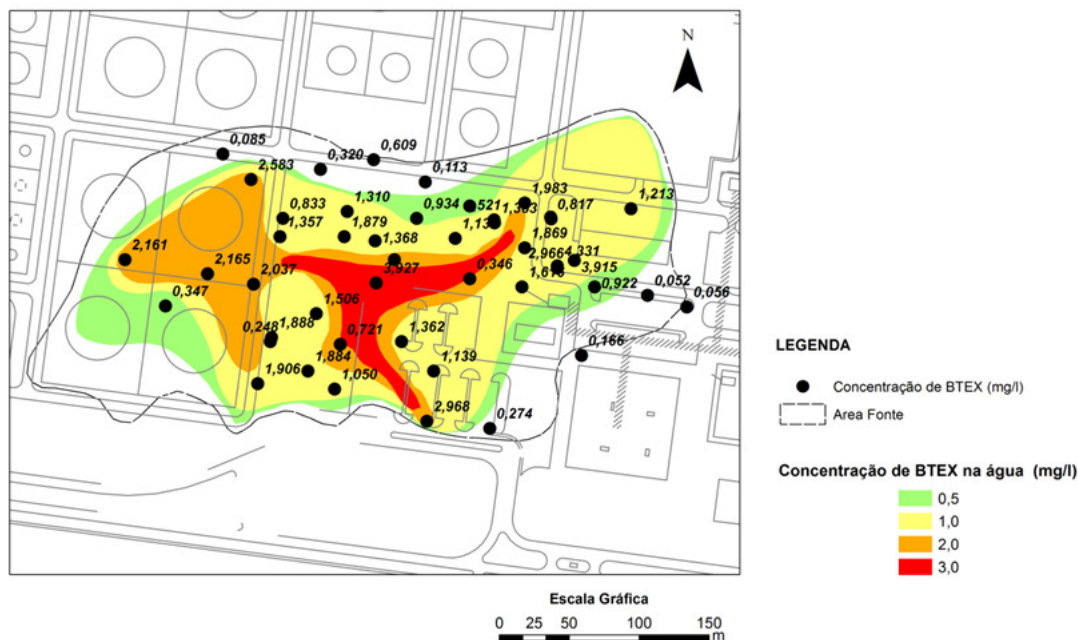


Figura 54 – Mapa de concentração de compostos BTEX na água subterrânea dentro da área-fonte, elaborado a partir de amostragem realizada em maio de 2012.. É notório que as maiores concentrações estão situadas na porção central da área-fonte e declinam para as porções marginais.

O mapa da Figura 54 indica que as maiores concentrações de compostos BTEX na água dentro da área-fonte se situam na porção central e decrescem para as porções marginais. Como mostrado na Figura 53, em concordância com a Lei de Raoult, as concentrações de compostos BTEX na água refletem a quantidade desses compostos no LNAPL em contato com a água. Por essa razão, o mapa de iso-concentrações de compostos BTEX mensurados na água subterrânea dentro da área-fonte (Figura 54) apresenta distribuição similar ao mapa de iso-concentrações de compostos BTEX no LNAPL (Figura 52). Se a transferência de massa for mais rápida que as taxas de biodegradação e transporte por advecção ou difusão no meio poroso, o equilíbrio químico entre a água e o LNAPL é alcançado e as concentrações de compostos BTEX na água se situam próximas às da solubilidade efetiva. Contudo, se os processos de biodegradação e transporte ocorrem a taxas

superiores à transferência de massa, o equilíbrio entre a água e o LNAPL não é alcançado e as concentrações se situam abaixo da solubilidade efetiva.

A maioria dos poços de monitoramento situados na área-fonte apresentou fase livre em seu interior na quase totalidade do período monitorado. Entretanto, em alguns desses poços foi registrada presença de fase livre apenas esporadicamente, em virtude do elevado grau de trapeamento do LNAPL no meio poroso. Em razão da ausência de fase livre nesses poços de monitoramento, foi realizada amostragem de água para determinação da concentração de compostos de interesse e avaliar o comportamento das concentrações de compostos BTEX na área-fonte. Os resultados dessa avaliação indicam que existem fortes variações de concentração de compostos BTEX na água em função do tempo. Adicionalmente, esta avaliação permitiu identificar a existência de três padrões de comportamentos distintos, no que se refere às variações das concentrações de compostos BTEX dissolvidos na água em função do tempo.

Um padrão de comportamento das concentrações de compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo está ilustrado nas Figuras 55 a 58. Nesses poços é possível observar que existe uma tendência das concentrações acompanharem a ascensão e queda do nível d'água, indicando a importância desse fenômeno no controle do particionamento da porção solúvel do LNAPL para a água.

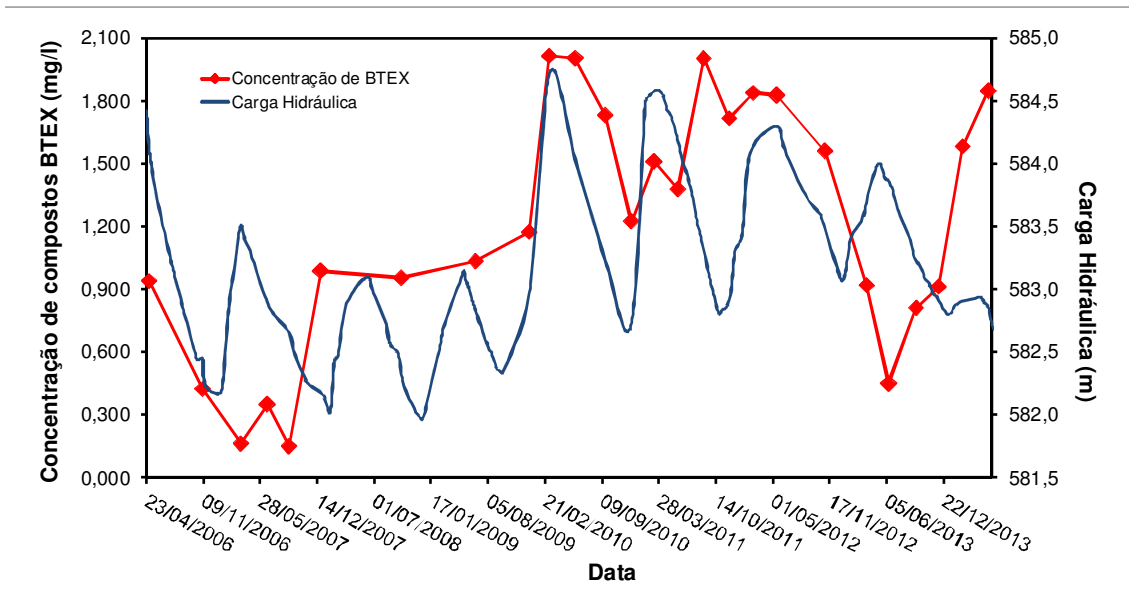


Figura 55 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-72A, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas entre 2010 e 2012 e coincidem com fortes elevações do nível d'água observadas nesse período.

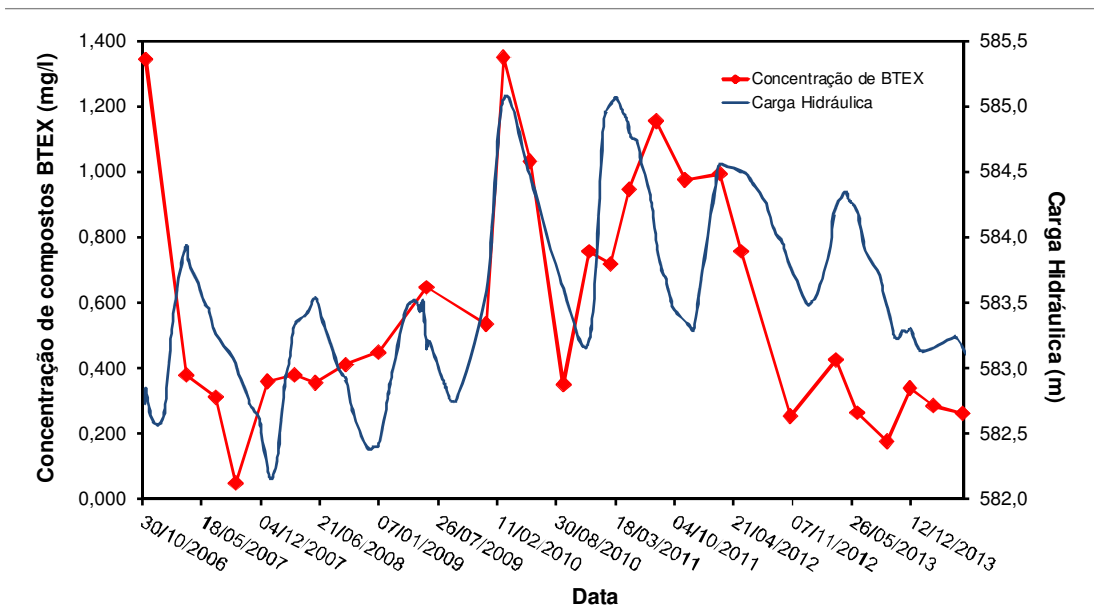


Figura 56 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-82A, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas entre 2010 e 2012 e coincidem com fortes elevações do nível d'água observadas nesse período.

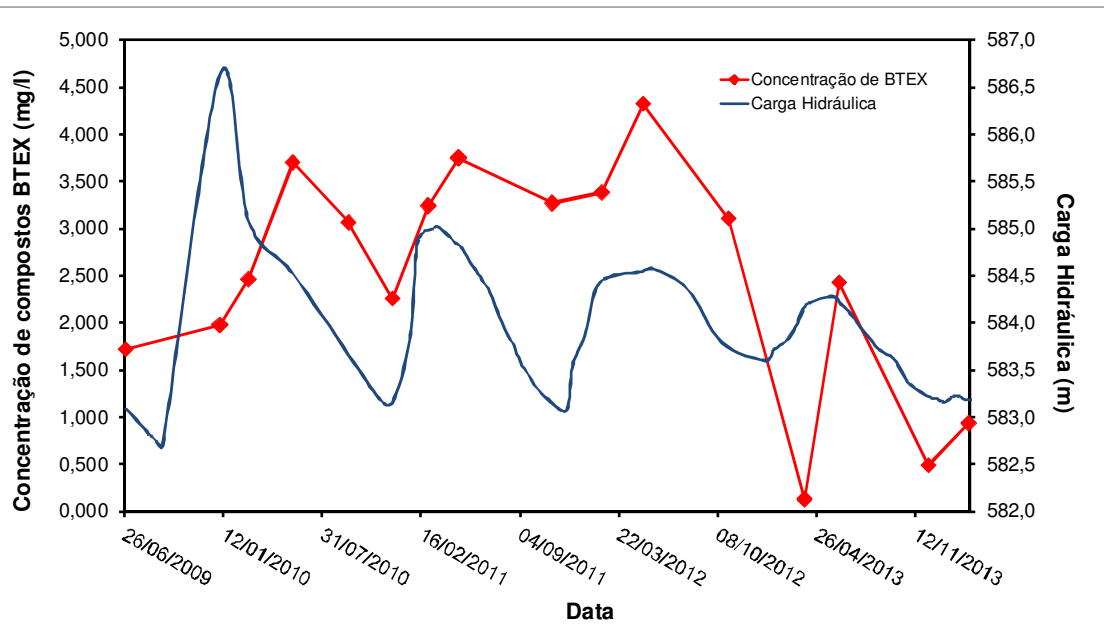


Figura 57 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-115B, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas entre 2010 e 2012 e coincidem com fortes elevações do nível d'água.

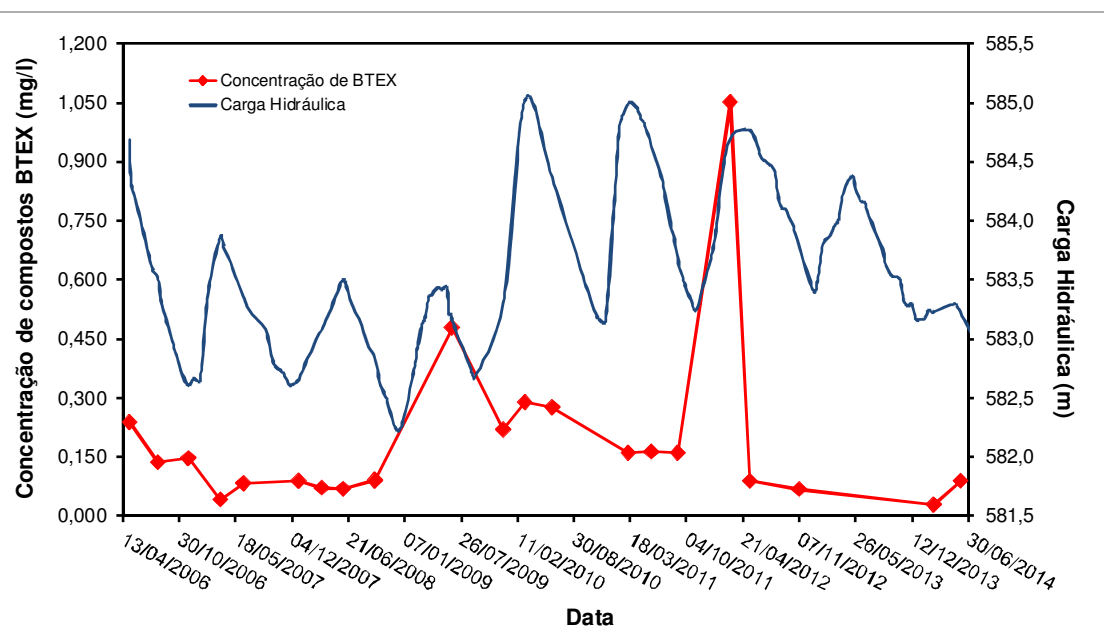


Figura 58 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-48, localizado na porção central da área-fonte. As maiores concentrações foram observadas em 2010 e coincidem com fortes elevações do nível d'água.

Um segundo padrão, ilustrado nas Figuras 59 a 62, apresenta tendência contínua de queda nas concentrações de compostos BTEX na água em função do tempo. Este comportamento se opõe ao observado nas Figuras 55 a 58 e sugere depleção dos compostos BTEX no LNAPL traçado ou residual na zona saturada.

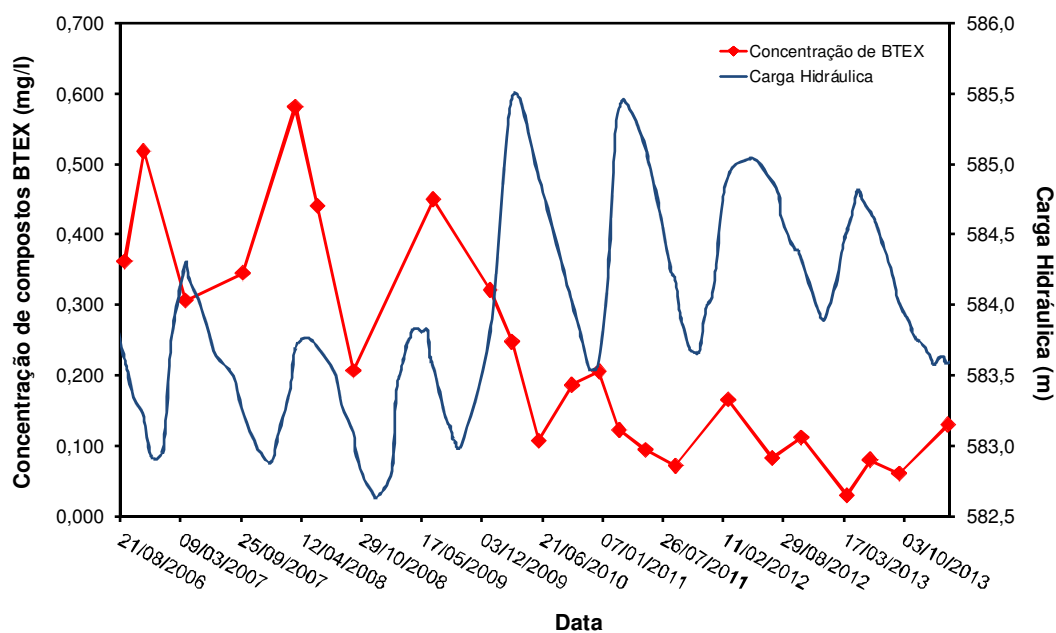


Figura 59 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-79, localizado na porção central da área-fonte.

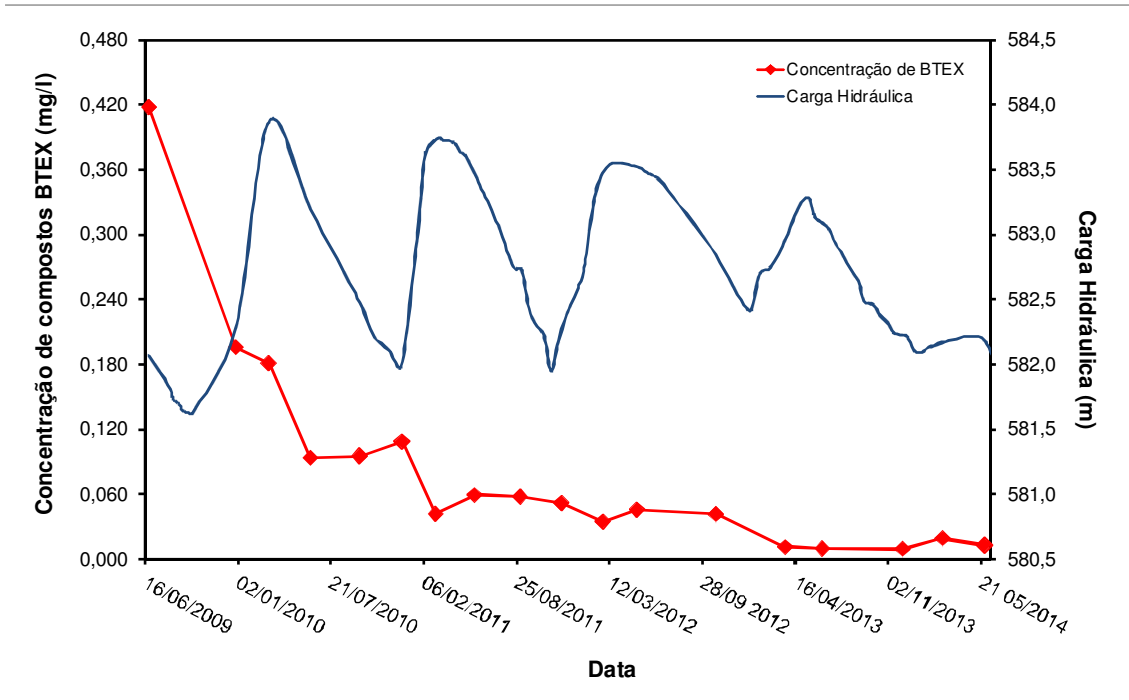


Figura 60 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-105A, localizado na porção central da área-fonte.

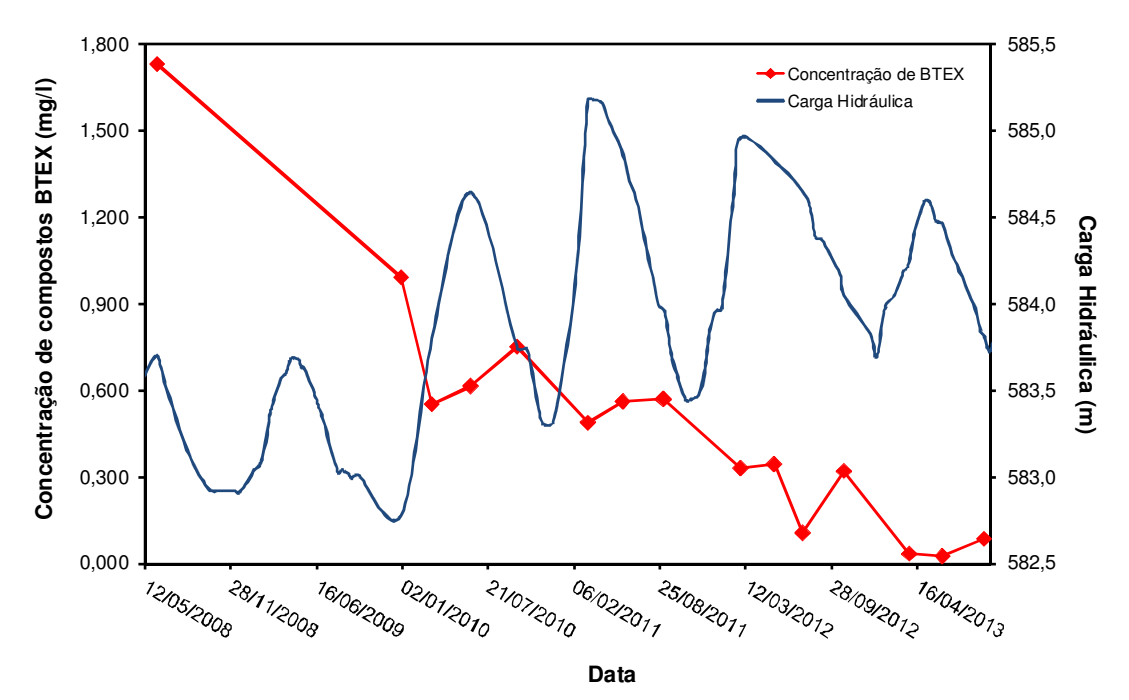


Figura 61 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-29, localizado na porção central da área-fonte.

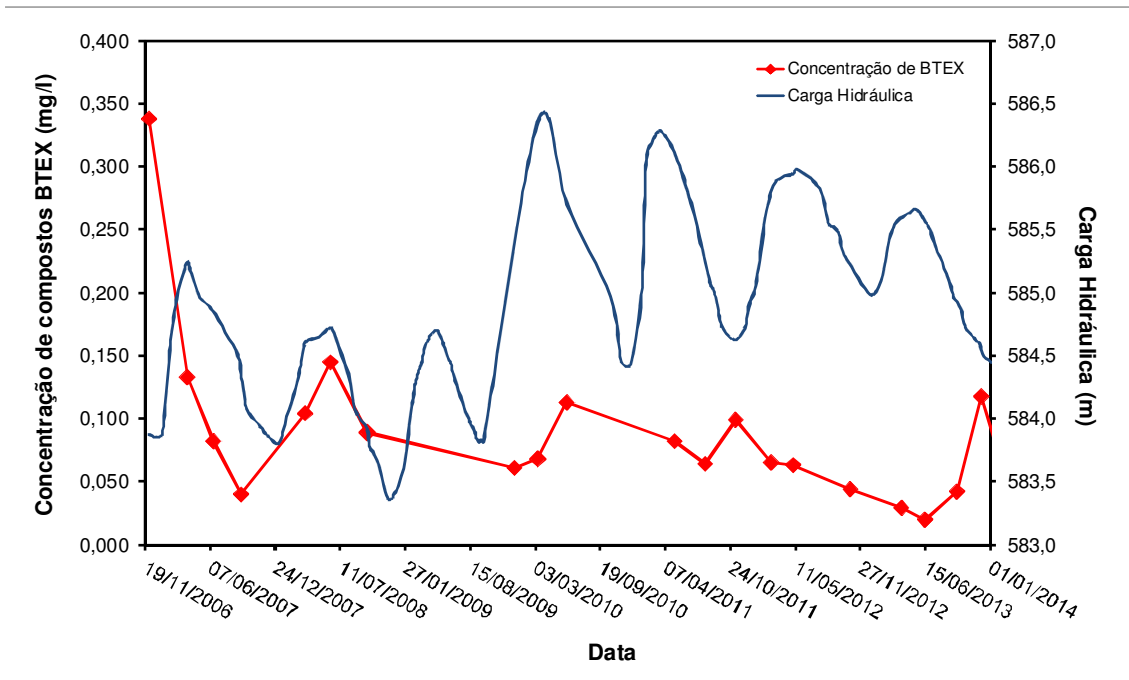


Figura 62 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-96, localizado na porção central da área-fonte.

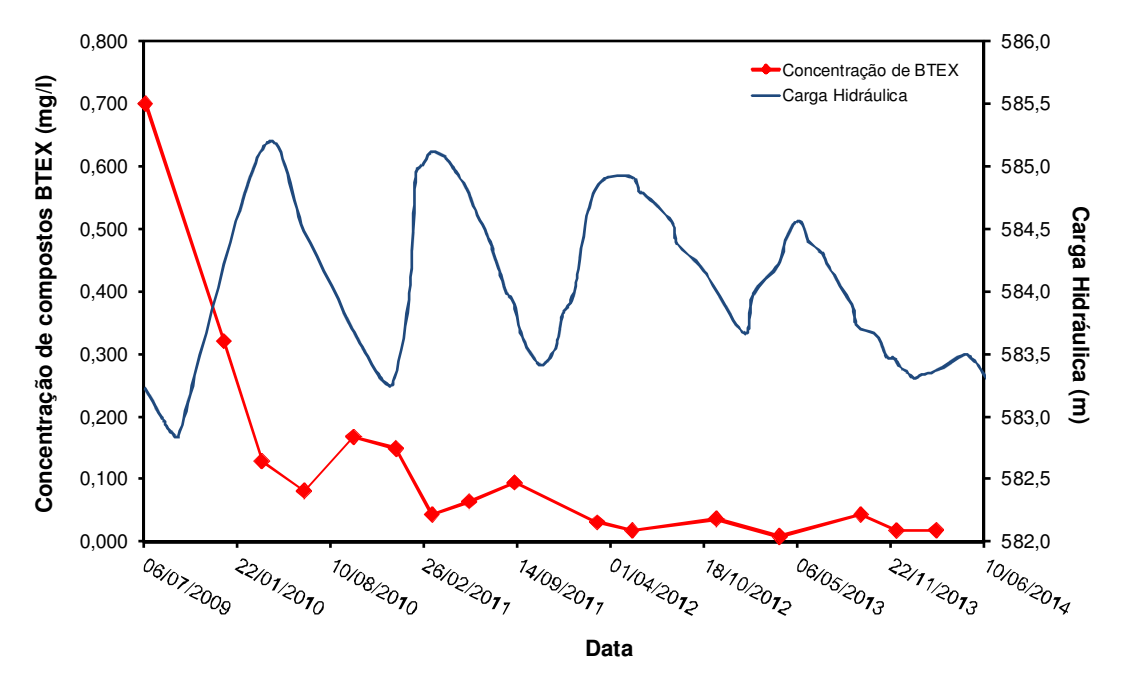


Figura 63– Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-118, localizado na porção central da área-fonte.

Por fim, um terceiro padrão de variação de concentração dos compostos BTEX em função da flutuação do nível d'água é apresentado na Figura 63 e ilustra uma condição em que a concentração decresce com a subida do nível d'água e se eleva com a queda do nível d'água. Tal comportamento é atribuído ao elevado grau de trapeamento do LNAPL e à ascensão do nível d'água, que promove a diluição das concentrações de compostos BTEX. É interessante notar que o poço ilustrado na Figura 63 apresentou fase livre em seu interior apenas em algumas medidas realizadas no ano de 2014, quando os níveis d'água estavam nos patamares mais baixos registrados.

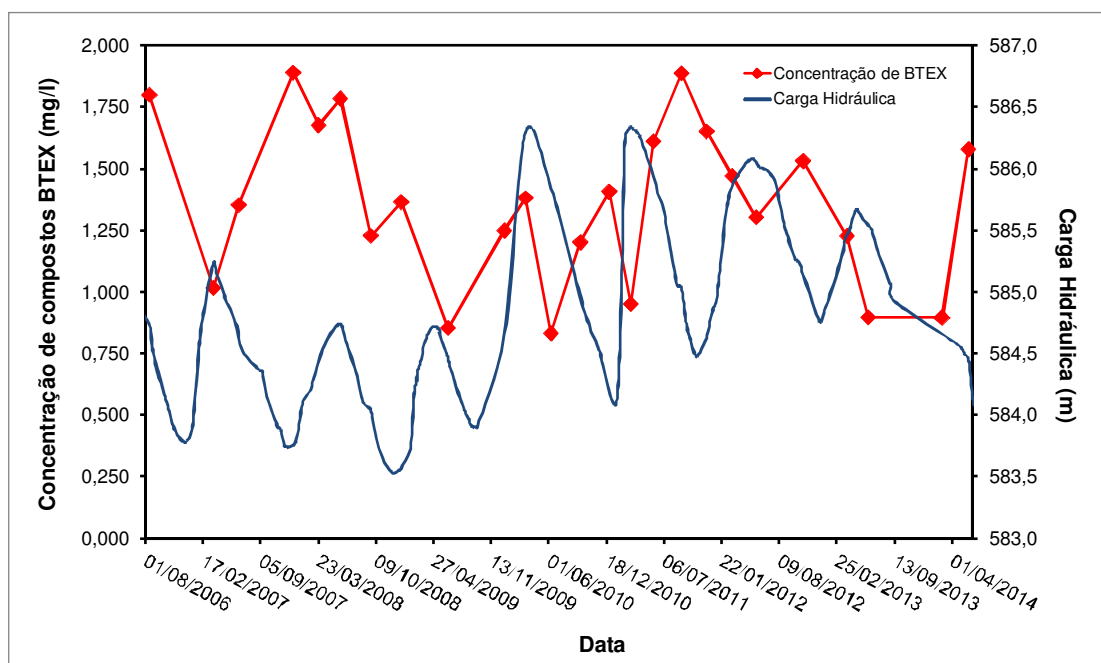


Figura 64 – Variação da concentração dos compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, no poço de monitoramento RE-PM-54, localizado na porção central da área-fonte. Notar que as concentrações crescem com a queda do nível d'água e, em oposição, caem com a elevação do nível d'água.

A Figura 65 ilustra a distribuição dos poços cujas concentrações de BTEX ao longo do tempo são apresentadas nas Figuras 55 a 64. Tais poços estão segregados na figura em três grupos distintos, isto é, os poços em que se verificam tendências nítidas de queda ao longo do período de monitoramento, e os poços em que as concentrações são correlacionáveis com as variações do nível d'água. É possível notar que os poços com tendência de

queda estão situados na porção marginal da área fonte, como mencionado anteriormente, ao passo que os demais poços se localizam preferencialmente na porção central.

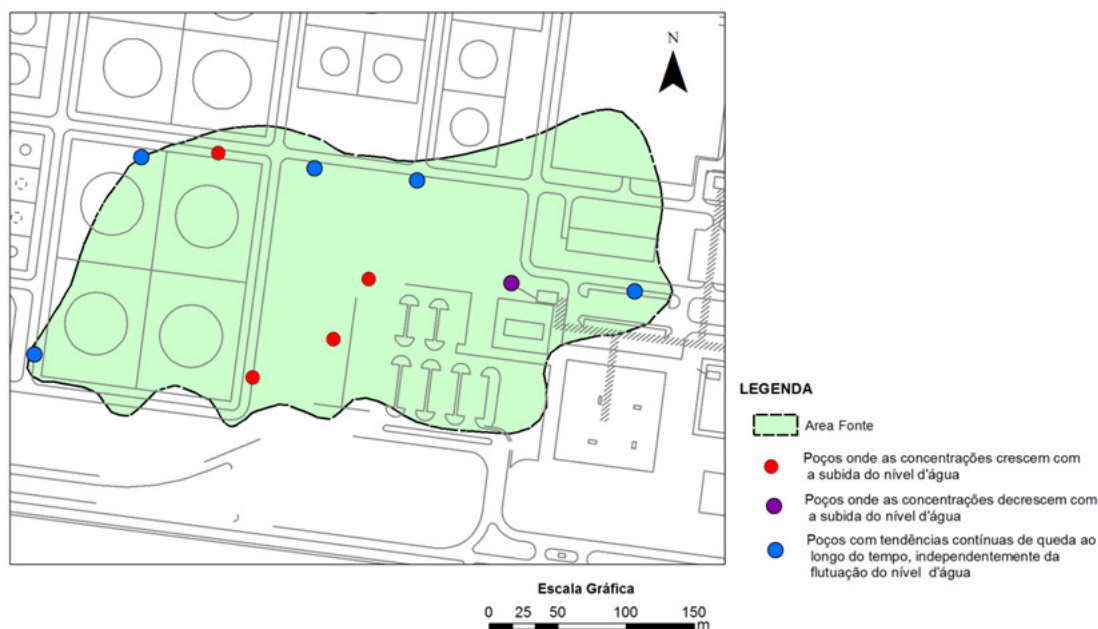


Figura 65 – Mapa com a localização dos poços na área-fonte, onde a fase livre ocorre apenas esporadicamente, permitindo que se faça amostragem de água subterrânea para análises químicas.[]

Como visto anteriormente, as espessuras de fase livre tendem a diminuir do centro da área-fonte para as bordas (Figura 48 A-D); essas espessuras são indicativas, ainda, da saturação e do intervalo vertical que contêm LNAPL na forma residual na zona saturada e não saturada (Figura 49 A e B). Desse modo, é possível admitir que no centro da área-fonte as saturações e o intervalo vertical portador de QAV residual acima do nível d'água são maiores e diminuem em direção às bordas. Adicionalmente, a concentração de compostos BTEX na água amostrada na área-fonte é um indicativo da solubilidade efetiva desses compostos na água, em virtude da composição do LNAPL em contato (Figura 53); as concentrações de compostos BTEX no LNAPL são maiores na porção central da área-fonte e declinam para as bordas (Figura 55); e as tendências de saturação do meio poroso em LNAPL acompanham as tendências da solubilidade efetiva de BTEX.

O fato de a distribuição vertical do LNAPL e a quantidade de compostos aromáticos no LNAPL na água subterrânea mostrarem tendências similares indica que esses os parâmetros guardam uma relação entre si e são explicados por fenômenos similares dentro do meio poroso. Desse modo, é possível admitir que as diferenças observadas no comportamento das concentrações de compostos BTEX, em função do tempo, estão relacionadas com a distribuição vertical do LNAPL. Assim, foi elaborado um modelo conceitual para explicar essas diferenças no comportamento das concentrações de compostos BTEX (Figura 65).

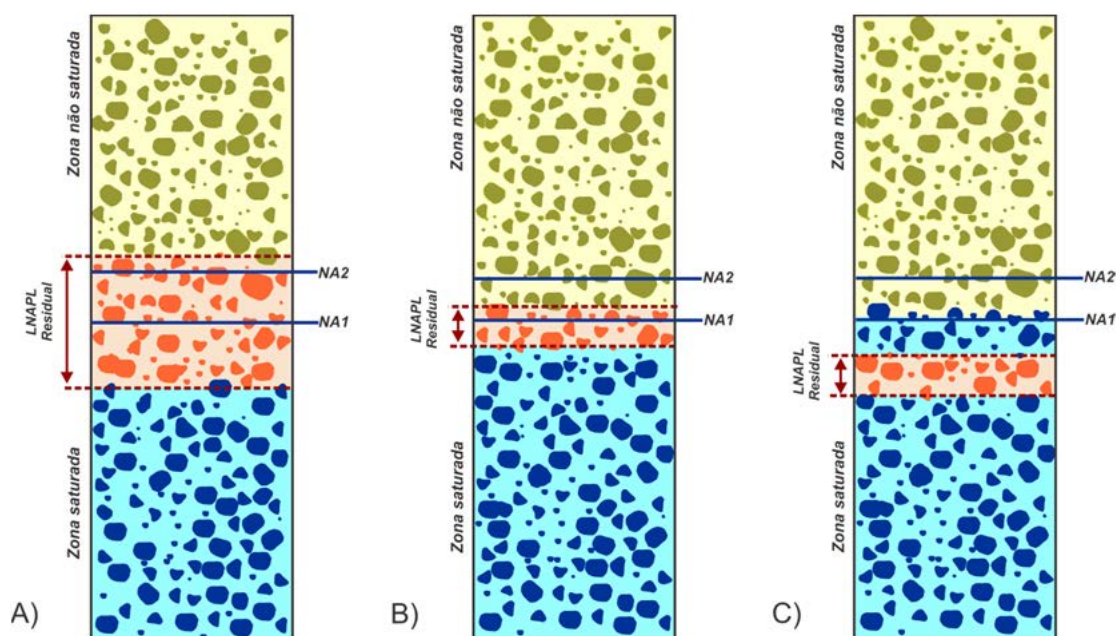


Figura 66 – Ilustrações do modelo conceitual para explicar as diferenças nas variações de concentração de BTEX, ao longo do tempo, em poços amostrados na área-fonte. A) Caso em que a abrangência vertical contendo LNAPL é expressiva; quando da ascensão do nível d'água de NA1 para NA2, o intervalo de LNAPL residual na zona saturada cresce; B) Caso em que a abrangência vertical do intervalo contendo LNAPL residual é reduzido e a maior parte do QAV está trapeado abaixo do nível d'água; C) Caso em que o LNAPL está trapeado abaixo do nível d'água e a subida de NA1 para NA2 dilui as concentrações dos compostos BTEX.

Casos em que as concentrações sobem com a elevação do nível d'água podem ser atribuídos à situação ilustrada na Figura 64^a; é registrada a presença de um grande intervalo vertical contendo LNAPL residual, tanto na zona saturada quanto na zona não saturada. Quando o nível d'água sobe de NA1 para NA2, uma parte do LNAPL anteriormente na zona não saturada é

trapeada e passa a particionar os compostos BTEX para a água. Como o LNAPL está apenas episodicamente em contato com a água, encontra-se menos depletado em compostos BTEX em comparação com a parcela de LNAPL permanentemente abaixo do nível d'água, e passa a liberar maiores quantidades desses compostos para a água. Desse modo, a elevação das concentrações dos compostos BTEX coincide com a ascensão do nível d'água. Esse comportamento é similar ao observado por Kehew e Lynch (2011), Zhou et al. (2015) e Davis et al. (1993) em outros sítios situados, respectivamente, nos Estados Unidos, China e Austrália, indicando tratar-se de comportamento comum, que deve ocorrer sempre que se registram flutuações do nível d'água. Embora, a premissa esperada é que exista uma perda de massa muito elevada na zona não saturada por volatilização, os trabalhos de Harper et al. (1998), Yoon et al. (2002; 2003), e Petri et al. (2014) demonstraram que, para elevados valores de saturação em água, a volatilização é severamente restringida. Desse modo, nas porções imediatamente acima da zona saturada, em decorrência das elevadas saturações em água, a volatilização é menos intensa. Tal fato é corroborado pelas sucessivas investigações conduzidas na área de estudo, que detectarem a presença de compostos voláteis no solo apenas nas proximidades da zona saturada.

No modelo conceitual proposto, o cenário ilustrado na Figura 65B tenta explicar o segundo padrão de comportamento observado para as variações de concentração de compostos BTEX na água, em função do tempo. Supõe-se que o intervalo vertical contendo LNAPL seja reduzido e a maior parte desta fase esteja permanentemente abaixo do nível d'água. Nesse caso, existe uma contínua transferência de massa dos compostos BTEX do LNAPL para a água e, por esse motivo, é registrada uma queda contínua nas concentrações de BTEX. Tendo em vista que os compostos mais solúveis se particionam mais rapidamente para a água, é esperado que a fração molar dos compostos BTEX apresente tendências de redução no LNAPL ao longo do tempo. A redução da fração molar de BTEX no LNAPL faz com que a solubilidade efetiva desses compostos na água também seja reduzida, resultando em decréscimo nas concentrações de BTEX ao longo do tempo na área-fonte. Esta condição se expressa de maneira mais evidente em litologias argilo-arenosas e silto-

argilosas, em que o tamanho dos poros é pequeno e a área interfacial é grande, como indicado na Equação 3, favorecendo a transferência de massa para a água e promovendo uma perda mais rápida dos compostos BTEX no LNAPL.

No cenário exposto na Figura 65C, a saturação do LNAPL é maior em porções mais baixas da zona saturada e menor em porções mais rasas. Tais diferenças de saturação são explicáveis por heterogeneidades geológicas do aquífero, com a presença de litologias mais permeáveis em porções mais baixas da zona saturada, onde o LNAPL se distribuiu com maior facilidade, quando o nível d'água for suficientemente baixo para permitir o ingresso de LNAPL. Assim, durante a ascensão do nível d'água, a lâmina d'água acima da porção com LNAPL trapeado é incrementada, promovendo a diluição da concentração dos compostos BTEX. Em contrapartida, durante a queda do nível d'água a lâmina d'água acima da zona com LNAPL diminui e as concentrações dos compostos BTEX são incrementadas. Em oposição à condição exposta no segundo padrão de comportamento (Figura 65B), o LNAPL se distribui com grandes saturações em litologias areno-argilosas e, conseqüentemente, a perda por transferência de massa é menos efetiva.

Face ao exposto, é possível afirmar que a distribuição vertical do LNAPL controla a solubilização dos compostos monoaromáticos. Esta afirmação é reforçada considerando-se que os poços em que se verificou que as concentrações variavam em função do nível d'água são aqueles que apresentam grandes espessuras de fase livre, indicando presença de LNAPL em um grande intervalo vertical. Por outro lado, poços com tendência de queda nas concentrações dos compostos BTEX na água são aqueles que normalmente registram espessuras reduzidas de fase livre em seu interior, indicando um intervalo vertical de saturação mais restrito.

Nos poços em que se verifica uma tendência contínua de queda nas concentrações, é possível verificar que tal queda obedece a uma função exponencial e, desse modo, é possível empregar o modelo cinético de primeira ordem para descrever esta redução em função do tempo. Com o ajuste manual desse modelo cinético aos dados observados de concentração ao longo do

tempo é possível obter os valores de coeficientes de decaimento de primeira ordem, que expressam a redução de concentração de compostos BTEX na água. As Figuras 67 a 71 ilustram a regressão do modelo cinético de decaimento de primeira ordem dos dados de concentração dos compostos BTEX em função do tempo. Por esse procedimento foi possível estabelecer as taxas de biodegradação dos compostos BTEX na área-fonte.

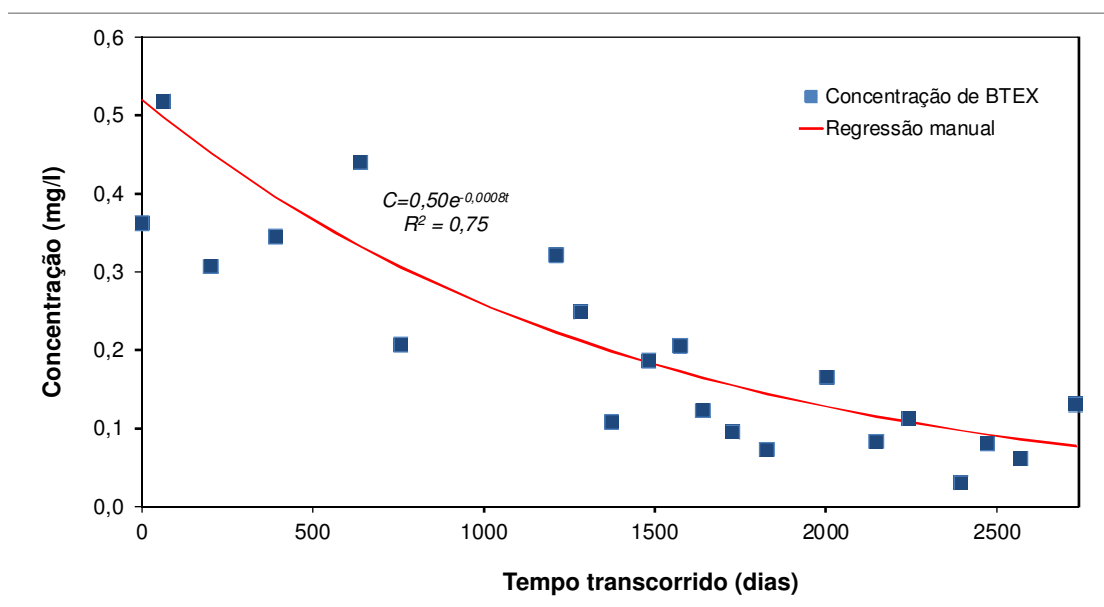


Figura 67 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-79, situado na porção marginal da área-fonte.

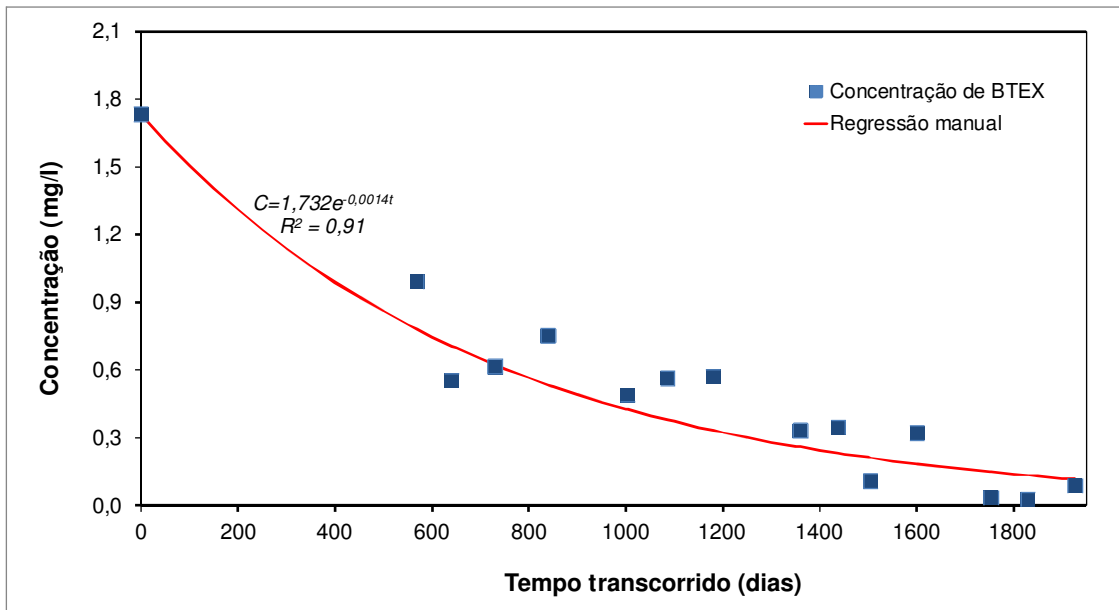


Figura 68 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de compostos BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-29, situado na porção marginal da área-fonte.

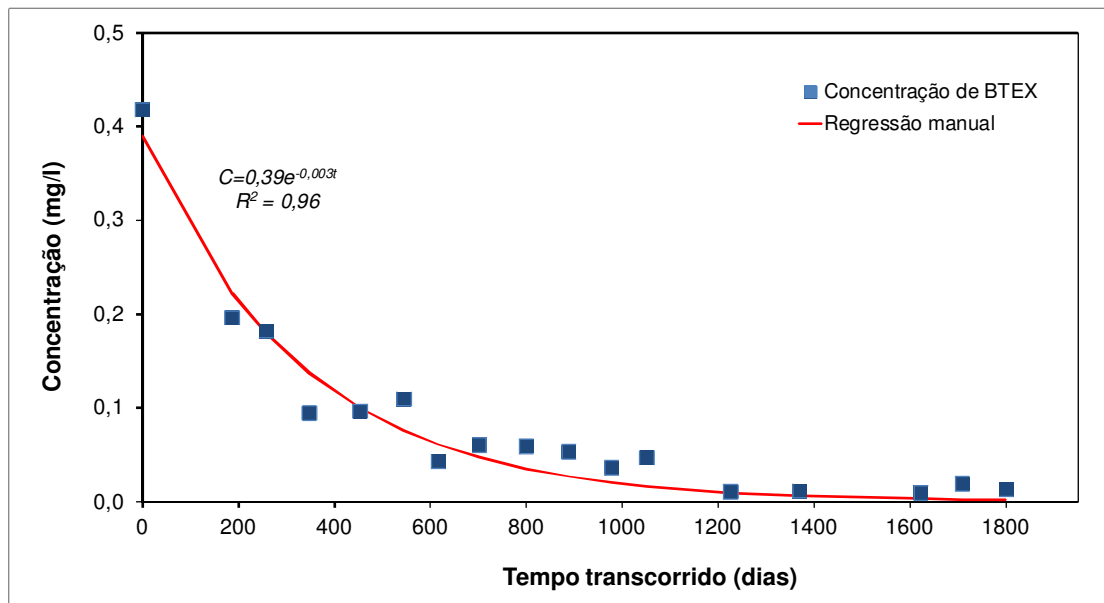


Figura 69 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-105A, situado na porção marginal da área-fonte.

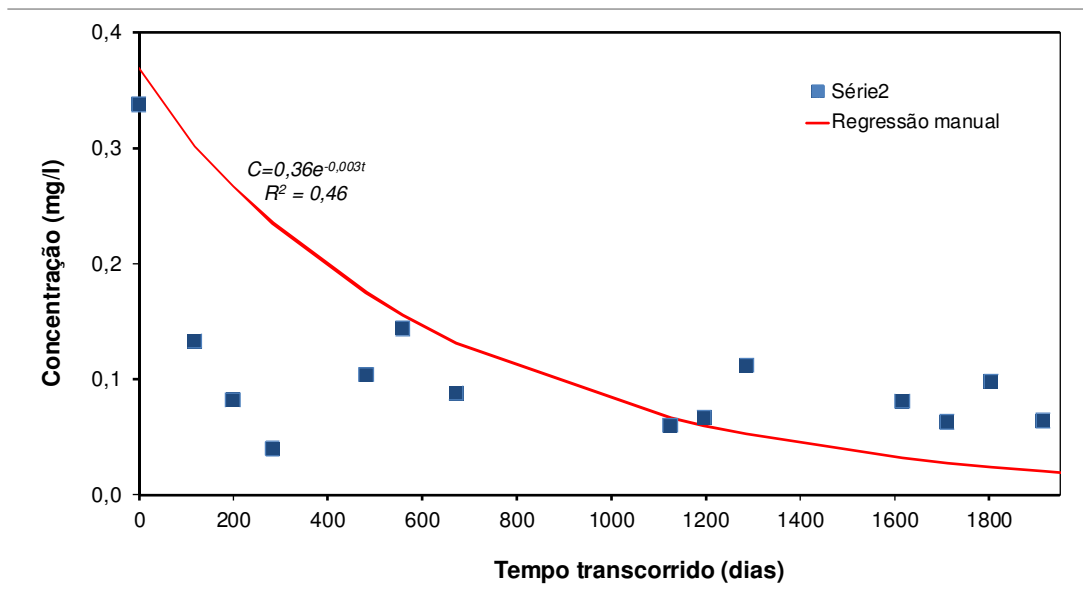


Figura 70 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de BTEX na água subterrânea, em função do tempo, para o poço RE-PM-96, situado na porção marginal da área-fonte.

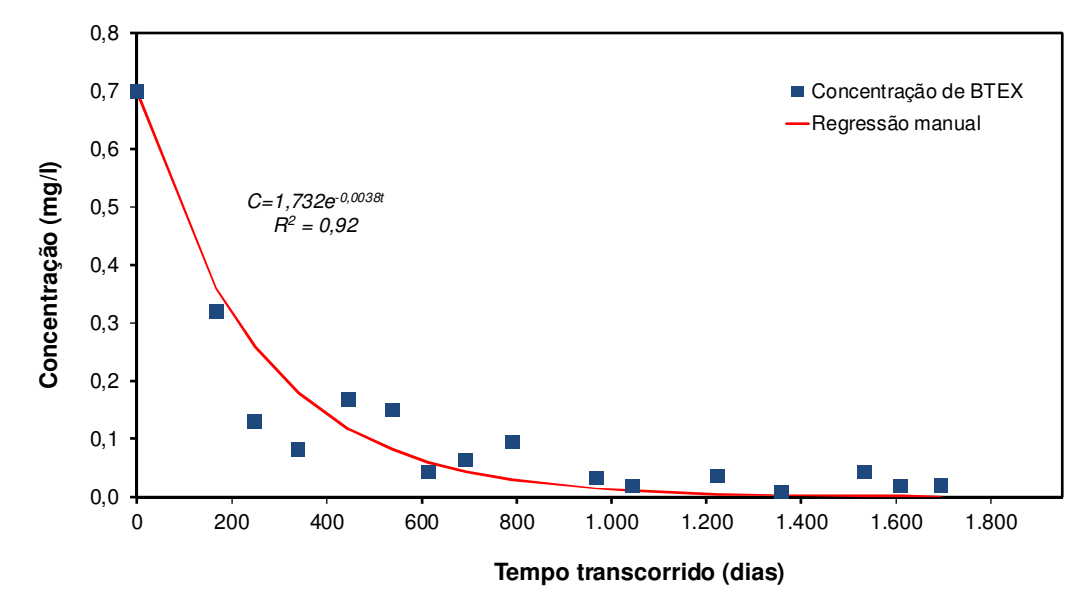


Figura 71 – Ajuste da equação de decaimento de primeira ordem aos dados de concentração de BTEX na água subterrânea em função do tempo, para o poço RE-PM-118, situado na porção marginal da área-fonte.

Os resultados dos ajustes indicam que os coeficientes de decaimento de primeira ordem para os poços RE-PM-79, RE-PM-29, RE-PM-105A, RE-PM-96 e RE-PM-118, situados na porção marginal da área-fonte, são respectivamente

0,0008 dias⁻¹, 0,0014 dias⁻¹, 0,003 dias⁻¹, 0,0011 dias⁻¹ e 0,0038 dias⁻¹, com meias-vidas de 866, 495, 231, 680 e 186 dias. Nesses casos, os coeficientes de decaimento de primeira ordem não correspondem à cinética de biodegradação e sim às variações nas concentrações dos compostos BTEX. A queda nas concentrações de BTEX é atribuída à queda na quantidade desses compostos no LNAPL em contato com a água. Em virtude do contínuo particionamento dos compostos BTEX para a água, ocorre uma contínua redução na fração molar desses compostos no LNAPL e, conseqüentemente, queda nos valores de solubilidade efetiva e queda nas concentrações de BTEX na água.

Como é sabido, as meias-vidas calculadas representam o tempo necessário para que as concentrações de BTEX na água se reduzam pela metade. Assim, considera-se que a concentração de BTEX mensurada na água coletada nos poços circunscritos à área-fonte reflete a quantidade desses compostos no QAV residual na zona saturada (Figura 53); as meias-vidas aqui determinadas representam o tempo necessário para a massa de compostos monoaromáticos no LNAPL se reduzir pela metade.

Os valores de meia-vida determinados são muito variáveis, representando as condições de saturação residual e características do meio poroso onde o LNAPL está distribuído. Considerando a meia-vida média mensurada de 492 dias, para que a concentração em equilíbrio com querosene de aviação fresco, isto é, 3,4662 mg/L, se reduza para menos de 1µg/L são necessários 5786 dias ou 15,85 anos.

7.5. Caracterização da Fase Dissolvida

Os compostos BTEX solubilizados são transportados da área-fonte para a porções à jusante, gerando a pluma de fase dissolvida. Se a biodegradação ocorresse a taxas muito reduzidas, as concentrações na fase dissolvida seriam próximas das concentrações na área-fonte e as concentrações se reduziriam à jusante por dispersão mecânica, à medida que a pluma de fase dissolvida

migrasse. Contudo, após a delimitação da área-fonte observou-se que a pluma dissolvida possui concentrações bastante reduzidas de compostos BTEX.

Na área-fonte, os xilenos totais representam, em média, 70% da massa de BTEX total dissolvido. A abundância dos xilenos na água é reflexo da composição do querosene de aviação, cujos compostos monoaromáticos são, em sua maior parte, representados por este composto (Tabela 8). Embora a concentração de benzeno seja reduzida no querosene de aviação, na fase dissolvida sua concentração é superior a dos demais compostos monoaromáticos, por representar um composto persistente, cuja biodegradação é menos eficiente se comparada à dos demais compostos monoaromáticos. A quantidade de fase dissolvida de etilbenzeno é nula, sendo detectado esporadicamente, ao passo que o tolueno possui concentrações nulas ou desprezíveis na fase dissolvida. Em virtude das baixas concentrações de compostos BTEX na fase dissolvida, optou-se por analisar as concentrações totais desses compostos, sem individualizá-los. Embora existam outras plumas dissolvidas à montante da área-fonte, suas concentrações são muito inferiores às da área-fonte com querosene de aviação, e a contribuição dessas plumas é admitida como reduzida ou desprezível para a pluma de BTEX gerada pela área-fonte de interesse.

As evidências de maior relevância nos estudos envolvendo atenuação natural monitorada são apresentadas pelo comportamento das concentrações dos contaminantes de interesse na fase dissolvida, ao longo do tempo. Se as taxas de biodegradação apresentarem valores desprezíveis, é esperado que as plumas dissolvidas de BTEX ostentem uma tendência de contínuo crescimento, em virtude dos fenômenos de transporte. Por outro lado, a longo prazo a pluma dissolvida pode apresentar tendência de retração, em virtude da contínua remoção dos compostos BTEX da área-fonte por particionamento para a água. Como é possível observar nas Figuras 72 e 73, a extensão máxima da pluma não apresenta grandes variações ao longo de todo o período monitorado (2006 a 2015), o que atesta que sua expansão atingiu um limite imposto pelas taxas de biodegradação atuantes.

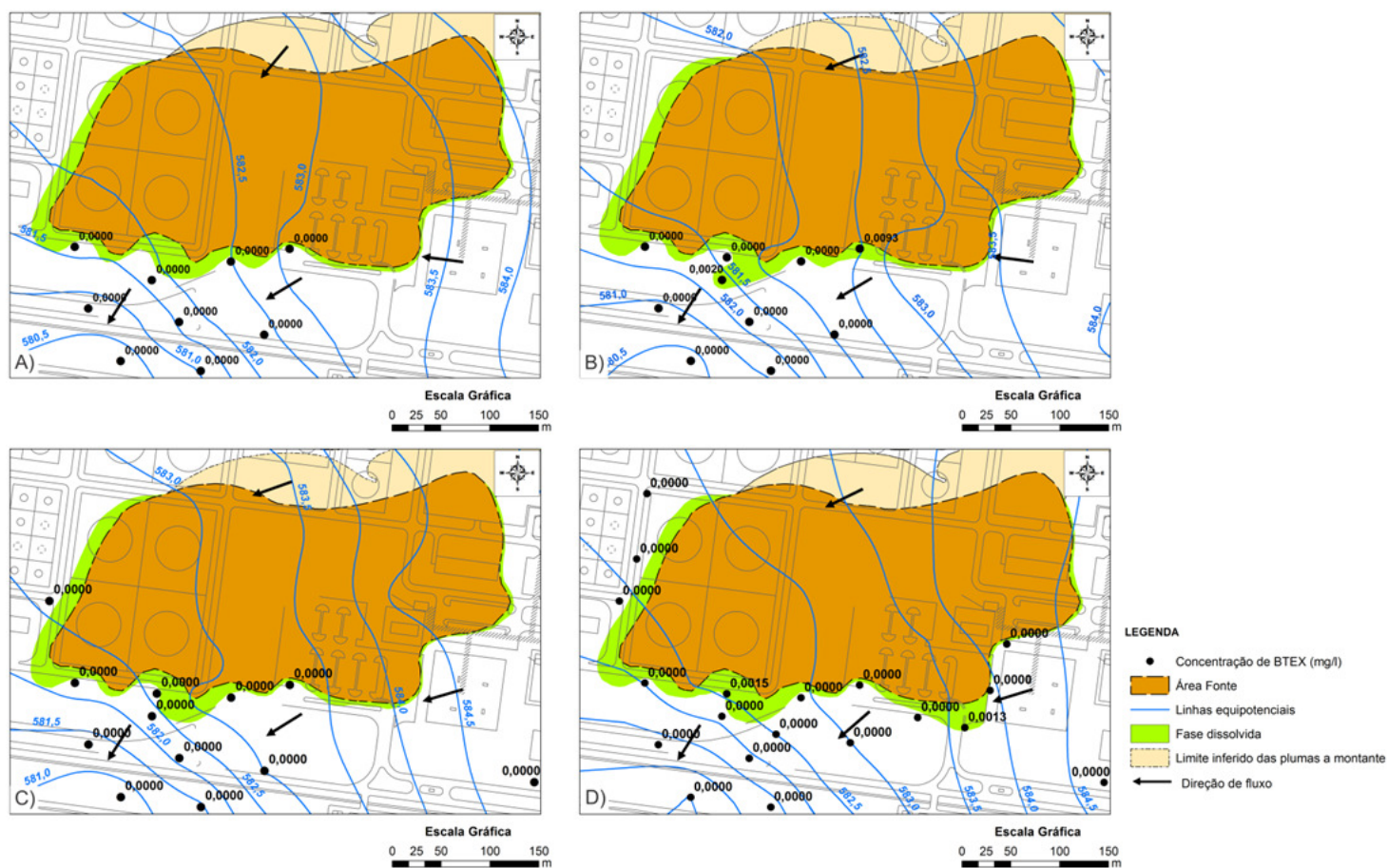


Figura 72 – Mapas de Espessura de Fase Dissolvida nos poços de monitoramento em diferentes períodos. A) Novembro de 2006; B) Setembro de 2007; C) Julho de 2008, D) Julho de 2009.

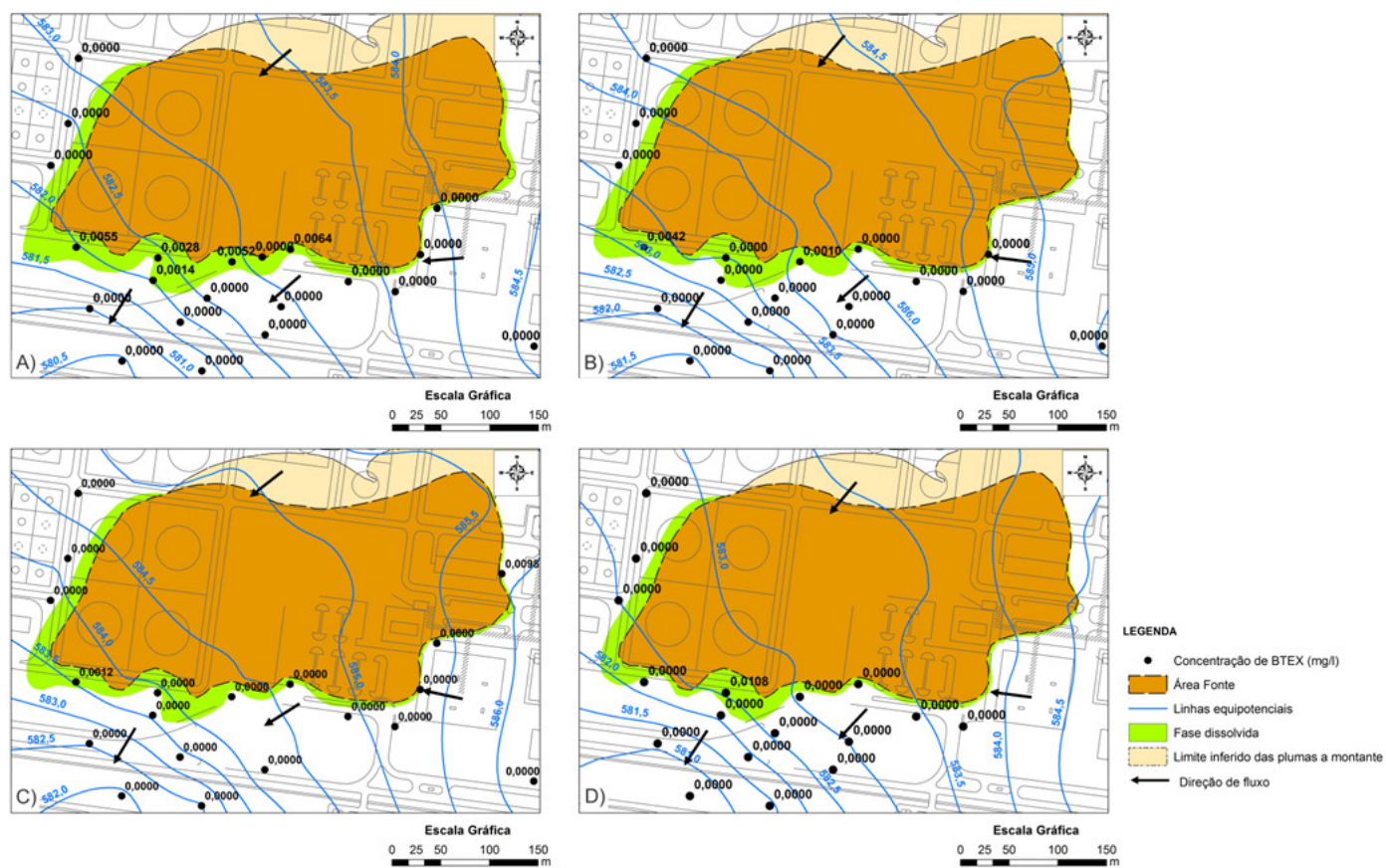


Figura 73 – Mapas de Espessura de Fase Dissolvida nos poços de monitoramento em diferentes períodos. A) Dezembro de 2010; B) Junho de 2011; C) Maio de 2012, D) Dezembro de 2013.

As concentrações observadas nos pares de poços multiníveis são bastante distintas na fase dissolvida. Observa-se que as concentrações no par multinível com seção filtrante mais rasa são menores que as do par multinível com seção filtrante mais profunda. As Figuras 74, 75 e 76 ilustram essa condição a partir da comparação das concentrações em poços multiníveis, em que os pares de poços com seção filtrante mais profunda (RE-PM-74B, RE-PM-91B e RE-PM-92B) apresentam concentrações superiores aos dos pares de poços com seção filtrante mais rasa (RE-PM-74A, RE-PM-91A e RE-PM-92A).

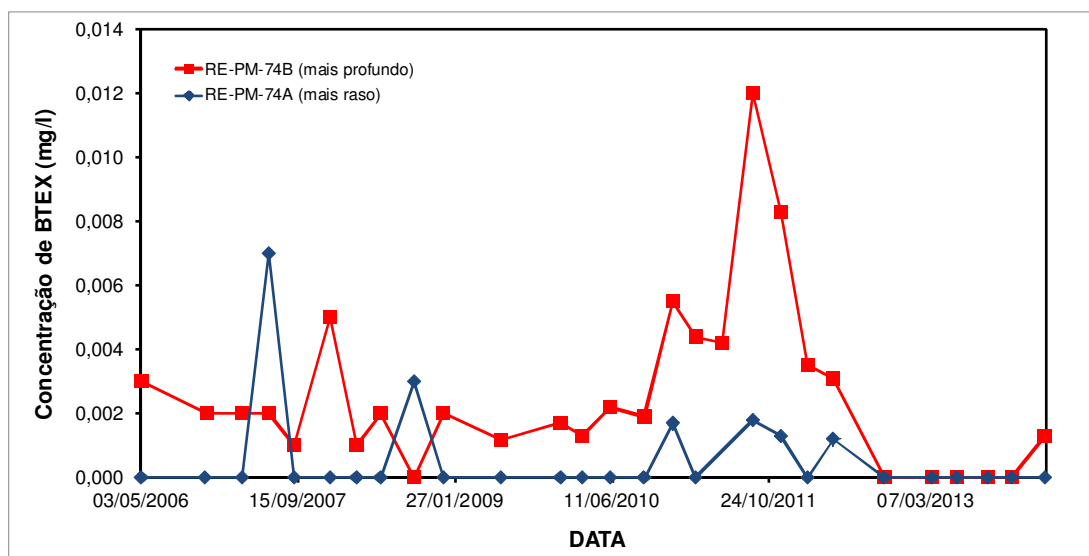


Figura 74 – Variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, em poços multiníveis RE-PM-74A e RE-PM-74B, no limite da pluma dissolvida.

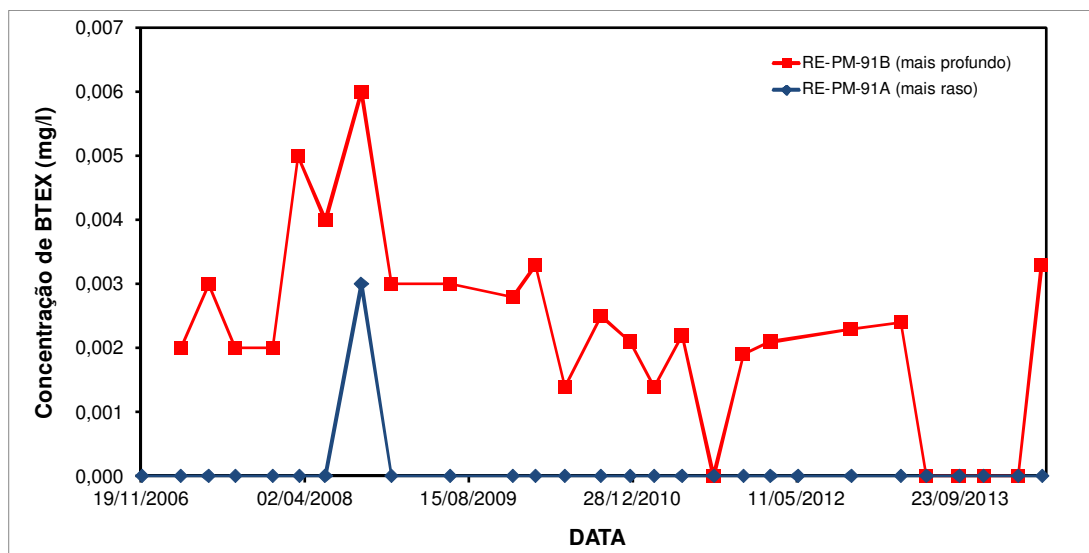


Figura 75 – Variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, em poços multiníveis RE-PM-91A e RE-PM-91B, no limite da pluma dissolvida.

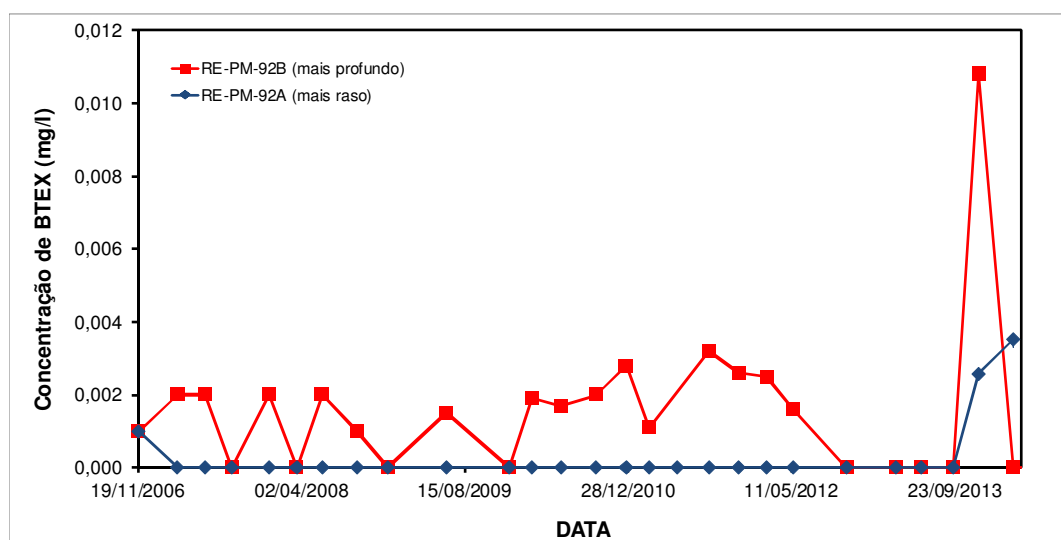


Figura 76 – Variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, em poços multiníveis RE-PM-92A e RE-PM-92B, no limite da pluma dissolvida.

A tendência das concentrações serem maiores em porções mais profundas do aquífero é comumente conhecida como “pluma mergulhante”. Este aparente efeito de mergulho pode ser explicado pelo fenômeno descrito no trabalho de Landmeyer e Bradley (2003). Esses autores afirmam que algumas plumas parecem mergulhar em virtude de variações biogeoquímicas (condições de oxigenação do aquífero) e é esperada uma biodegradação mais efetiva próximo do nível d’água. Outro provável fator a contribuir para redução

das concentrações na porção superior da zona saturada é o trapeamento de bolhas de ar no meio poroso, que ocorre durante a ascensão do nível d'água, e promove a oxigenação da porção superior da zona saturada.

7.6. Reações de Biodegradação Atuantes

Embora nesta pesquisa não tenham sido empregadas técnicas moleculares para identificar as cepas presentes na área contaminada e, portanto, responsáveis pela metabolização de hidrocarbonetos, evidências diversas indicam a eficiência da biodegradação como agente que limita o avanço da pluma de fase dissolvida de BTEX. A ausência de tendência de expansão da pluma de fase dissolvida (Figuras 72A-D e 73A-D), mesmo com elevadas velocidades de fluxo no período monitorado, indica que as taxas de biodegradação são muito elevadas, sendo atribuídas às temperaturas favoráveis e às condições geoquímicas naturais do aquífero. É importante mencionar que durante a amostragem foi medida a temperatura das águas subterrâneas, e os valores obtidos estão em geral acima de 20 °C, indicando condições favoráveis para o metabolismo bacteriano.

Além da redução do Fe(III), a análise da disponibilidade de receptores de elétrons, bem como os produtos oriundos das reações de biodegradação podem indicar as rotas metabólicas responsáveis pela biodegradação. Na área-fonte, os valores negativos de potencial redox sugerem um ambiente redutor, com ausência de oxigênio dissolvido e prevalência de reações de biodegradação anaeróbicas. As concentrações dos demais aceptores de elétrons para biodegradação anaeróbica, tais como NO_3^- e SO_4^{2-} , são significativas apenas em áreas próximas a fossas sépticas e, desse modo, não possuem importância significativa para a biodegradação dos compostos BTEX na área.

As concentrações elevadas de Fe^{2+} indicam que as reações predominantes são a redução do ferro e a metanogênese. A favorabilidade da biodegradação mediante redução do Fe(III) é reforçada pelo registro de grande

quantidade de óxidos de ferro na matriz do aquífero, de natureza laterítica, observados em amostras recuperadas em *liners* durante a execução de sondagens e em afloramentos pertencentes à Formação Rio Claro nas proximidades da área de estudo. Em muitas sondagens e afloramentos visitados foi observada a presença de camadas lateríticas (Figura 77).



Figura 77 – Couraça laterítica retirada de afloramento pertencente à mesma unidade geológica contaminada pelo querosene de aviação. As couraças lateríticas são comumente observadas no contato entre corpos arenosos e lamíticos.

Análises de microscopia eletrônica de varredura indicam que os óxidos e hidróxidos de ferro se encontram como películas que recobrem os grãos de areia. Os principais óxidos de ferro identificados por fluorescência de raios-X são a goetita, hematita e magnetita, com grande quantidade de hidróxidos amorfos de ferro.

Vale reiterar que a energia livre da biodegradação via redução do Fe(III) é bastante elevada (Equação 9 ;Tabela 2) e, em oposição aos demais aceptores de elétrons, o Fe(III) está agregado à matriz do aquífero, em contato direto com o biofilmes, tornando esta reação favorável.

Em algumas porções da área-fonte os sedimentos do aquífero ainda apresentam elevadas quantidades de óxido de ferro na matriz (Figura 78), indicando que nessas porções a solubilização dos óxidos de ferro foi pouco

intensa; esses sedimentos avermelhados se assemelham aos encontrados em afloramentos ou em amostras de sondagens conduzidas em regiões isentas de contaminação. Um dos efeitos mais visíveis e diagnósticos da ocorrência da redução dos óxidos de ferro é a existência de porções onde se verificam baixas quantidades de óxido de ferro no arcabouço do aquífero, que apresenta coloração acinzentada ou branca(Figura 79). A baixa quantidade de óxidos de ferro indica que a maior parte do ferro inicialmente presente foi reduzido para Fe^{2+} e transportado.



Figura 78 – Areias com película de óxidos e hidróxidos de ferro, poço RE-PM-64.



Figura 79 – Areias com quantidades praticamente isentas de óxidos e hidróxidos de ferro, poço RE-PM-83.

Para determinação da quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro presentes na porção do aquífero portadora de LNAPL, utilizou-se o método proposto por Ryan e Gschwend (1991) para extração desses compostos, empregando-se Ti-Citrato-EDTA- HCO_3 como agente redutor do ferro. A Tabela

10 apresenta o percentual em massa de óxidos e hidróxidos de ferro em amostras recuperadas de sondagens, efetuadas para instalação de monitoramento e bombeamento (Figura 80); para comparação, a tabela apresenta também a porcentagem em massa de óxidos e hidróxidos de ferro de amostra de arenito e de lamito coletadas no Afloramento modelo.

Tabela 10 – Porcentagem em massa de óxidos e hidróxidos de ferro em amostras recuperadas de sondagens

Sondagens e profundidades de amostragem	Litologia	Porcentagem em massa de óxidos e hidróxidos de Fe
PB-17 (12,0 m)	Arenito médio argiloso	0,62
PB-18 (12,0 m)	Arenito médio a grosso	0,95
PB-13 (12,0 m)	Arenito médio a grosso	0,32
PB-19 (11,5 m)	Arenito médio a grosso	0,68
Afl-01	Arenito médio a grosso	1,14
PB-18 (11,0 m)	Arenito médio a grosso	1,33
PB-16 (14,2 m)	Arenito médio argiloso	0,44
PB-13 (13,0 m)	Arenito médio a grosso	0,57
RE-PM-72 (12,0 m)	Arenito médio a grosso	0,74
Afl-01	Lamito	3,23

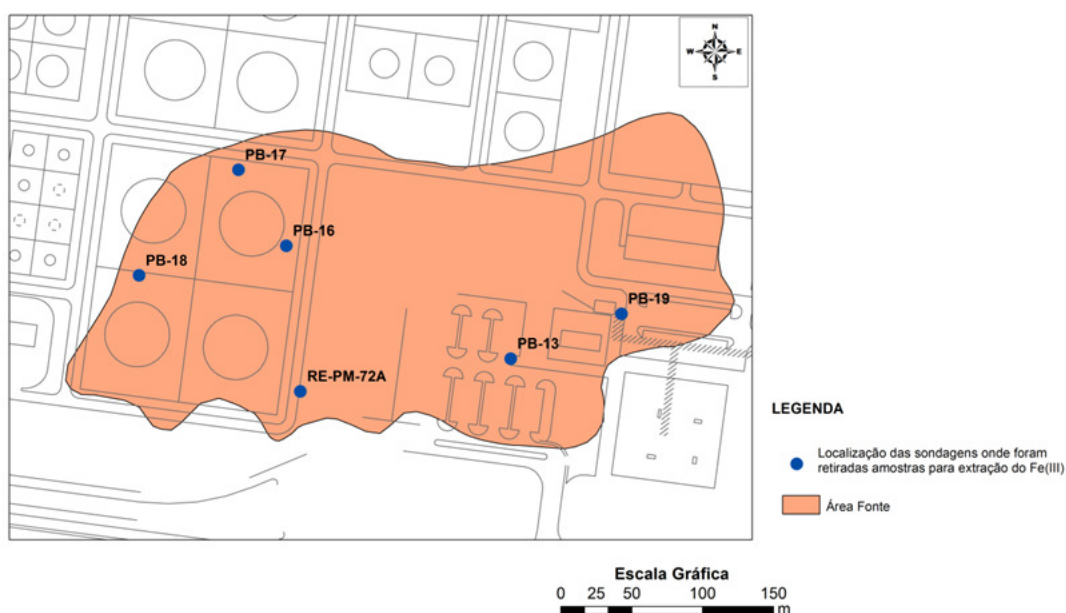


Figura 80 – Localização das sondagens amostradas para quantificação do Fe(III) no arcabouço do aquífero.

Esses resultados mostram que o arcabouço do aquífero na área-fonte ainda preserva uma quantidade significativa de ferro, comparativamente ao conteúdo da amostra arenosa do afloramento modelo. Como o método de extração com Ti-Citrato-EDTA-HCO₃ é empregável apenas para quantificar os minerais de ferro mais reativos, como ferrihidrita, goetita e hematita, grande quantidade de ferro permaneceu no sedimento após a aplicação do reagente. Dessa forma, a quantidade de ferro determinada está subestimada em relação à quantidade real presente no arcabouço do aquífero.

Roden e Zachara (1996) demonstraram que minerais com estruturas cristalinas bem desenvolvidas podem ser efetivamente empregados como aceptores de elétrons. Dessa forma, a potencialidade da biodegradação em virtude da redução dos minerais de Fe(III) é maior do que sugerem as quantidades registradas na Tabela 10.

Supõe-se que as porções permanentemente saturadas ou com maior tempo de contaminação possuam um grau de depleção mais acentuada de ferro trivalente no arcabouço. Em oposição, porções mais rasas, que são saturadas em períodos episódicos ou com presença de LNAPL residual mais recente, devem apresentar um grau de depleção menos acentuado.

As Figuras 81 a 85 ilustram as concentrações de Fe^{2+} mensurados em campo para diferentes períodos de amostragem. Como é possível observar nessas figuras, as concentrações de Fe^{2+} são elevadas na área-fonte, podendo ostentar valores superiores a 70 mg/L (Figura 81). Por outro lado, à jusante da área-fonte, as concentrações do ferro bivalente declinam para valores inferiores a 1 mg/L, em razão da oxidação e reprecipitação na forma de ferro trivalente.

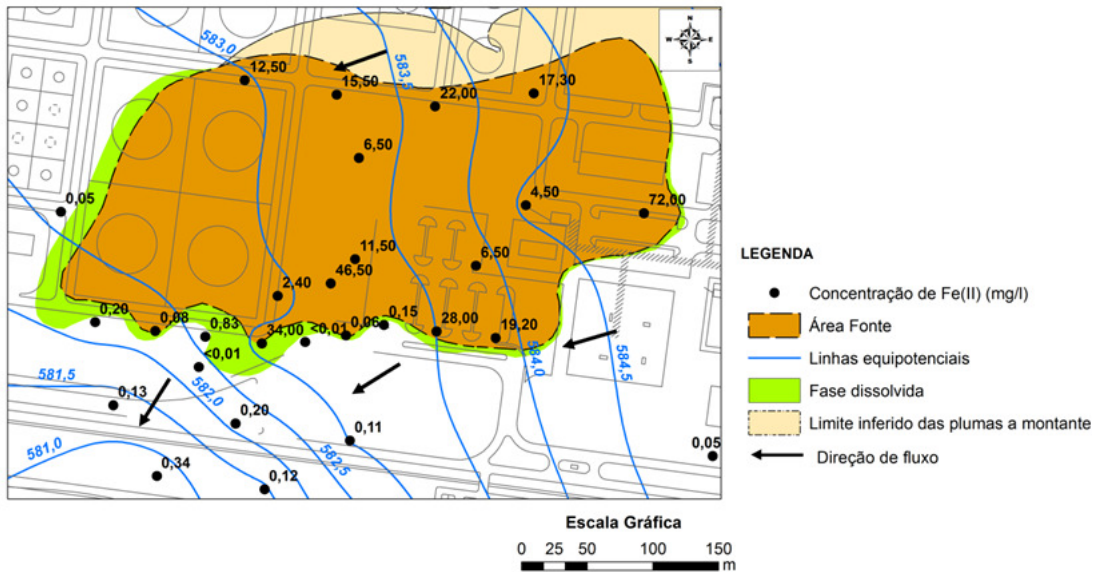


Figura 81 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em junho de 2008.

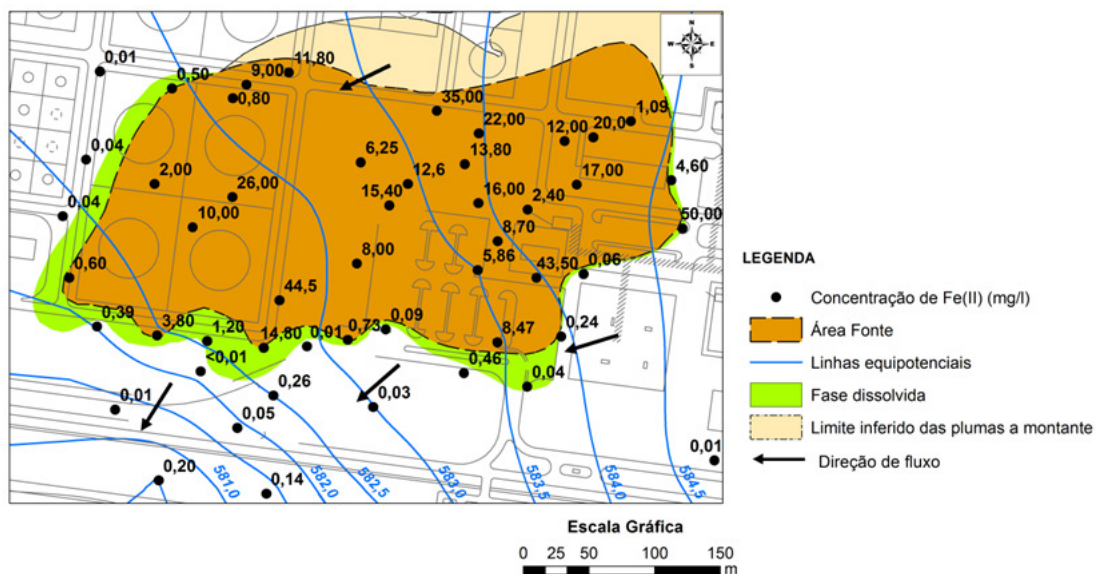


Figura 82 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em julho de 2009.

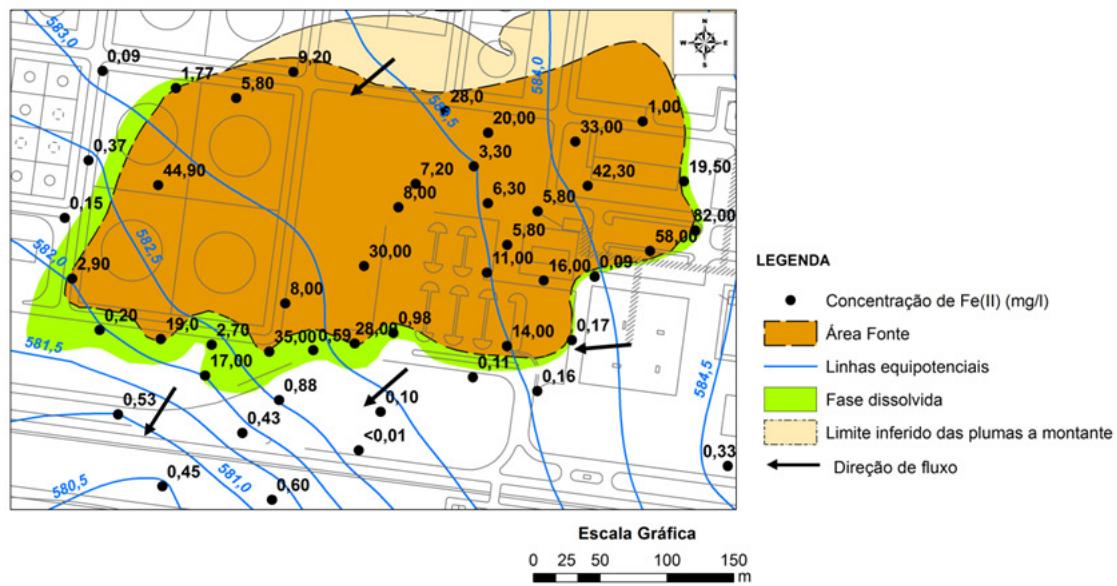


Figura 83 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em dezembro de 2010.

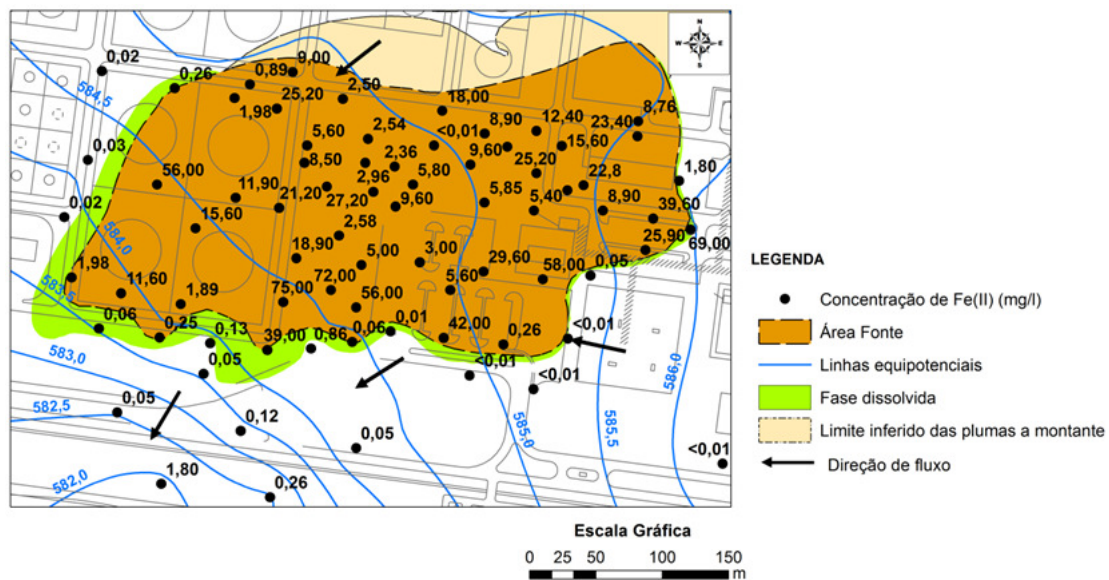


Figura 84 – Concentrações de Fe(II) (mg/L), em maio de 2012.

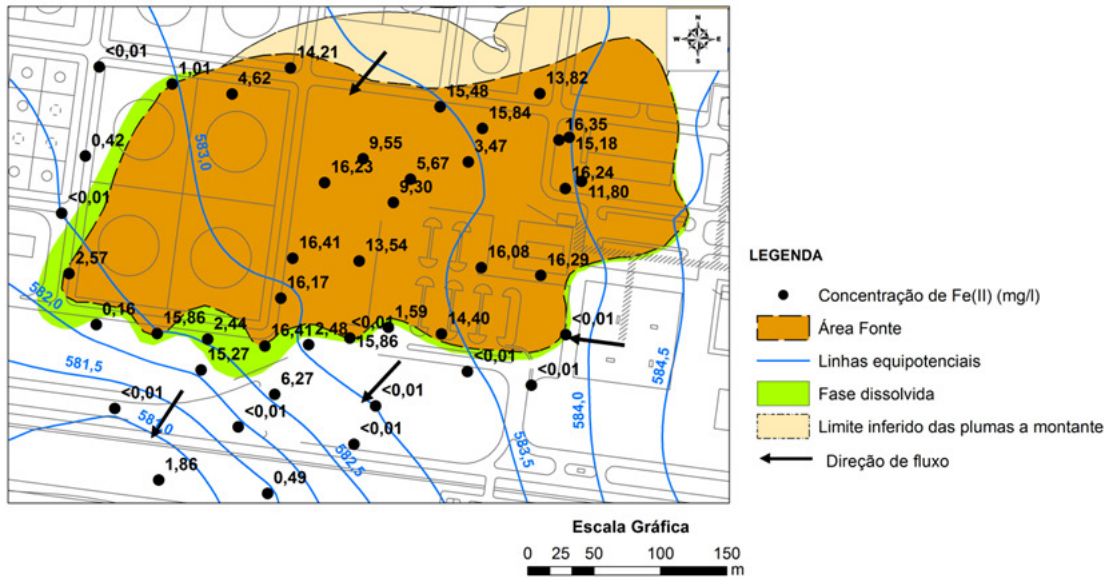


Figura 85 – Concentrações de Fe(II) (mg/l), em dezembro de 2013.

As Figuras 86 a 90 ilustram a evolução das concentrações de Fe(II) ao longo do período monitorado (2007 a 2012), em diferentes porções da área estudada. A análise dessas figuras mostra que as concentrações dessa espécie química são marcadas por grandes variações. Contudo, tais variações não podem ser diretamente relacionadas aos regimes de flutuação do nível d'água e às variações nas concentrações de compostos BTEX.

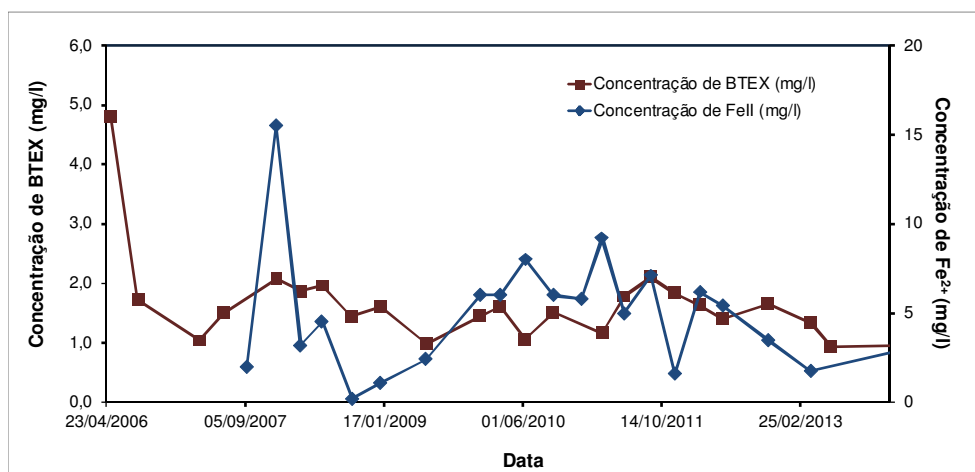


Figura 86 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-54, situado na porção central da área-fonte.

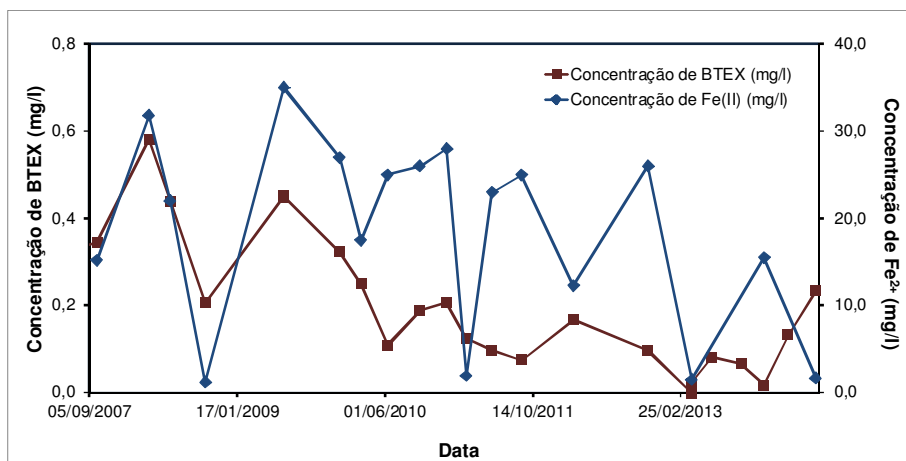


Figura 87 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-79, situado na porção marginal da área-fonte.

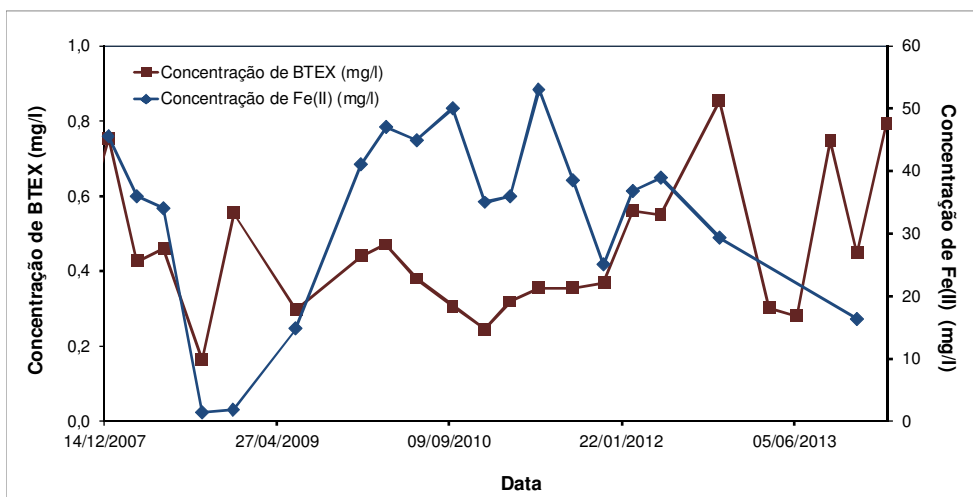


Figura 88 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-62, situado na porção marginal da área-fonte.

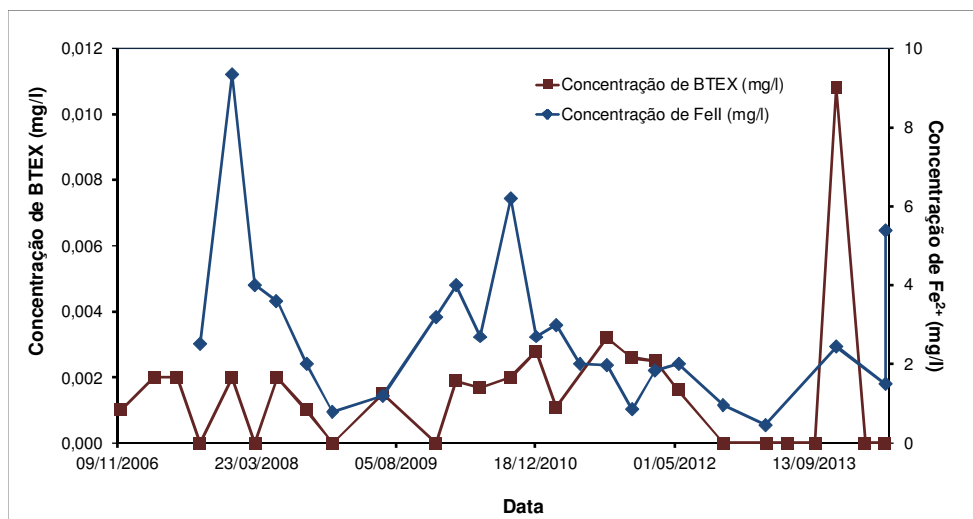


Figura 89 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-92B, situado nos limites da pluma dissolvida de BTEX.

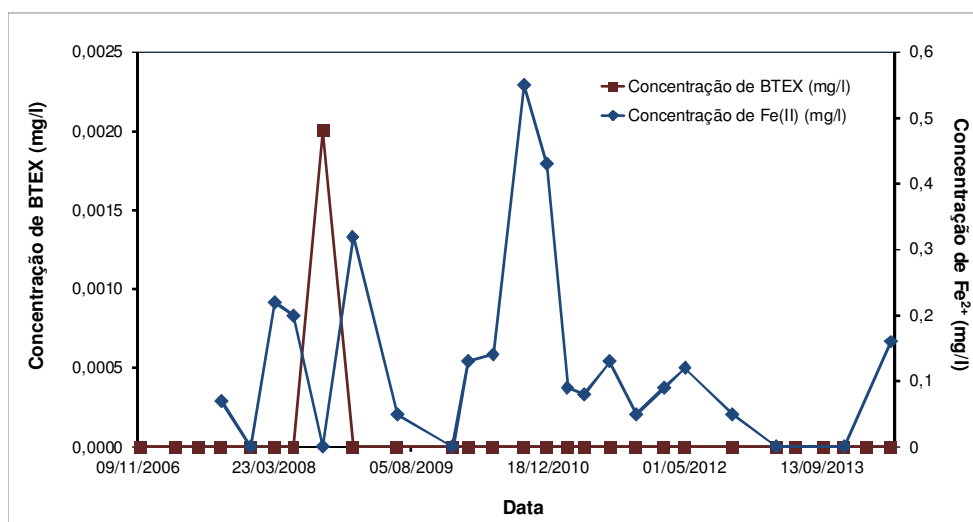


Figura 90 – Variação das concentrações de Fe(II) e BTEX no período de 2007 a 2012, no poço RE-PM-70, situado na porção jusante da pluma dissolvida de BTEX.

A Equação 9 (Tabela 2) demonstra que a reação de biodegradação via redução do Fe(III) é responsável pela conversão de compostos BTEX em HCO_3^- . Como pode ser observado nas Figuras 91 e 92, os valores de alcalinidade tendem a ser mais elevados na área-fonte e diminuem progressivamente para sua porção jusante. Por sua vez, a alcalinidade em porções consideradas naturais (não contaminadas) ostentam valores inferiores a 5 mg/L, coerente com o equilíbrio químico com o CO_2 presente no solo.

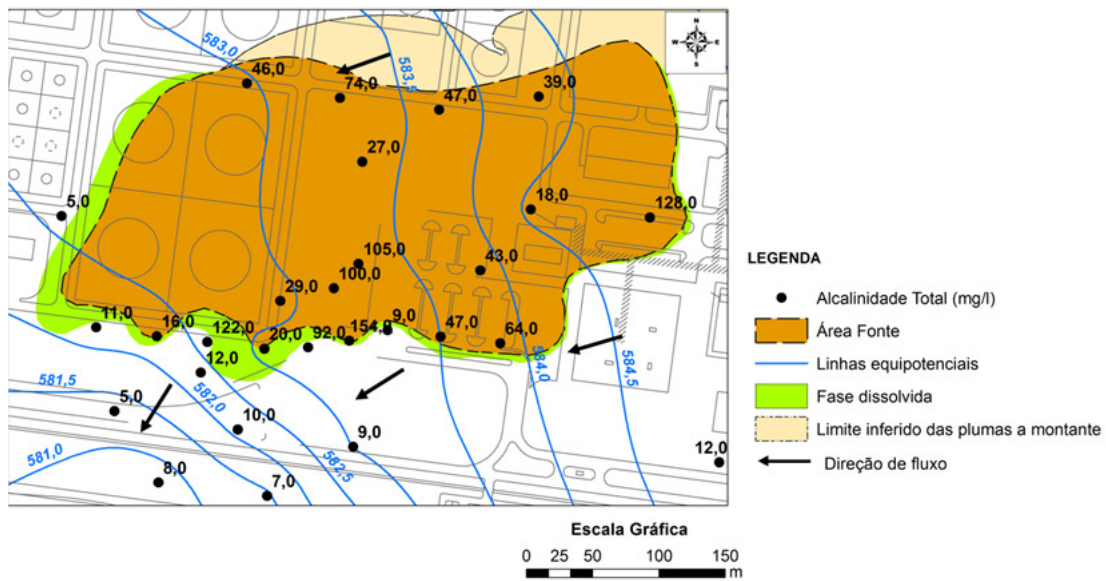


Figura 91 – Distribuição dos valores de alcalinidade total em junho de 2008.

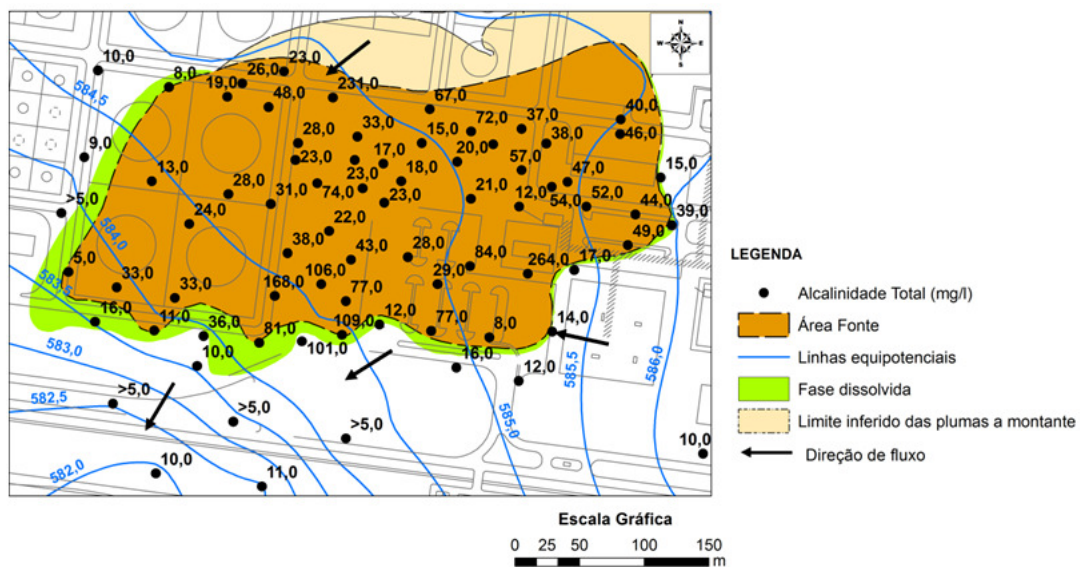


Figura 92 – Distribuição dos valores de alcalinidade total em maio de 2012.

A Figura 93 reforça que as concentrações de Fe^{2+} e HCO_3^- (expresso pelos valores de alcalinidade) guardam forte correlação estatística, indicando que ambas as espécies químicas têm a mesma origem, isto é, a oxidação do hidrocarboneto a partir da redução do Fe^{3+} presente no arcabouço do aquífero.

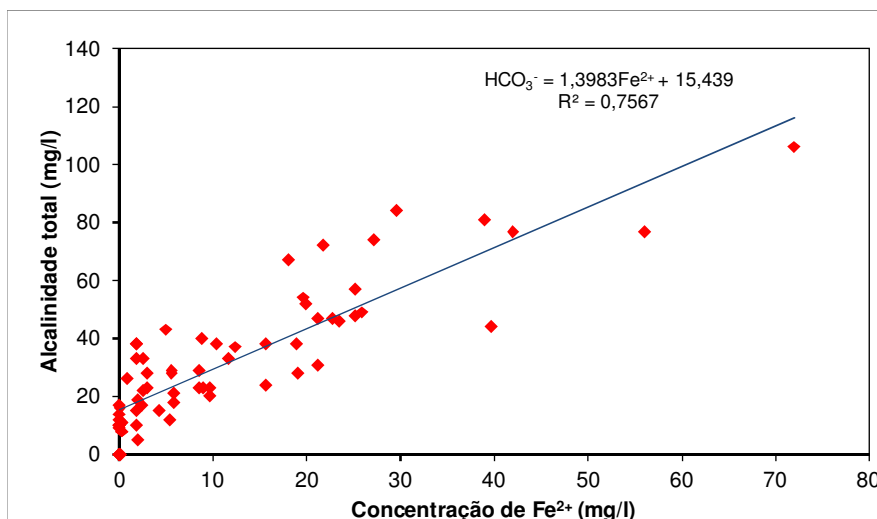


Figura 93 – Correlação entre valores de concentração de Fe^{2+} e alcalinidade total (relacionada às concentrações de HCO_3^-), oriundos da biodegradação de compostos BTEX.

O incremento nas concentrações de HCO_3^- , em razão das reações de biodegradação via redução do Fe(III) , promove elevação nos valores de pH e condutividade elétrica. As Figuras 95 e 96 ilustram, respectivamente, a regressão dos valores de pH e de condutividade elétrica com o aumento nas concentrações de HCO_3^- . Essas observações atestam que as variações de pH e condutividade elétricas na área são decorrentes da biodegradação via redução do Fe(III) , o que explica a razão desses parâmetros serem mais elevados na área-fonte. A diluição em direção à porção jusante da área-fonte, tanto pelo influxo de água oriundo da recarga quanto pela dispersão mecânica, somada às reações de oxidação do Fe(II) e metano (discutidos posteriormente), promovem a redução dos valores de alcalinidade e pH.

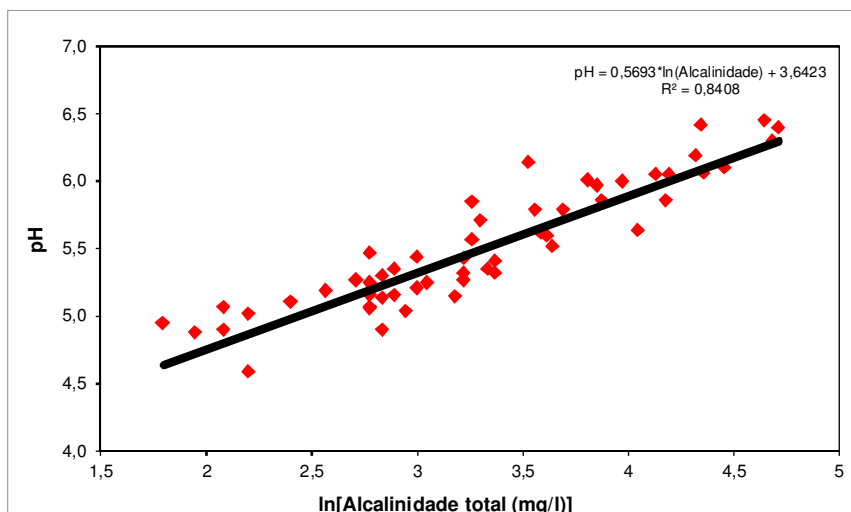


Figura 94 – Dispersão dos valores de alcalinidade total e pH, atestando que as variações de pH estão relacionadas às concentrações de HCO_3^- , oriundo da biodegradação de compostos BTEX.

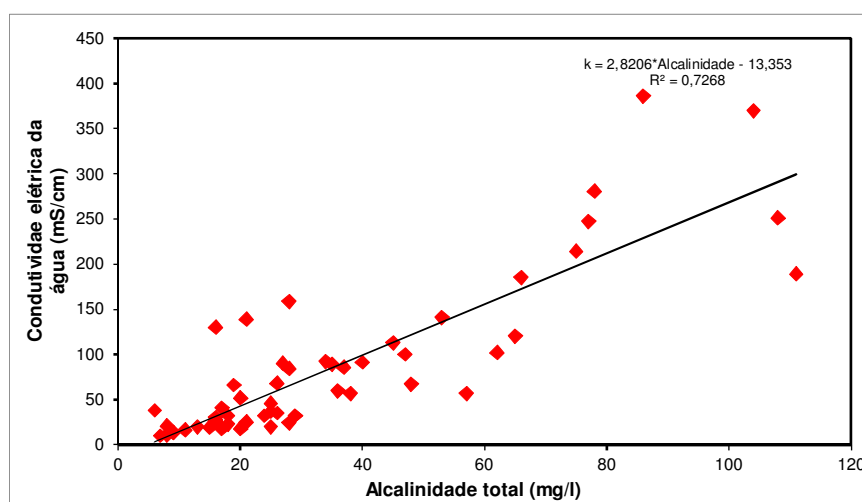


Figura 95 – Dispersão dos valores de alcalinidade total e condutividade elétrica da água, atestando que as variações da condutividade elétrica na área de estudos estão relacionadas às concentrações de HCO_3^- , oriundo da biodegradação de compostos BTEX.

A presença de CH_4 , que não integra a composição do querosene de aviação, está relacionada à atuação de processos de biodegradação via metanogênese, expressa pela Equação 11 (Tabela 2). As evidências sugerem que as reações de redução do ferro e metanogênese ocorrem concomitantemente. Contudo, crê-se que, em áreas onde todo o ferro foi removido do arcabouço do aquífero por redução, ocorra exclusivamente a biodegradação via metanogênese. Admitindo-se que as concentrações de

Fe(II) e CH₄ permitem inferir a quantidade de BTEX biodegradado a partir das relações estequiométricas das reações expressas pelas Equações 9 e 11, verifica-se que as reações de redução do Fe(III) e metanogênese possuem importâncias similares.

As Figuras 96 a 100 ilustram as concentrações de metano em diferentes períodos de amostragem. Como é possível observar, as concentrações de CH₄ apresentam valores elevados na área-fonte. Por outro lado, na porção jusante dessa área, as concentrações do metano declinam rapidamente em razão de sua oxidação e conversão para CO₂ e H₂O.

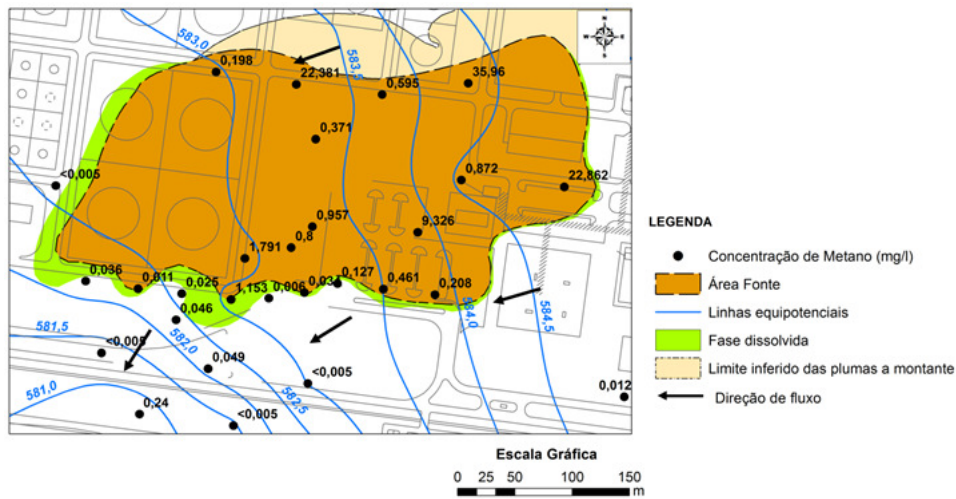


Figura 96 – Concentração de metano em junho de 2008.

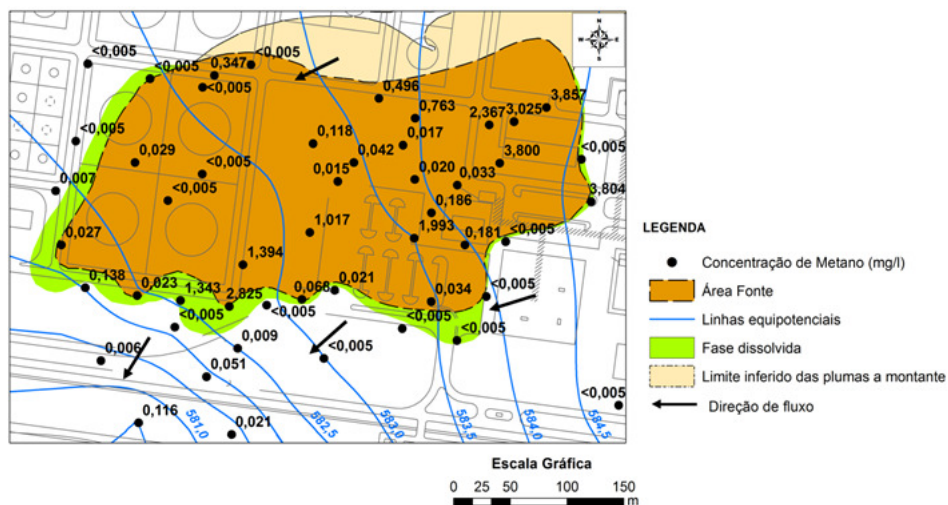


Figura 97 – Concentração de metano em julho de 2009.

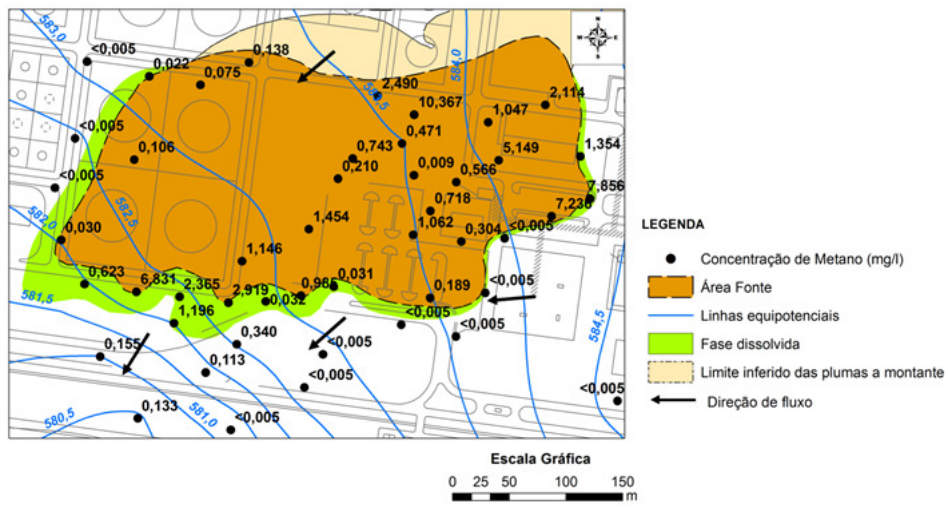


Figura 98 – Concentração de metano em dezembro de 2010.

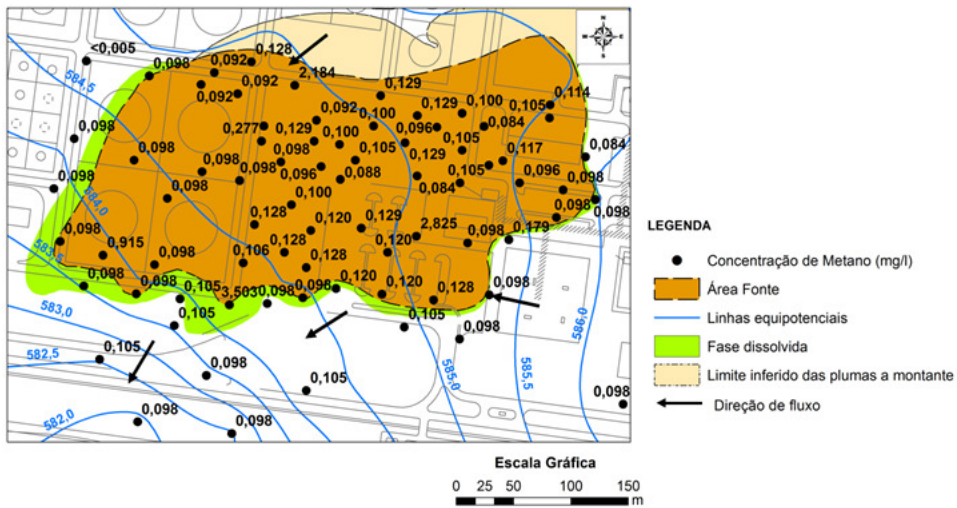


Figura 99 – Concentração de metano em maio de 2012.

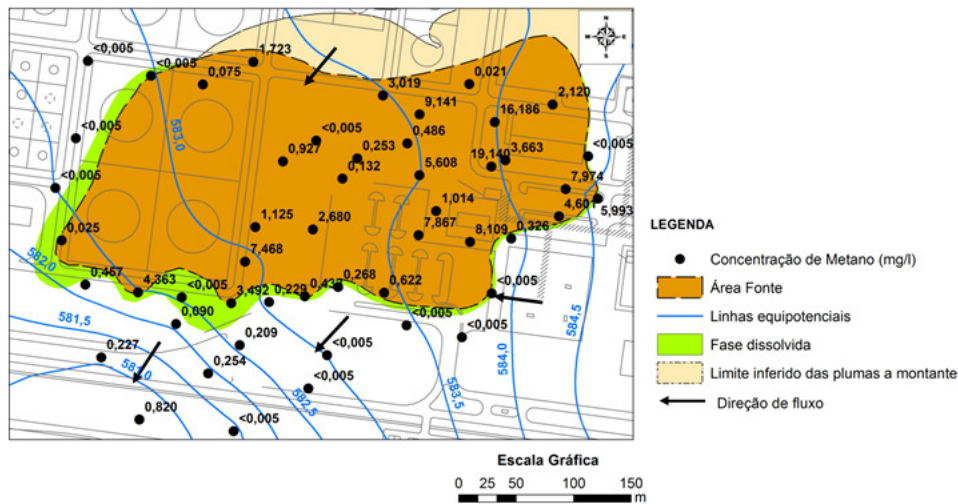


Figura 100 – Concentração de metano em dezembro de 2013.

As Figuras 101 a 105 ilustram a evolução das concentrações de metano ao longo do período monitorado, em diferentes porções da área estudada. A análise destas figuras indica que as concentrações do metano, a exemplo das concentrações de Fe(II), são marcadas por variações que não podem ser diretamente relacionadas aos regimes de flutuação do nível d'água e às variações nas concentrações de compostos BTEX.

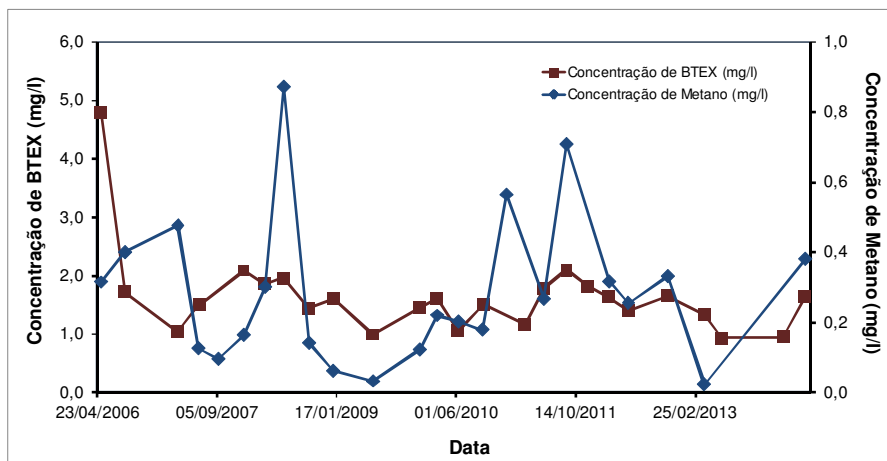


Figura 101 – Variação das concentrações de metano e BTEX, entre 2006 e 2013, no poço RE-PM-54, situado na porção central da área fonte.

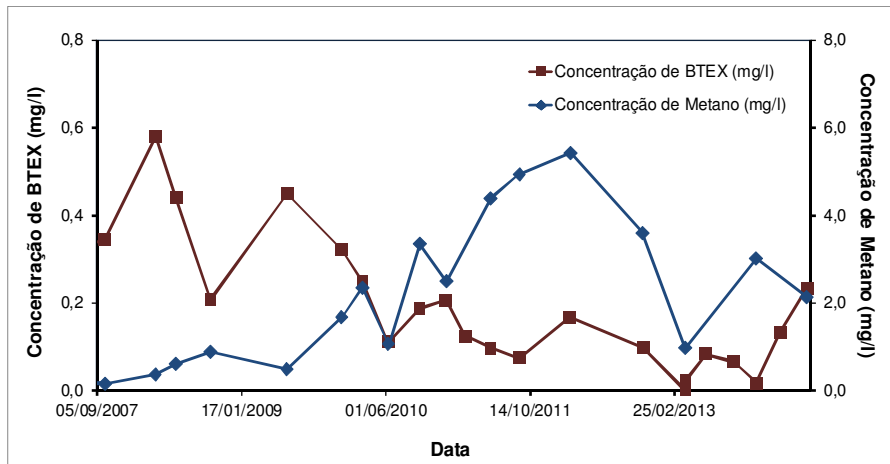


Figura 102 – Variação das concentrações de metano e BTEX entre, 2007 e 2012, no poço RE-PM-79, situado na porção marginal da área-fonte.

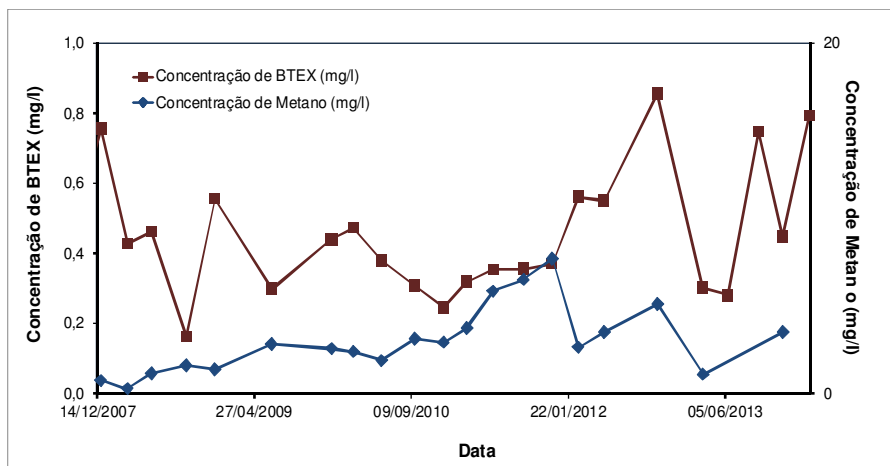


Figura 103 – Variação das concentrações de metano e BTEX, entre 2007 e 2013, no poço RE-PM-62, situado na porção marginal da área-fonte.

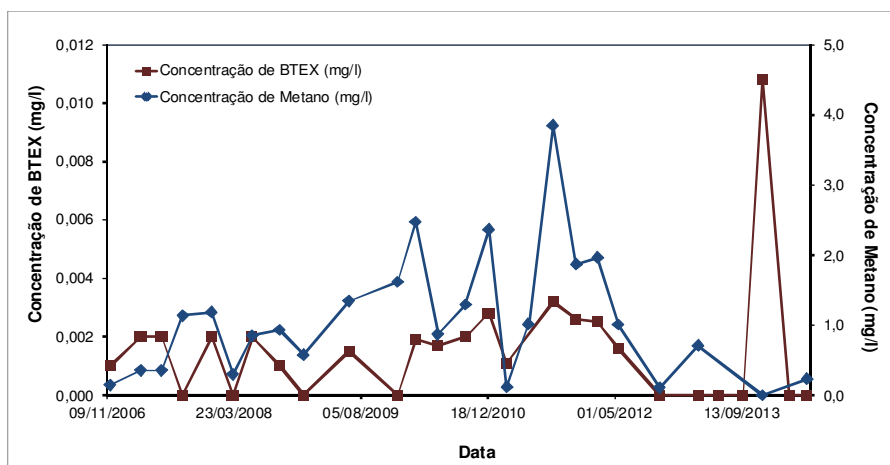


Figura 104 – Variação das concentrações de metano, entre 2006 e 2012, no poço RE-PM-92B, situado no limite da pluma dissolvida de BTEX.

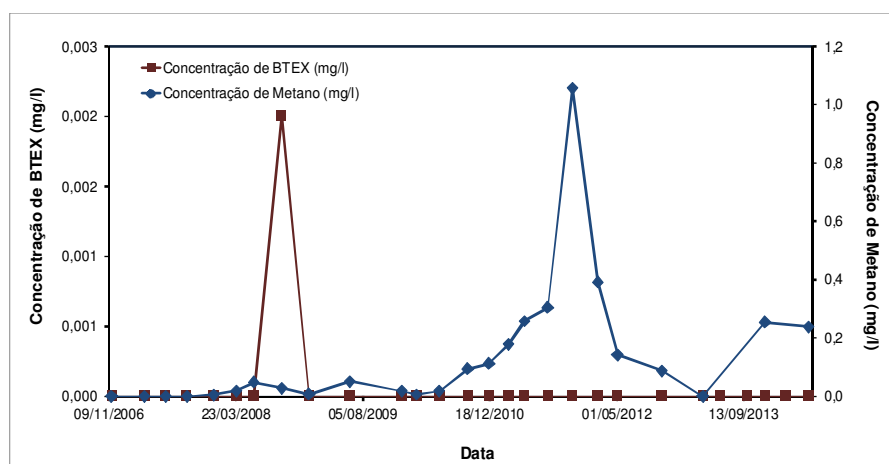


Figura 105 – Variação das concentrações de metano, entre 2006 e 2013, no poço RE-PM-70, situado na porção jusante da pluma dissolvida de BTEX.

A evolução das concentrações de Fe(II) e metano não pode ser diretamente correlacionável às concentrações de compostos BTEX e, desse modo, atesta a existência de outros fatores que controlam a concentração dessas espécies químicas e se sobrepõem à atuação das reações de biodegradação. Admite-se que o influxo de água pelo processo de recarga, que traz grande quantidade de oxigênio dissolvido à porção superior do aquífero contaminado, promove a oxidação das espécies químicas reduzidas.

É possível notar a existência de uma tendência de correlação entre as concentrações de CH₄ e Fe(II), indicando que as reações de biodegradação, mediante redução do Fe(III) e metanogênese, ocorrem simultaneamente, o que está de acordo com o proposto por Essaid et al. (1995), Postma e Jakobsen (1996), Waddil e Widdowson (1998), Schreiber et al. (2004), Vencelides et al. (2007), Colombiani et al. (2009), dentre outros.

Como pontuado por Christensen et al. (2000), o potencial redox de uma pluma de contaminante difere do estado redox natural do aquífero. Assim, quando existe matéria orgânica suficiente na área-fonte, condição redox negativa se desenvolve perto da fonte e da pluma, gerando um gradiente redox nas direções longitudinais e transversais da pluma; no entorno da pluma tem-se as condições redox naturais do aquífero. Esse comportamento pode ser

explicado pelo fato de que os processos de biodegradação são representados por reações de oxirredução, em que algumas espécies químicas são reduzidas para possibilitar a oxidação de compostos orgânicos.

Nas Figuras 106 e 107 é notória a existência de um gradiente dos valores redox na área de interesse. Os valores de potencial redox tendem a ser fortemente negativos dentro da área-fonte e crescem progressivamente à jusante, tornando-se fortemente positivas nos poços mais distantes da área-fonte. A prevalência de um ambiente redutor na área-fonte é explicada pela ocorrência das reações de oxirredução relacionadas à biodegradação de hidrocarbonetos, via redução do Fe(III) e metanogênese. A ocorrência dessas reações é responsável pela produção de espécies reduzidas como Fe^{2+} e CH_4 , que geram uma condição redox negativa, essencialmente controlada pelos pares redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{CH}_4/\text{HCO}_3^-$. Por outro lado, o contínuo influxo de oxigênio dissolvido por água oriunda de recarga e/ou difusão de oxigênio das bolhas de ar trapeado no meio poroso promove a oxidação das espécies em solução transportados da área-fonte à jusante desta; dessa forma, tem-se tendência de crescimento dos valores redox a partir da pluma dissolvida.

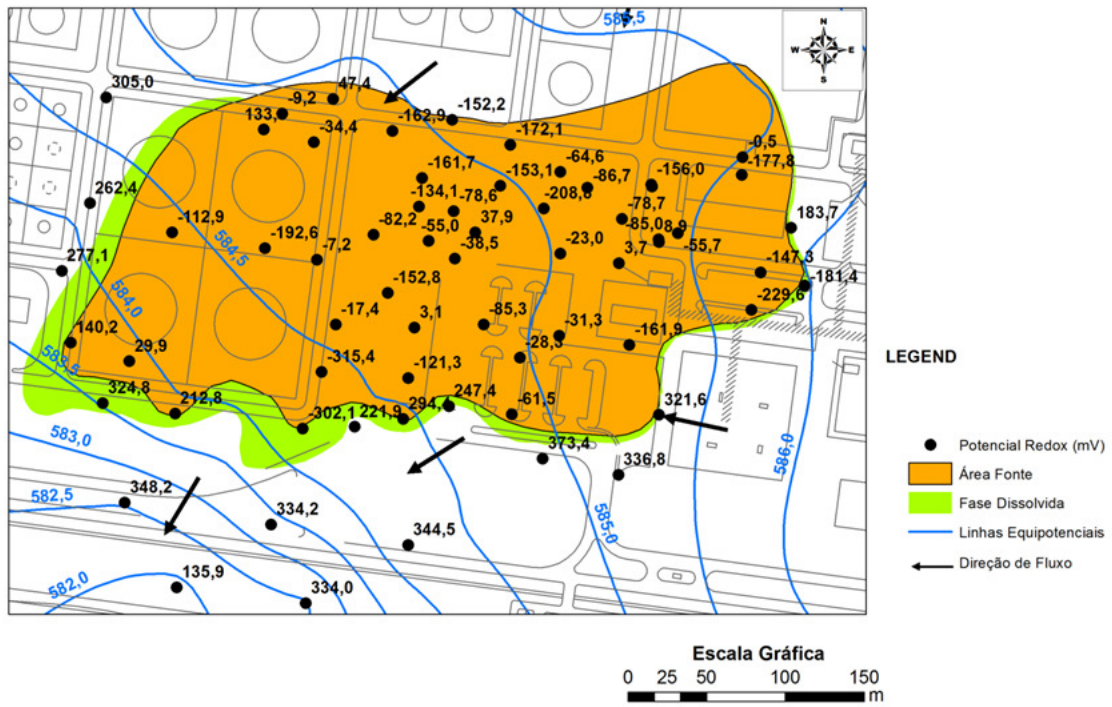


Figura 106 – Valores de potencial redox em maio de 2012.

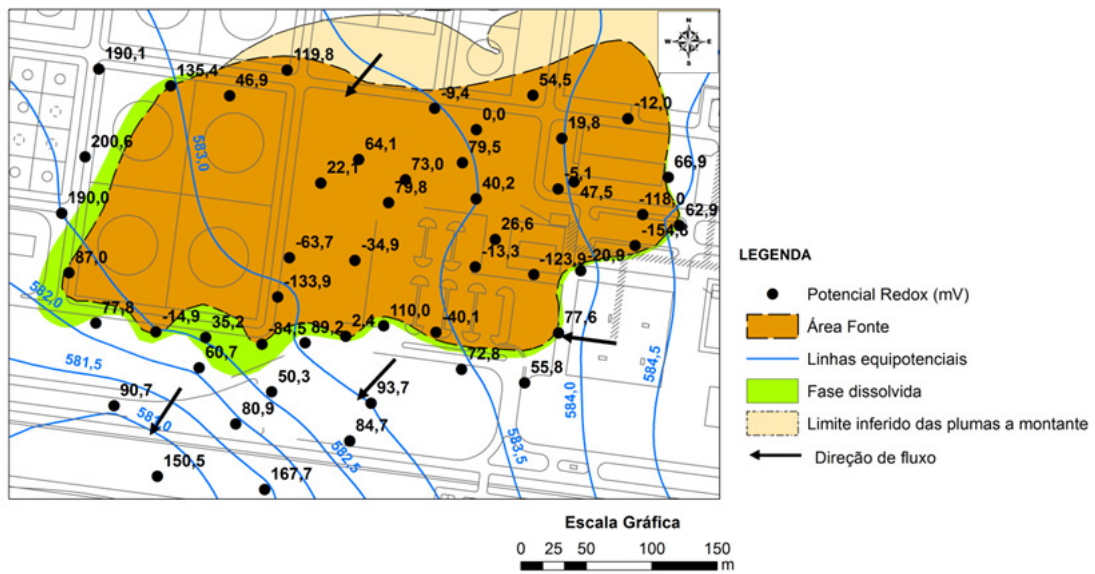


Figura 107 – Valores de potencial redox em dezembro de 2013.

7.8 – Simulação Numérica de Fluxo, Transporte e Transporte Reativo

Diante da complexidade identificada no comportamento da pluma de BTEX, foi necessário realizar simulações numéricas de fluxo e de transporte com o intuito de avaliar e testar os modelos conceituais previamente estabelecidos. Sob a premissa de que a flutuação do nível d'água e as variações do regime de bombeamento interferem significativamente no comportamento da pluma contaminante, foram conduzidas simulações numéricas de fluxo em regime transiente e de transporte, de modo a reproduzir, em nível satisfatório, as observações de campo.

7.8.1. Configuração do modelo

A área ativa da simulação possui aproximadamente 7 899 658,537 m² (Figura 108). O domínio do modelo é suficientemente grande para impedir problemas com condições de contorno, em virtude do bombeamento de poços, e para representação realista da flutuação do nível d'água devida à variação temporal de recarga, o que não seria possível empregando-se contornos de carga especificada. O modelo simulado foi discretizado em 288 linhas, 296 colunas e 6 camadas. Posteriormente, a porção central do domínio a ser simulado foi submetida a refinamento, em duas ocasiões, para melhor detalhamento da área de interesse. As condições de contorno Rio e Corpos d'Água de pequeno porte são representados por contornos de Carga Constante.

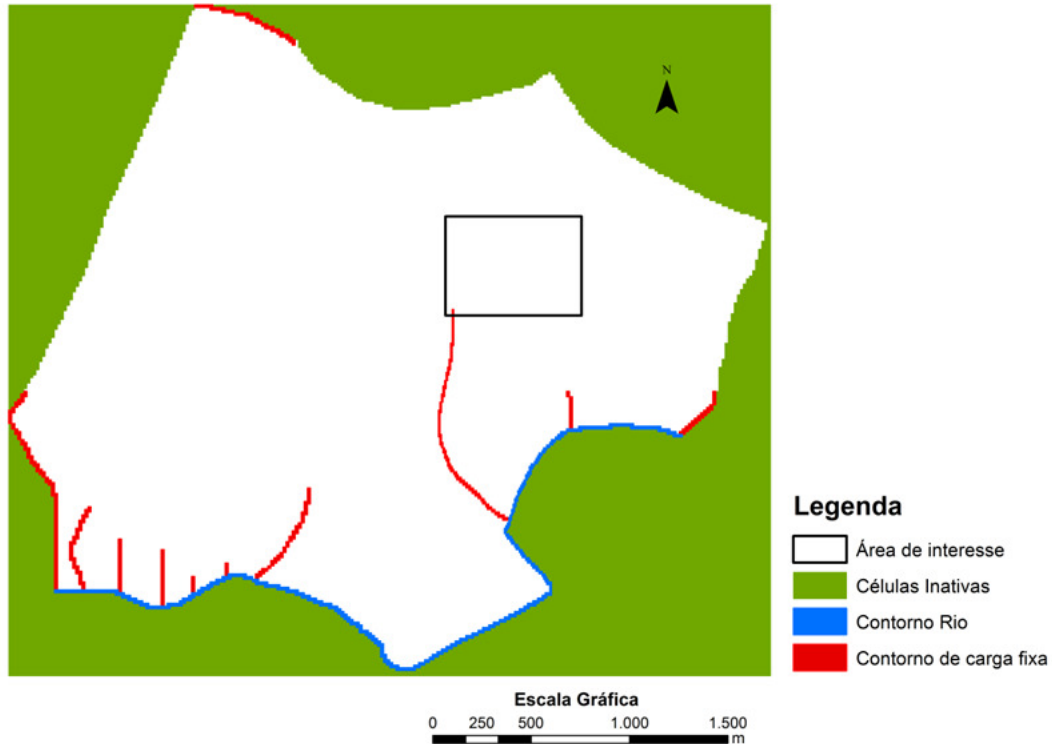


Figura 108 – Domínio do modelo e distribuição das condições de contorno.

7.8.2. Distribuição dos valores de condutividade hidráulica e recarga

Com base na caracterização geológica e no modelo hidrofaciológico interpretado para a área, foram elaborados mapas com a distribuição de litologias em diferentes profundidades. Primeiramente, foram adotados os valores de condutividade hidráulica constantes da Tabela 7 para cada tipo litológico existente na profundidade de interesse. A partir da calibração do modelo, os valores de condutividade hidráulica e sua distribuição espacial foram sucessivamente adequados até que os valores de carga hidráulica simulados mostrassem similaridade com os valores de carga hidráulica reais.

A Figura 109 ilustra a distribuição dos valores de condutividade hidráulica para as seis camadas adotadas no modelo. Como se pode notar, a partir da segunda camada (Figura 109B) ocorre um aumento na proporção de células inativas. Esse aumento em profundidade foi imposto de modo a representar a ocorrência de rochas dotadas de permeabilidade muito

reduzidas, tais como os siltitos e folhelhos do Subgrupo Itararé e diabásio da Formação Serra Geral.

Os valores de recarga determinados pelo método WTF e expostos na Figura 42 serviram de referência para determinação dos valores de recarga e sua distribuição espacial dentro do modelo. As zonas de recarga foram definidas manualmente e ajustadas durante a calibração do modelo, sob a premissa que nas áreas próximas dos divisores de fluxo a recarga é mais intensa e declina progressivamente à medida que se aproxima das áreas de descarga. Ressalta-se que a distribuição das litologias também subsidiou a determinação das zonas de recarga, haja vista que esta se dá de maneira mais efetiva em sedimentos mais permeáveis do que em litologias dotadas de baixa permeabilidade. As variações cíclicas do nível d'água, em regime transiente, foram impostas a partir da alternância de períodos com recarga e períodos com ausência de recarga, representando os ciclos hidrológicos descritos para a área. As taxas de recarga empregadas variaram para cada ciclo hidrológico representado, obedecendo aos valores reais calculados de recarga. As variações do volume de água bombeada e da quantidade de recarga impuseram variações na amplitude de oscilação do nível d'água

[puxei este parágrafo que estava depois da figura109]

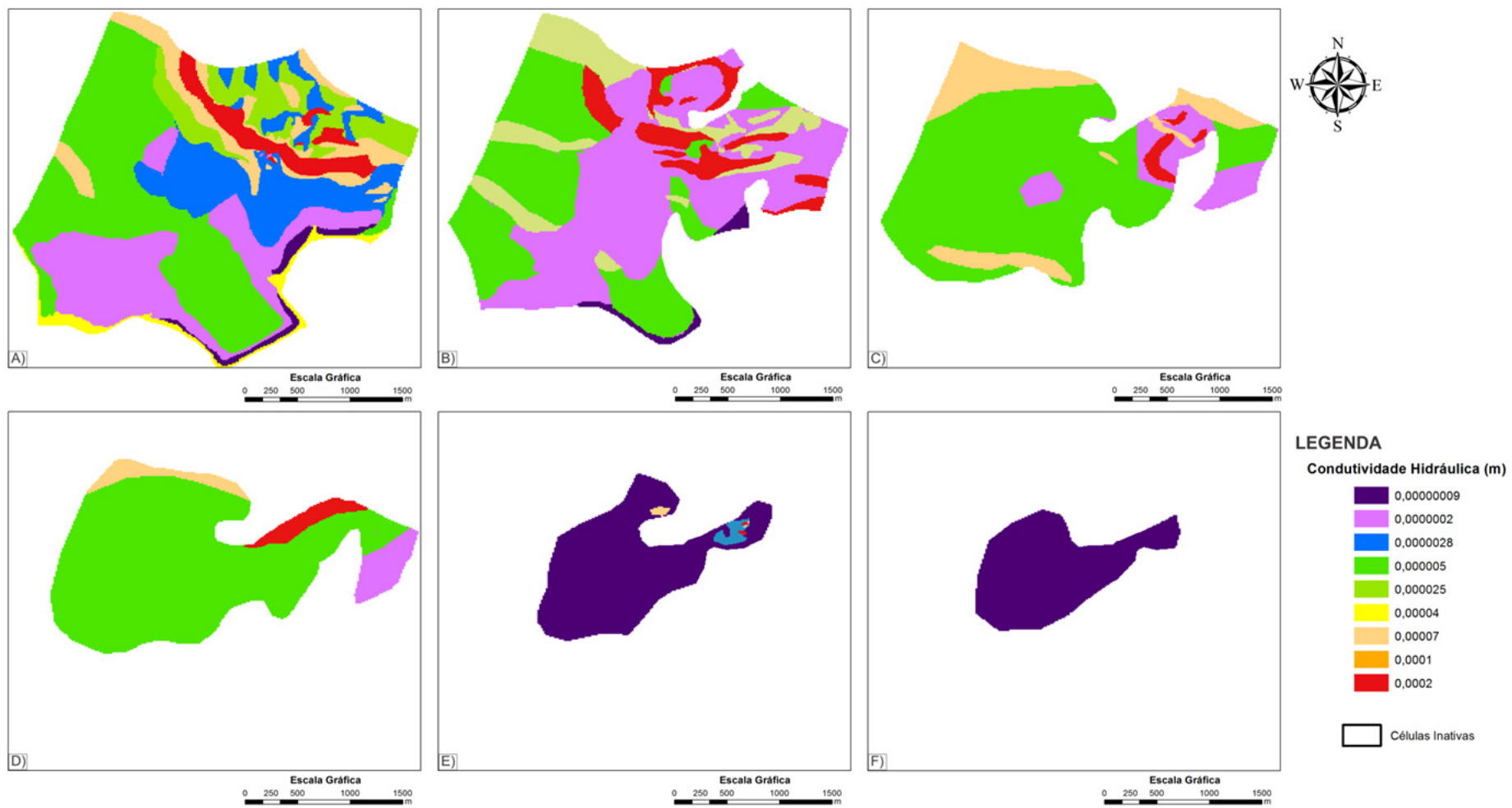


Figura 109 – Distribuição dos valores de condutividade hidráulica para: A) Primeira camada; B) Segunda camada; C) Terceira camada; D) Quarta camada; E) Quinta camada; F) Sexta camada.

7.8.3. Condições de contorno do modelo de transporte

Na porção compreendida pela área-fonte impôs-se condição de contorno de concentração especificada (Figura 110). Os valores de concentração atribuídos a cada célula se basearam nas concentrações de compostos BTEX encontrados na água, na área-fonte, em maio de 2012 (Figura 54). Esse período corresponde àquele em que foi possível coletar grande quantidade de amostras de água na área-fonte, em razão da ausência de fase livre nos poços de monitoramento. Como demonstrado anteriormente, a concentração dos compostos BTEX na água em contato com o LNAPL no meio poroso é reflexo da fração molar desses compostos no LNAPL residual. Contudo, existem variações nas concentrações de compostos BTEX que se devem à sua contínua remoção do LNAPL, bem como a variações devidas à flutuação do nível d'água. Apesar das variações de concentração ao longo do tempo, assumiu-se que estas concentrações admitidas nos contornos eram constantes em todo o período simulado, com vista à simplificação do modelo.

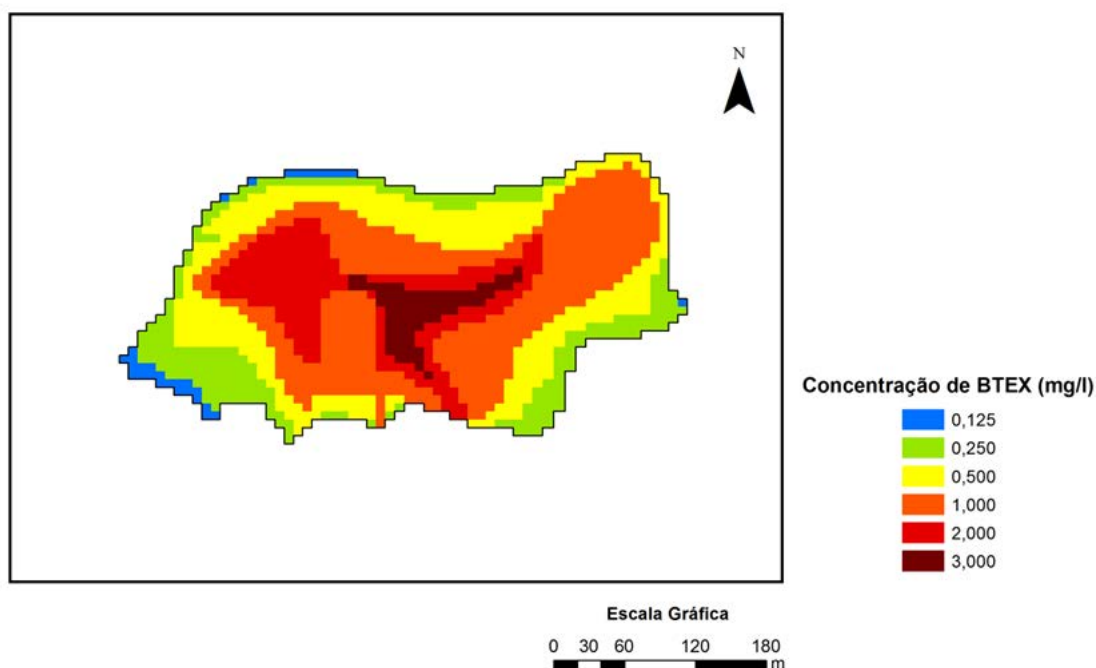


Figura 110 – Distribuição dos valores de concentração fixada empregados no modelo para representação da área-fonte.

7.8.4. Simulação de fluxo em regime permanente

Após a formulação de um modelo conceitual e sua representação em modelos matemáticos computacionais, foram realizadas simulações de fluxo em regime permanente. Estas simulações tiveram por objetivo determinar os valores e a distribuição relativa das diferentes zonas de condutividade hidráulica presentes na área simulada. A determinação desses valores é considerada satisfatória na medida em que gere uma distribuição das linhas potenciométricas similar àquela observada a partir de dados de campo. Outro propósito foi identificar a distribuição de cargas hidráulicas iniciais para sua posterior utilização em simulações em regime transiente.

Os valores de cargas hidráulicas observados, utilizados como referência para a calibração do modelo, foram obtidos pela mensuração do nível d'água em 15/08/2007. A calibração do modelo em regime permanente foi empreendida com o emprego da metodologia de "tentativa e erro". Nessa metodologia, parâmetros empregados pelo modelo são alterados, sendo geradas novas simulações para avaliação dos resultados frente às modificações. Esse procedimento prossegue até que exista uma correspondência em nível satisfatório entre os valores simulados de carga hidráulica e aqueles mensurados em campo. Os parâmetros alterados durante o processo de calibração foram os valores de condutividade hidráulica, sua distribuição, espessuras de camadas e valores de recarga.

A distribuição e os valores iniciais dos parâmetros adotados no modelo se basearam em observações e ensaios de campo. Entretanto, tais valores foram reajustados para que os resultados das simulações se assemelhassem às condições observadas em campo. Salienta-se que os valores dos parâmetros foram modificados até 20% do valor observado em campo, evitando-se que destoassem demasiadamente desses. A adequação dos parâmetros por meio de tentativas sucessivas permitiu que fossem alcançados níveis satisfatórios de correspondência entre os valores de carga hidráulica real e simulada, de maneira a se poder afirmar que o modelo estava calibrado, isto é, erro normalizado médio (RMS) inferior a 5%. Como pode ser verificado na

Figura 111, o coeficiente de correlação entre os valores de cargas hidráulicas calculados pela simulação e aqueles mensurados nos poços de monitoramento foi de 0,986, o que indica elevada correspondência entre ambos, com um resíduo médio de 0,103 m e o erro normalizado quadrático de 3,067%. [esses 2 valores não aparecem na figura]

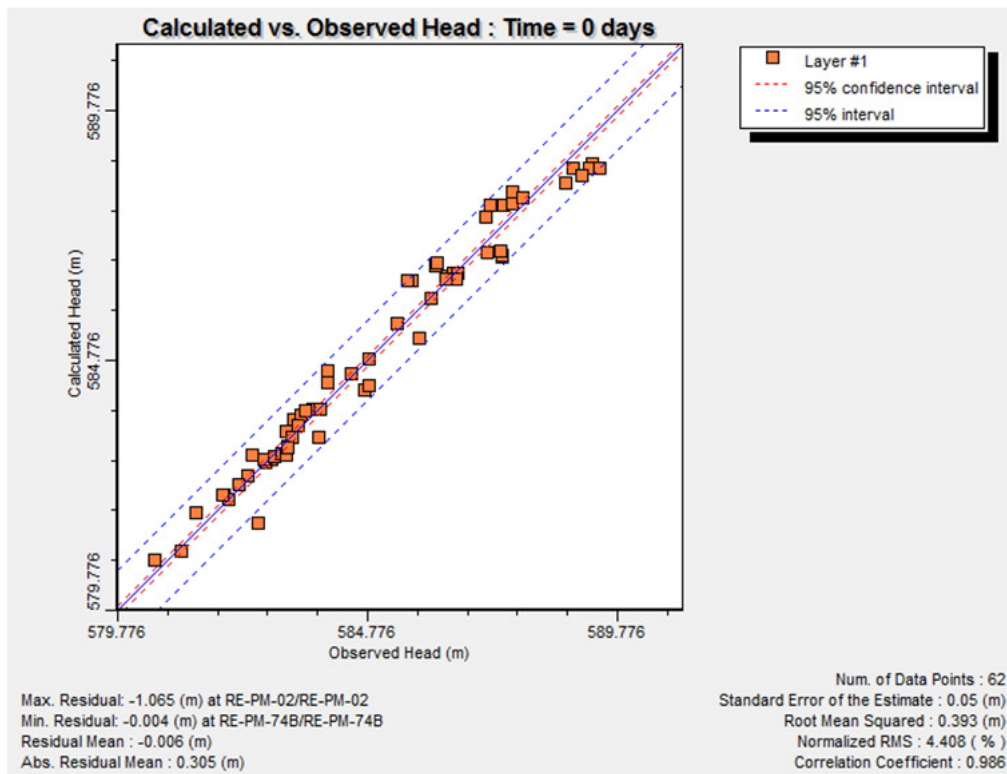


Figura 111 – Dispersão dos valores de carga hidráulica observados e simulados em regime permanente, no início da simulação

7.8.5 – Simulação em regime transiente

Os resultados da simulação em regime permanente foram empregados como condições iniciais para o modelo em regime transiente. O período total simulado foi de 2220 dias, correspondendo aproximadamente a 7 anos.

Para simular a flutuação do nível d'água no modelo, foram alternados períodos com recarga e períodos com ausência de recarga. As simulações reproduziram a ciclicidade da oscilação do nível d'água, que responde aos

eventos de recarga e às variações do regime de bombeamento. A Figura 112 mostra o elevado grau de representatividade do modelo calibrado em regime transiente, com valor de RMS normalizado de 4,399% para 4175 informações de carga hidráulica ao longo dos 7 anos de simulação. Desse modo, as simulações de fluxo em regime transiente são representativas das condições de campo, pois reproduziram o histórico de ascensão e queda dos valores de carga hidráulica e, assim, permitiram avaliar a influência da oscilação do nível d'água no comportamento da pluma dissolvida.

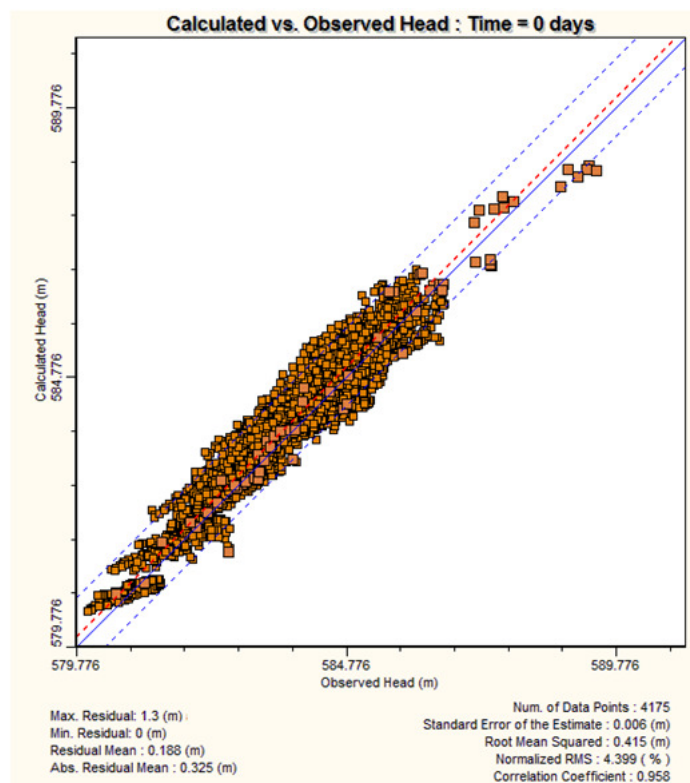


Figura 112 –Dispersão dos valores de carga hidráulica observados e simulados em 7 anos de simulação.

.As Figuras 113, 114 e 115 ilustram as variações observadas e simuladas da carga hidráulica ao longo do tempo, em três situações, respectivamente: poço situado à jusante, poço à montante e poço na área sob influência direta do bombeamento. É possível observar que em todos os casos o modelo conseguiu reproduzir a a flutuação do nível d'água.

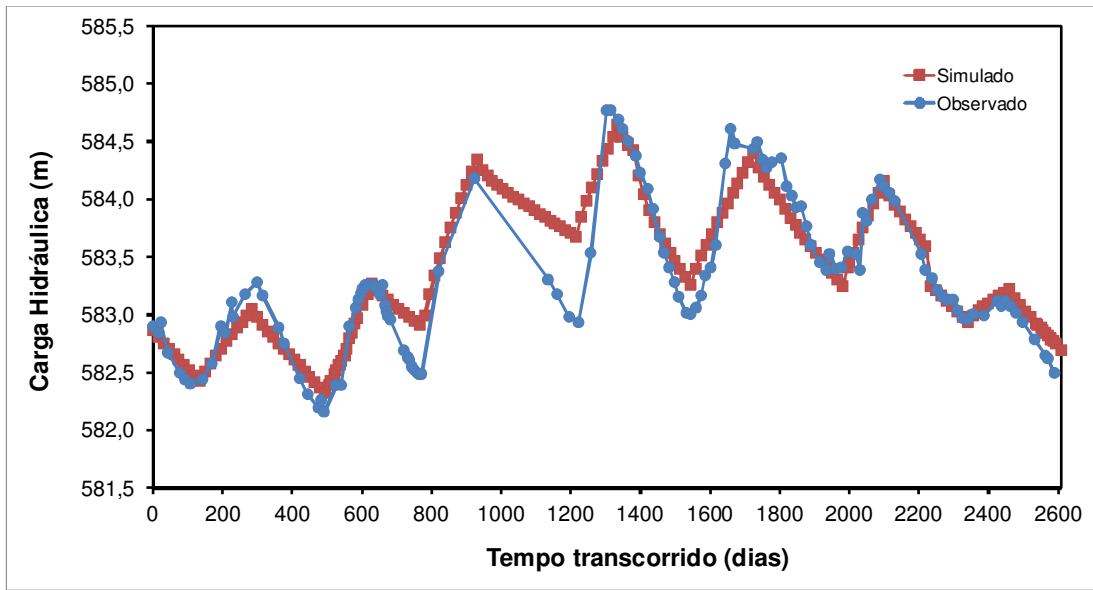


Figura 113 – Variação observada e simulada da carga hidráulica do poço de monitoramento RE-PM-80, à jusante da área de influência do bombeamento.

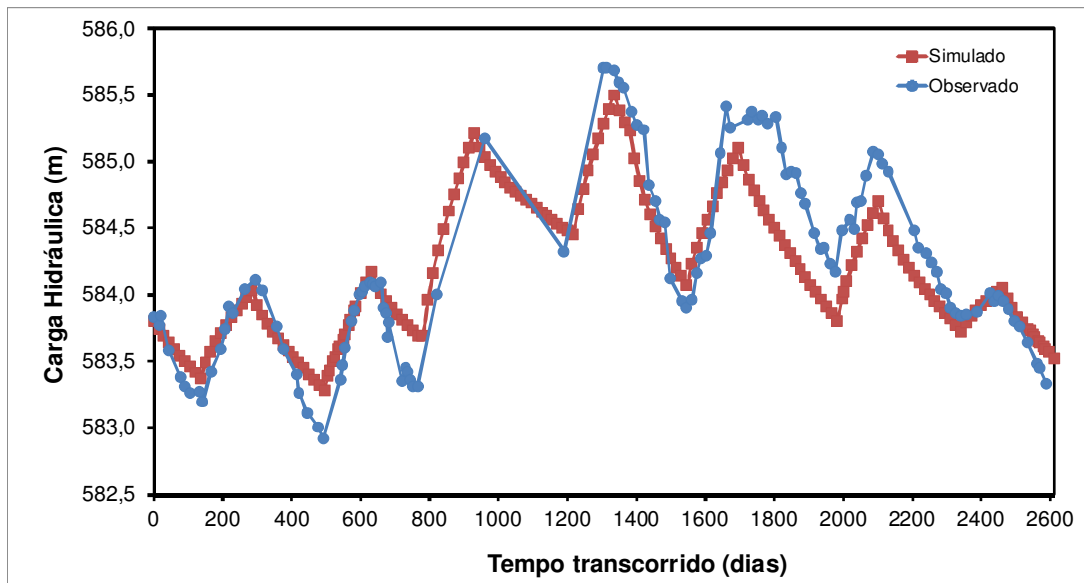


Figura 114 – Variação observada e simulada da carga hidráulica do poço de monitoramento RE-PM-47, à montante da área de influência do bombeamento.

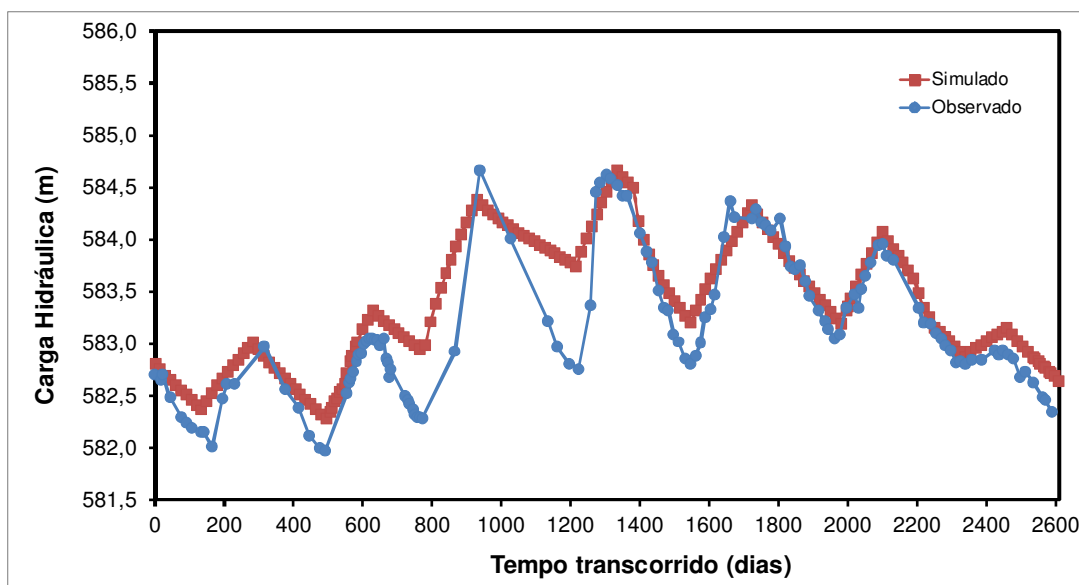


Figura 115 – Variação observada e simulada da carga hidráulica do poço de monitoramento RE-PM-72A, sob influência direta do bombeamento.

7.8.6 – Simulação de transporte não reativo

Com a simulação do modelo de fluxo em regime transiente foi possível simular o transporte de BTEX ao longo de 7 anos, representando o período compreendido entre julho de 2007 e julho de 2013. É importante ressaltar que alguns poços apresentaram variações de concentração ao longo do tempo, as quais não puderam ser representadas no modelo. Supõe-se que tal comportamento seja oriundo de variações na taxa de transferência de massa dos compostos BTEX para a água, variações espaciais na quantidade desses compostos no LNAPL, bem como variabilidade na cinética de biodegradação em razão do ingresso de oxigênio no aquífero em períodos de recarga.

A Figura 116 ilustra a evolução temporal das plumas dissolvidas de BTEX. Os resultados indicam que a pluma dissolvida está estabilizada, com dimensões reduzidas, uma vez que as taxas de biodegradação atuantes impedem que continue migrando. A comparação com os mapas das plumas dissolvidas apresentados nas Figuras 72A-D e 73A-D indica que os resultados da simulação conseguiram reproduzir satisfatoriamente o comportamento da fase dissolvida.

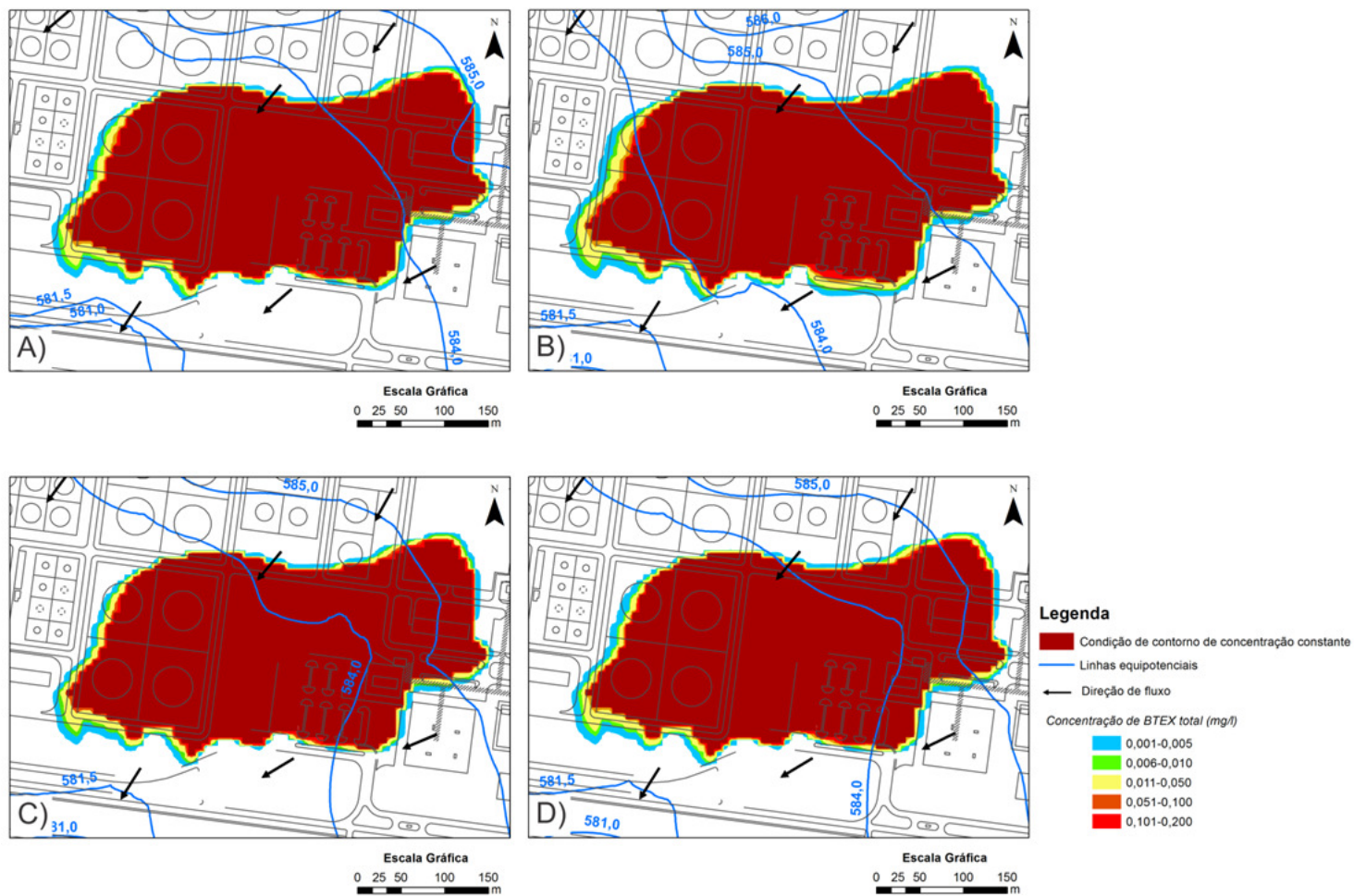


Figura 116 – Plumas geradas pela simulação em diferentes intervalos de tempo. A) 300º dia de simulação; B) 900º dia de simulação; C) 1500º dia de simulação; D) 2200º dia de simulação

Foi admitida a ausência de retardamento do BTEX em razão da quantidade ínfima da fração de carbono orgânico no solo, e de dispersividade longitudinal de 0,9 m, dispersividade transversal de 0,009 m e dispersividade vertical nula. Para representar as taxas de biodegradação atuantes na área, foi adotado um valor de decaimento de primeira ordem de $0,09 \text{ dias}^{-1}$, que representa uma meia-vida aproximada de 8 dias. Salienta-se, entretanto, que este valor de meia-vida corresponde a uma média de todo o período simulado e que existem variações nas taxas de biodegradação em função da flutuação do nível d'água e, conseqüentemente, aeração da porção superior do aquífero.

A análise da Figura 117 permite verificar que a massa total simulada de BTEX apresenta oscilação cíclica concordante com a flutuação do nível d'água. Essas oscilações são marcadas por incrementos de massa na fase dissolvida, que culminam com picos de crescimento de massa dissolvida anual, que se alternam com seu decréscimo. A magnitude do incremento da massa de BTEX dissolvida é função da amplitude da oscilação do nível d'água. Isto significa que o influxo de água por recarga na área-fonte promove um incremento de volume de água, resultando em elevação na quantidade de massa dissolvida. Essa massa adicional de BTEX se movimenta para jusante por advecção, resultando em um incremento de massa na pluma de fase dissolvida. A rápida resposta entre a ascensão do nível d'água e o crescimento da massa em solução é resultante das elevadas velocidades de fluxo na área de estudo, que transportam a massa dissolvida para jusante da área-fonte.

Contudo, é necessário ressaltar que fortes incrementos na massa de BTEX na fase dissolvida não resultam em fortes expansões nas dimensões da pluma. A Figura 118 indica que, durante fortes elevações na massa de BTEX dissolvido, as concentrações na borda da pluma dissolvida crescem $0,001 \text{ mg/L}$ a $0,003 \text{ mg/L}$.

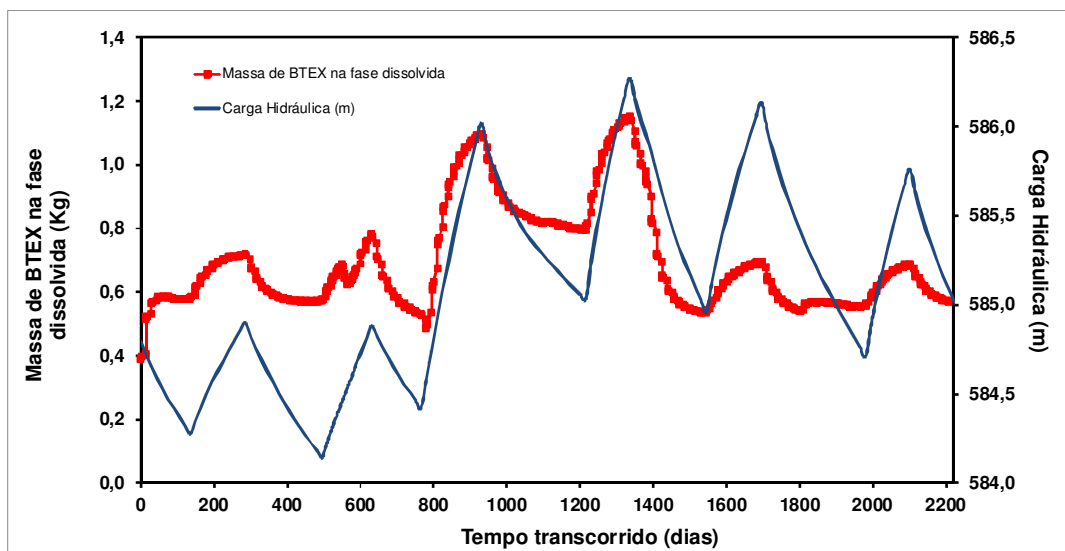


Figura 117 – Oscilação da carga hidráulica e da variação da massa de BTEX total na fase dissolvida, geradas pela simulação em regime transiente.

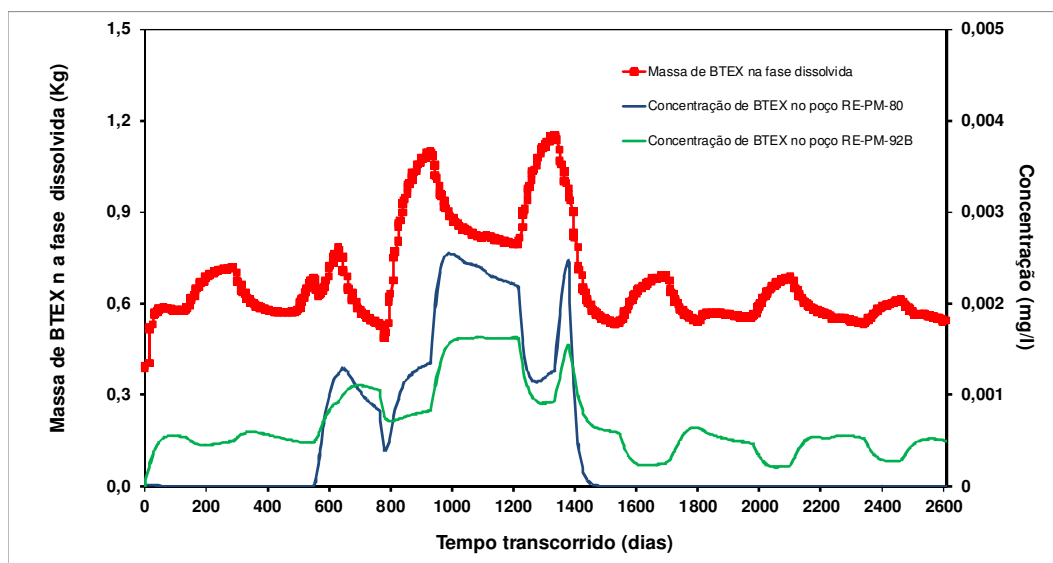


Figura 118 – Variação da massa de BTEX total na fase dissolvida e as concentrações nos limites da pluma de fase dissolvida. Esses resultados indicam que fortes incrementos na fase dissolvida se refletem em incrementos pequenos nas concentrações verificadas nos limites da pluma.

Como observado anteriormente nas Figuras 55 a 58, durante a ascensão do nível d'água podem ocorrer fortes incrementos nas concentrações de compostos BTEX. Esse incremento se dá em razão do trapeamento anterior de LNAPL na zona não saturada e consequente solubilização de uma parcela de LNAPL menos depletada, tendo em vista que apenas esporadicamente se

encontra abaixo do nível d'água. Se as velocidades de fluxo forem suficientemente rápidas, o excedente de BTEX solubilizado na área-fonte será rapidamente transportado para a porção à jusante, gerando fortes incrementos da massa de BTEX na pluma de fase dissolvida. Esta condição é representada no modelo, uma vez que a imposição de condições de contorno de concentração constante admite que todas as células do modelo, às quais é atribuído este contorno, possuem valores impostos de concentração constante. Dessa forma, o incremento da carga hidráulica no modelo induz a um maior intervalo vertical de saturação da célula da condição de contorno e, por consequência, a um volume mais expressivo de água com concentração constante e maior massa dissolvida de compostos BTEX, como ilustrado na Figura 119.

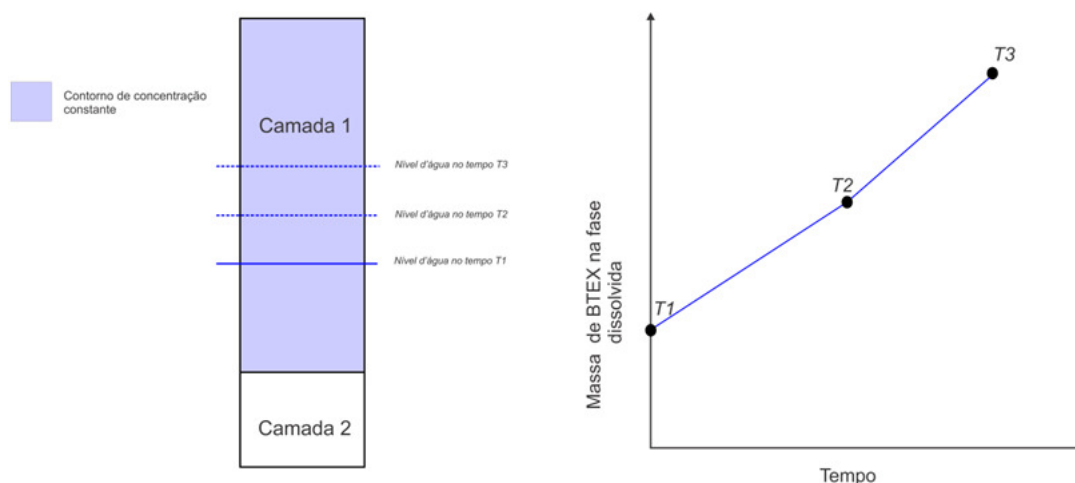


Figura 119 – Variação da massa dos compostos BTEX solubilizado, em função da flutuação do nível d'água na simulação.

Como os períodos de incremento de recarga coincidiram com os períodos de interrupção do sistema de remediação, torna-se difícil estabelecer a contribuição de cada um desses fatores, individualmente, para com as variações nas dimensões da pluma dissolvida. Contudo, é possível inferir o grau de importância relativa desempenhada por esses dois fatores – incremento de recarga e redução de bombeamento –, por meio de uma análise

de sensibilidade de ambos. Nesse caso, face à utilização de parâmetros com grandezas e unidades distintas, foi calculado um coeficiente de sensibilidade normalizada, descrito por Zheng e Bennet (1995):

$$X_{i,k} = \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial a_k/a_k} \approx \frac{\hat{y}_i(a_k + \Delta a_k) - \hat{y}_i(a_k)}{\Delta a_k/a_k} \quad (22)$$

Onde $X_{i,k}$ = coeficiente de sensibilidade normalizada; a_k = valor do parâmetro para o caso base; Δa_k = pequena alteração no parâmetro; $\hat{y}_i(a_k)$ = valor da variável dependente para o caso base; $\hat{y}_i(a_k + \Delta a_k)$ = valor da variável dependente obtida a partir da perturbação do parâmetro de interesse.

A análise de sensibilidade foi promovida por meio da alteração dos parâmetros que controlam diretamente a variação da massa dissolvida de BTEX. Assim, foi efetuada uma redução de 10% nos valores de volume de água bombeada, em um primeiro caso, e um incremento de 10% nas taxas de recarga, em um segundo caso. Os resultados foram comparados com os do modelo original, de modo a se avaliar as alterações na massa dissolvida de BTEX (Tabela 11).

Tabela 11 – Resultados da análise de sensibilidade para determinação da importância relativa dos parâmetros que controlam o tamanho da pluma dissolvida

Perturbação no modelo	Massa BTEX total no caso base	Massa BTEX total no caso com perturbação	Coeficiente de sensibilidade normalizada
10% de redução nas vazões de bombeamento	1,9014	1,9122	0,108
10% de incremento nas taxas de recarga	1,9014	1,9274	0,260

Com base nesses resultados verifica-se que, dentro do modelo, as variações de massa de BTEX são mais pronunciadas quando ocorrem variações na recarga, e menos efetivas quando ocorrem alterações nos volumes de água contaminada bombeada. Desse modo, admite-se que a flutuação do nível d'água é fator de maior relevância para explicar as variações de massa de BTEX dissolvida na área de estudo. [e sobre os coeficientes de sensibilidade]

7.9 – Modelo Conceitual de Evolução Hidroquímica

As reações de biodegradação promovem alterações na composição e nas características físico-químicas da água, além de aumento nos índices de saturação em relação a algumas espécies minerais. Em decorrência dessas alterações, o entendimento da evolução hidroquímica das águas subterrâneas pode subsidiar a compreensão dos processos de biodegradação atuantes.

7.9.1. Zoneamento hidroquímico em decorrência da biodegradação de hidrocarbonetos

Em razão das variações de intensidade das reações de biodegradação de hidrocarbonetos pela redução de Fe(III) foram identificadas zonas geoquímicas distintas.

Zona 1 – Background

O aquífero estudado é marcado por simplicidade mineralógica – quartzo, caulinita, moscovita, goethita e magnetita. Tal composição, somada ao fato de o aquífero ser raso e não confinado, com aporte contínuo de água de chuva a partir de recarga, sugere que a água subterrânea possua concentrações

reduzidas de espécies químicas e tenha composição próxima à da água meteórica.

Os poços isentos de contaminação indicam que os valores de alcalinidade são bastante reduzidos, abaixo de 5 mg/L, coerente com um sistema controlado por elevados valores de pCO₂ no solo. Assume-se que os valores naturais de alcalinidade e pH sejam controlados por um valor constante de pCO₂ na zona não saturada, admitido como 10^{-1.5} atm, valor este 100 vezes superior ao pCO₂ atmosférico. Nesse caso, os valores teóricos de pH e alcalinidade em sua forma original seriam, respectivamente, 4,66 mg/L e 1,34 mg/L, condizentes com aqueles mensurados em campo.

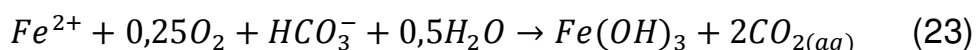
Zona 2 – Área-fonte

A área-fonte corresponde à porção do aquífero com querosene de aviação residual no meio poroso, e onde as concentrações dos compostos BTEX são em média superiores a 1 mg/L. As reações de biodegradação, mediante redução do Fe(III) e metanogênese, impõem elevadas concentrações de Fe²⁺ e CH₄, bem como elevadas concentrações de alcalinidade e pH acima de 6. A ocorrência da biodegradação via redução do Fe(III) e metanogênese são responsáveis pela redução das espécies químicas do aquífero e imposição de valores de potencial redox negativos. Como a redução do Fe(III) e a metanogênese ocorrem simultaneamente, é importante destacar que nenhum fator de inibição foi empregado para que pudesse restringir a atuação da metanogênese em função da ocorrência da reação de ferroredução.

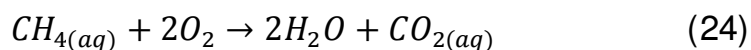
Zona 3 – Pluma dissolvida de BTEX

Na porção jusante da área-fonte verifica-se declínio nos valores de pH e nas concentrações de CH₄, Fe(II) e alcalinidade, acompanhado pela tendência da água adquirir progressivamente características mais oxidantes, expressa pela elevação nos valores de potencial redox. Esse comportamento é explicado

pelo fato de a água meteórica que infiltra no solo e recarrega o aquífero ser responsável pelo influxo de O₂ dissolvido; o O₂ que ingressa no aquífero interage oxidando as espécies químicas produzidas na área-fonte. Em virtude da difusão de oxigênio a partir das bolhas de ar trapeado no meio poroso, o Fe²⁺ transportado da área-fonte é oxidado e reprecipita na forma instável de Fe(OH)₃:



A reação acima é responsável pelo consumo de HCO₃⁻ e produção de CO_{2(aq)} e explica a redução das concentrações de Fe²⁺, alcalinidade e pH, simultaneamente. O O₂ também é responsável pela oxidação do metano:



As reações de oxidação do Fe(II) e CH₄ são responsáveis pela redução da alcalinidade e do pH, fazendo com que a água na pluma dissolvida adquira progressivamente características próximas às da composição original do aquífero.

Zona 4 – Porção à jusante da pluma dissolvida

Na porção à jusante da área-fonte, o declínio nos valores de pH e nas concentrações de CH₄, Fe(II) e alcalinidade é também acompanhado pela tendência da água em adquirir progressivamente características mais oxidantes, expressa pela elevação nos valores de potencial redox, à semelhança do que ocorre na zona 3. Tuccillo et al. (1999) verificaram a tendência do Fe²⁺ se reprecipitar na forma de Fe(OH)₃ ou na forma de óxidos hidratados de ferro, registrando um incremento de 70% na quantidade de Fe(III) nos sedimentos localizados na transição da zona redutora para a zona oxidante, em resposta à reprecipitação do ferro bivalente transportado.

A reação é responsável pelo consumo de CH₄, produção de CO_{2(aq)} e redução dos valores de pH. Entretanto, é necessário destacar que as

concentrações de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ são limitadas pelo equilíbrio químico com a pressão parcial deste gás no solo não saturado, o que impede o incremento de sua concentração.

Cada uma das zonas geoquímicas definidas anteriormente possui características físico-químicas e composicionais distintas. A Tabela 12 reúne as zonas geoquímicas adotadas no modelo conceitual e respectivos valores médios dos compostos BTEX e parâmetros físico-químicos.

Tabela 12 – Valores médios de parâmetros físico-químicos, concentração de compostos BTEX e indicadores de atenuação natural de Fe²⁺ e CH₄. para amostras coletadas em maio de 2012.

Zona Geoquímica	BTEX (μg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	CH ₄ (mg/L)	Alcalinidade (mg/L)	pH	CE (mS/cm)	Eh (mV)	SI Siderita	Nº de Amostras
<i>Background</i> (1)	0,000	0,023	0,002	6,33	4,71	11,37	281,50	-6,17	3
Jusante P. Dissolvida (4)	0,000	0,118	0,050	21,81	5,27	66,80	299,00	-5,38	16
Pluma Dissolvida (3)	22,262	12,052	1,941	39,17	5,47	89,36	130,80	-2,78	22
Área-fonte (2)	1231,611	16,401	2,543	44,05	5,62	101,33	-94,64	-1,85	48

7.9.2. Índice de saturação em siderita

Um dos efeitos diagnósticos, identificados na área de estudo, que comprovam a biodegradação via redução do ferro trivalente presente no arcabouço do aquífero, é a alteração dos valores de saturação em siderita. Como apresentado na Tabela 12, cada zona geoquímica possui valores médios distintos de saturação em siderita; na área-fonte verificam-se valores mais próximos da saturação; em oposição, as áreas de *background* ostentam valores muito reduzidos de saturação nessa fase mineral.

A Figura 120 ilustra a distribuição dos valores de saturação em siderita, mostrando que na área-fonte as amostras encontram-se mais próximas da saturação nessa fase mineral, e que tais valores de saturação declinam à jusante. O declínio na saturação está relacionado ao decremento nas concentrações de HCO_3^- e Fe^{2+} , em razão da ocorrência da Reação 23.

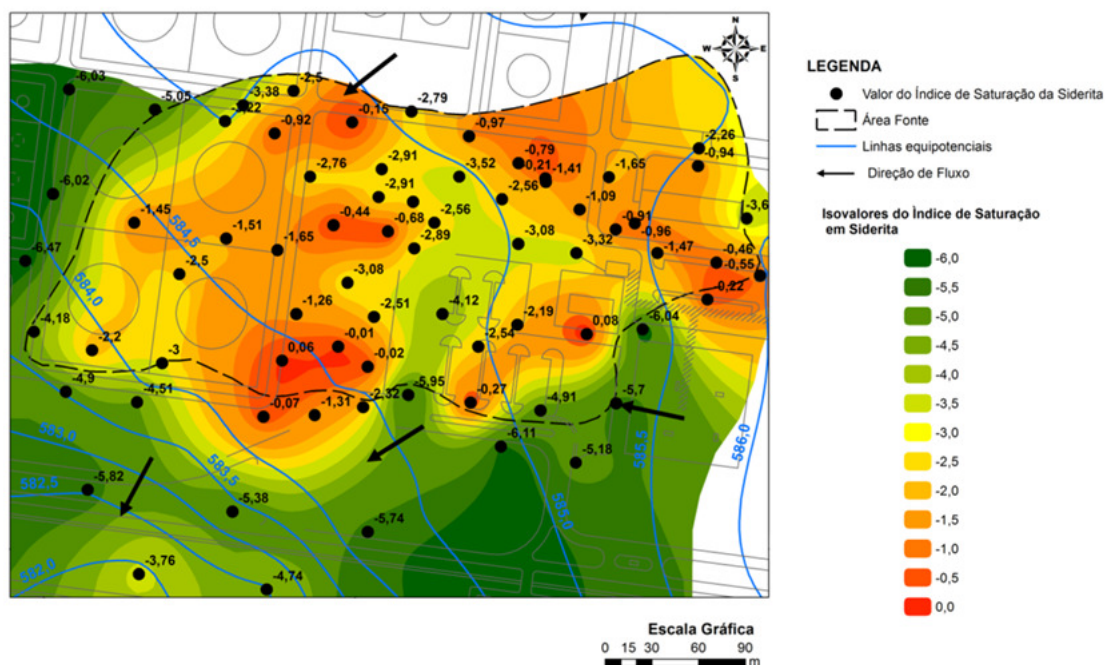


Figura 120 – Distribuição dos valores de saturação em siderita na área de estudo.

Como mencionado anteriormente, Prommer et al. (1999), Barry et al. (2002), Vencelides et al. (2007), Baedecker et al. (1993) e Driese et al. (2010), verificaram a ocorrência de precipitação de minerais carbonáticos em decorrência da biodegradação de hidrocarbonetos via redução do Fe(III). Contudo, os aquíferos estudados por esses autores continham o mineral calcita, de forma que as concentrações de HCO_3^- e os valores de pH propiciavam a supersaturação e precipitação de siderita. Na área de estudo, a inexistência de minerais carbonáticos naturais no aquífero impossibilita a presença de siderita autigênica, embora em algumas situações tenha sido alcançada a saturação desse mineral.

7.9.3. Evidências isotópicas

O CO_2 constitui uma das espécies químicas produzidas a partir da biodegradação de hidrocarbonetos. Por esse motivo, sua abundância relativa, bem como seu equilíbrio químico natural em águas subterrâneas devem ser compreendidos, uma vez que alterações nesse equilíbrio podem representar indícios da ocorrência de atenuação natural.

Na atmosfera, a concentração de CO_2 é de 0,003%, o que representa uma pressão parcial (PCO_2) de $10^{-3,5}$ atm. Entretanto, como descrito por Appelo e Postma (2004) e Clark e Fritz (1997), a concentração desse gás no solo pode possuir magnitudes de 1 a 2 ordens de grandeza, o que equivale a PCO_2 de $10^{-2,5}$ atm a $10^{-1,5}$ atm. Em aquíferos rasos e não confinados, a água está em equilíbrio com a pressão parcial de CO_2 elevada do solo, gerando o tamponamento do pH. Desse modo, a PCO_2 controla o pH e as concentrações de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e HCO_3^- na água subterrânea.

Bordignon (2014) coletou amostras de CO_2 dissolvidos em águas subterrâneas em diversos poços de monitoramento da área aqui estudada, em diferentes contextos de contaminação, com o intuito de caracterizar os isótopos de carbono. O referido autor buscou identificar possíveis alterações do $\delta^{13}\text{C}$ em função das reações de biodegradação. Contudo, seus resultados sugerem que

todas as amostras apresentam valores similares, próximos de -22,64‰, e semelhantes aos valores naturais esperados para a área. Com base nesse resultado, é notória a inexistência de alterações nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, mesmo em porções com elevadas concentrações de BTEX na área-fonte. É possível concluir que a quantidade de CO_2 produzido pela reação de biodegradação aeróbica, pela reação de metanogênese ou pela oxidação do CH_4 é pouco expressiva quando comparada com a quantidade de CO_2 naturalmente presente em águas subterrâneas, sendo incapaz de promover alterações na composição isotópica do gás original. Esses resultados indicam, ainda, que a quantidade de CO_2 não pode ser empregada como indicador de biodegradação, e que tal parâmetro pode ser utilizado como critério de restrição em simulações com transporte reativo.

7.10. Simulação de Transporte Reativo

Com o intuito de avaliar o modelo conceitual para evolução hidroquímica da área de estudo, foi empregado o aplicativo x1t, que representa o componente do GWB (*Geochemist's Workbench*) de transporte reativo unidimensional, para simular as reações químicas previstas ao longo da linha de fluxo mais representativa (Figura 121).

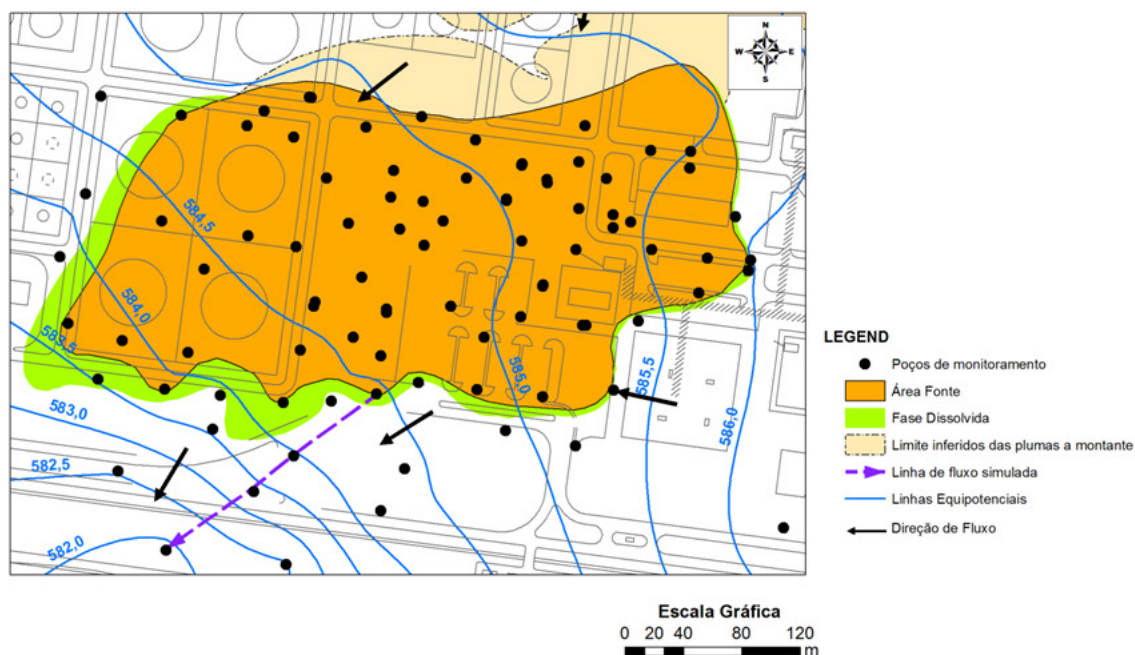


Figura 121 – Localização da linha de fluxo simulada.

O domínio da linha de fluxo simulada representa uma distância de 174 m, segmentada em uma malha de diferenças finitas composta por 58 células com espaçamento de 3 m. Em relação às propriedades físicas do meio poroso, foi assumida uma velocidade de fluxo de 92,5 m/ano e uma porosidade de 0,22, que constituem valores mais representativos para a área de estudo. As condições de contorno admitidas foram de fluxo especificado nas duas extremidades do modelo, com influxo de uma solução conhecida em uma das extremidades. A composição e características físico-químicas da solução que entra pelo contorno foram baseadas nas concentrações e parâmetros físico-químicos observados na área-fonte (Tabela 12).

O período simulado foi de 400 dias ou 2,58 volumes de poros, período considerado suficiente para que as concentrações obtivessem um comportamento estacionário. As reações 1, 2, 3 e 4 foram inseridas nesta simulação para promover as esperadas variações composicionais e físico-químicas das águas subterrâneas. As cinéticas dessas reações foram representadas como de primeira ordem, e seus valores foram ajustados de modo a reproduzirem as condições observadas em campo. Para tal, foram admitidas que as primeiras duas células no domínio do modelo do GWB são

condições hipotéticas em que se registram as condições originais do aquífero (*background*). As concentrações da água que entra no modelo foram admitidas como valores médios da área-fonte (Tabela 12). Tendo em vista a elevada quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro no aquífero, foi imposta condição de equilíbrio entre Fe^{3+} e goethita. Uma vez que existe uma clara correlação entre as concentrações de Fe^{2+} e CH_4 , foi admitida condição em que as reações de redução de Fe(III) (Equação 9) e metanogênese (Equação 11) ocorrem simultaneamente.

Para representar o particionamento e o equilíbrio dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea na área-fonte foi introduzido no modelo uma concentração de 1,8 mg/L de tolueno em solução, com vistas a representar todas as concentrações dos compostos BTEX na área-fonte. Considerando que as reações de redução de Fe(III) (Equação 12) e metanogênese (Equação 14) ocorrem simultaneamente, ambas foram atribuídas concomitantemente nas simulações.

Com o intuito de se apresentar a liberação de O_2 , a partir da difusão de bolhas de ar trapeado para a água, foi imposta uma concentração de 11 mg/L desse gás na solução que representa a composição da área-fonte. Desse modo, é possível representar a oxidação do Fe(II) e metano, respectivamente representadas pelas Reações 13 e 14, simultaneamente às reações de biodegradação do BTEX via redução do Fe(II) e metanogênese. A oxidação dessas espécies ocorre a partir do consumo de HCO_3^- e produção de CO_2 , o que induz à redução do pH, alcalinidade e condutividade elétrica da água e elevação nos valores de potencial redox.

Com a finalidade de avaliar a influência de condição de pressão parcial constante de CO_2 , nas concentrações das espécies químicas oriundas da biodegradação de compostos BTEX, foram simulados dois cenários distintos:

Cenário 1. Existência de pressão parcial de CO_2 na zona não saturada do aquífero.

Cenário 2. Ausência de pressão parcial de CO₂ na zona não saturada do aquífero.

Para representar o Cenário 1 foi admitido que a PCO₂ do solo é aproximadamente 100 vezes superior à da atmosfera. Cálculos de especiação indicam que a concentração de CO_{2(aq)} em equilíbrio é 100 mg/L e o pH, 4,66. Para simular essas condições no GWB foi estabelecido um *constraint*, por meio da utilização do *swap* (equilíbrio químico) entre o pH e uma concentração pré-fixada de 100 mg/L de CO_{2(aq)}, buscando manter a água com pH similar aos valores do *background*. No Cenário 2, o *swap* entre o pH e o CO_{2(aq)} foi removido, fazendo com que o pH variasse livremente sem um *constraint*.

Embora inúmeros modelos conceituais com reações específicas tenham sido propostas para cenários de contaminação similares aos aqui descritos, um conjunto diferente de reações foi empregado no presente trabalho. Entre as reações que podem ocorrer na área, mas não foram representadas no modelo, podem ser citadas a adsorção do Fe(II) no aquífero e a oxidação do metano pela redução do Fe(III).

Uma vez inseridas no modelo as condições acima descritas, ambos os cenários admitidos foram simulados e comparados às informações de campo. Como pode ser observado nas Figuras 122 e 123, ambos os cenários reproduziram, de maneira similar, as variações nas concentrações de tolueno e metano, respectivamente.

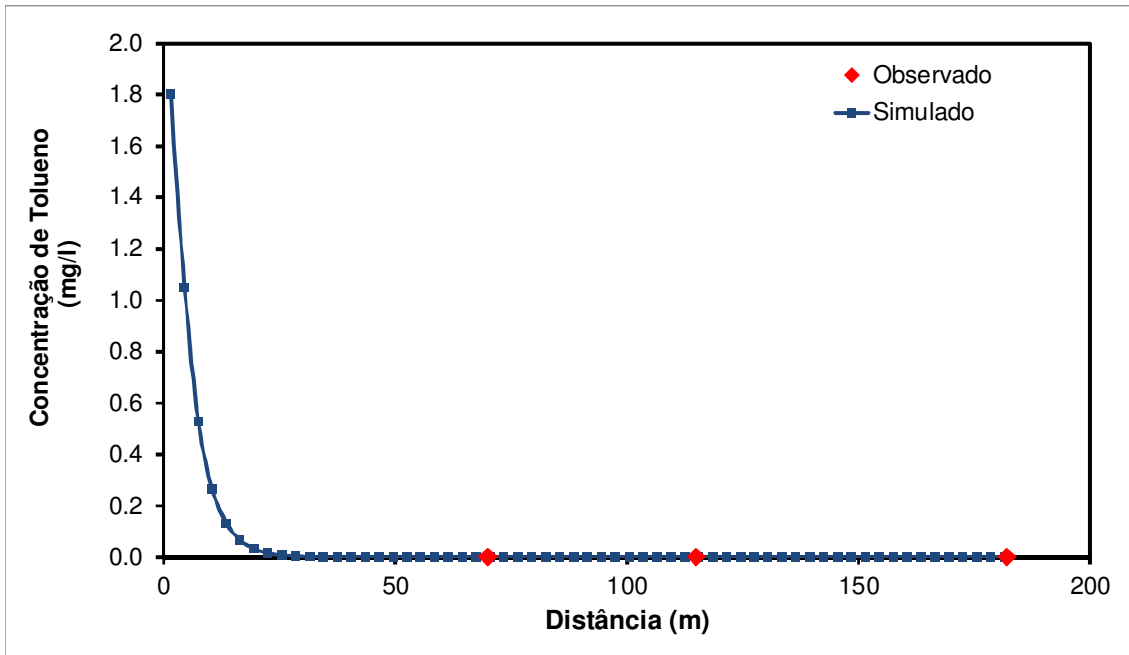


Figura 122 – Declínio das concentrações de tolueno à jusante da pluma dissolvida.

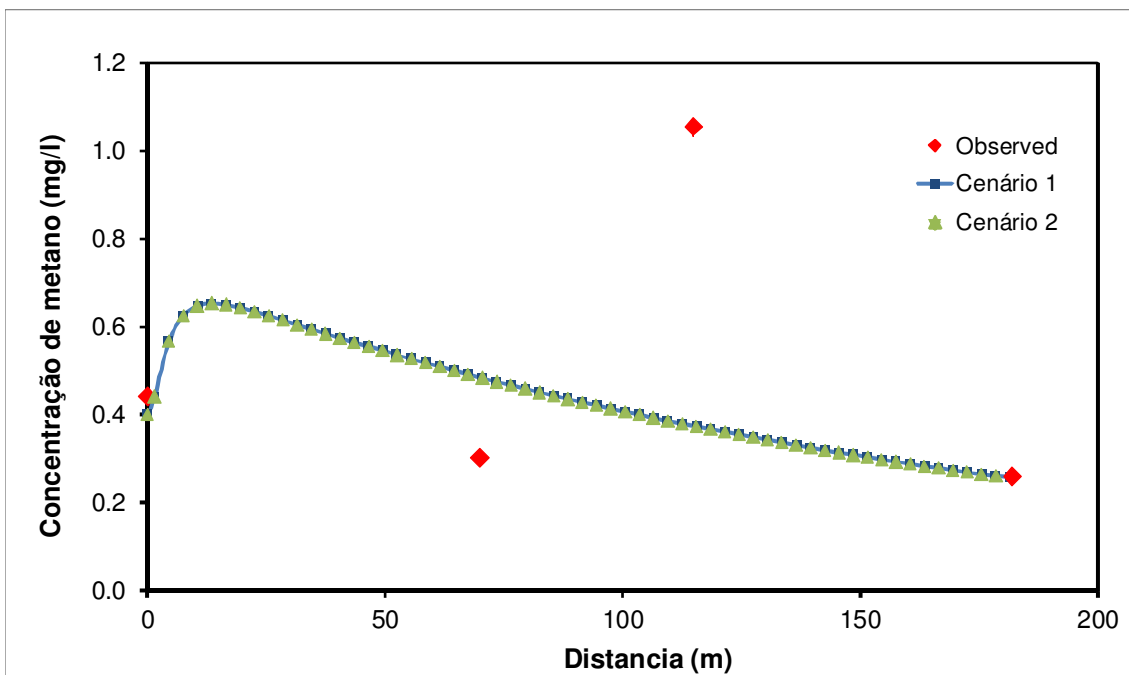


Figura 123 – Concentração de metano em função da distância da área-fonte.

Em relação ao Fe^{2+} (Figura 124), ambos os cenários simulados permitiram representar adequadamente a variação nas concentrações desse

cátion ao longo do fluxo, a partir da área-fonte, embora existam claras diferenças em relação à concentração de Fe^{2+} entre os dois cenários.

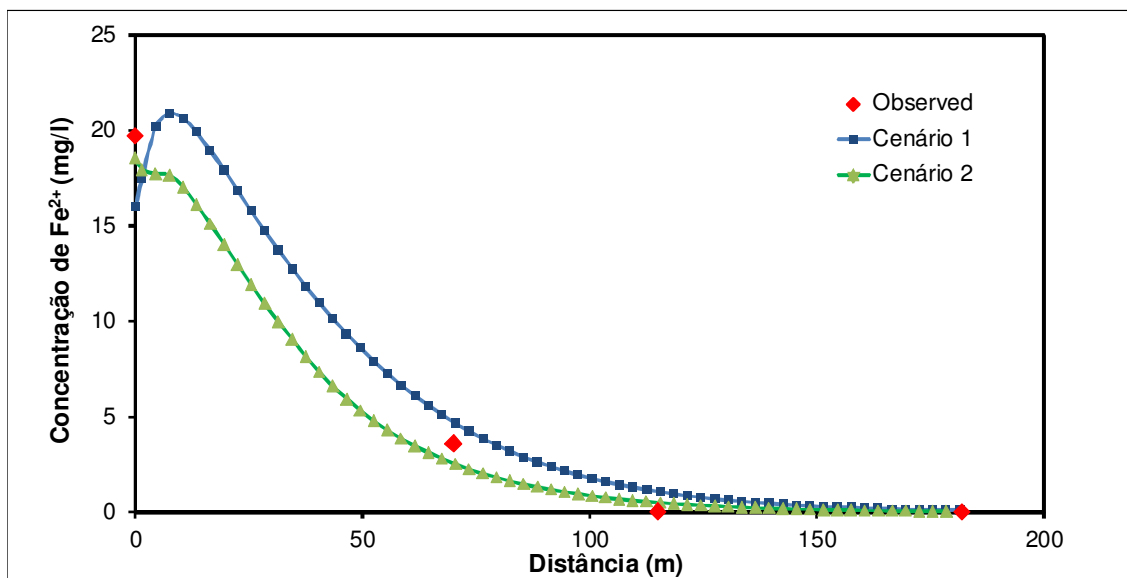


Figura 124 – Concentração de Fe(II) em função da distância da área-fonte.

Contudo, em relação à alcalinidade (Figura 125), ao pH (Figura 126) e ao índice de saturação da siderita (Figura 127) verifica-se que o Cenário 2, com ausência de PCO_2 constante, não permite representar as variações desses parâmetros observados em campo. Por outro lado, o Cenário 1, com imposição de PCO_2 constante, permitiu ajustes adequados às informações observadas em campo.

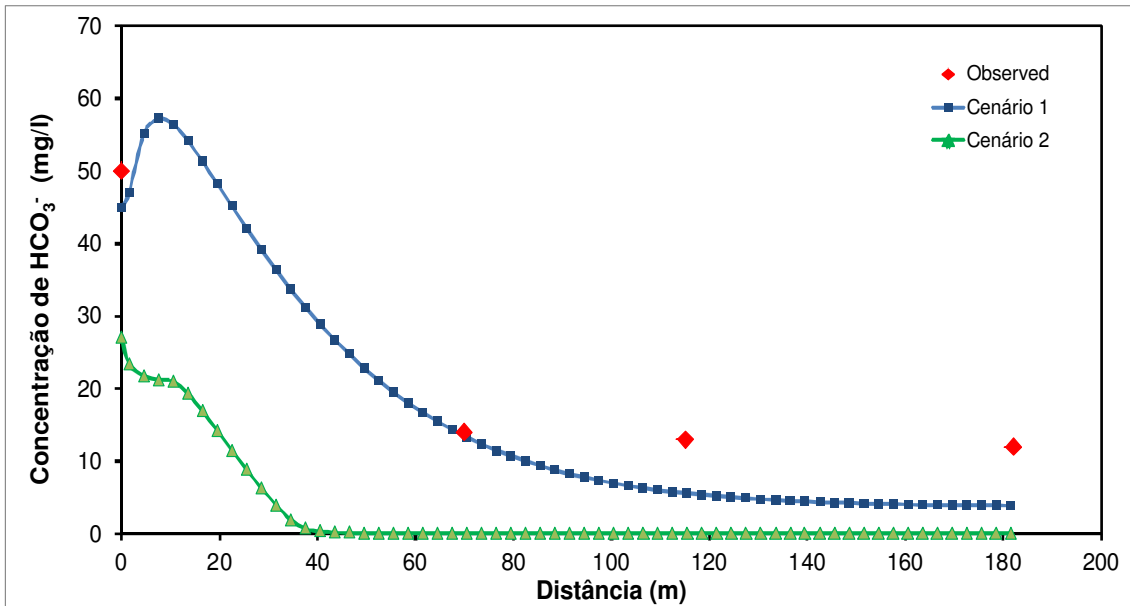


Figura 125 – Concentração de HCO_3^- em função da distância da área-fonte.

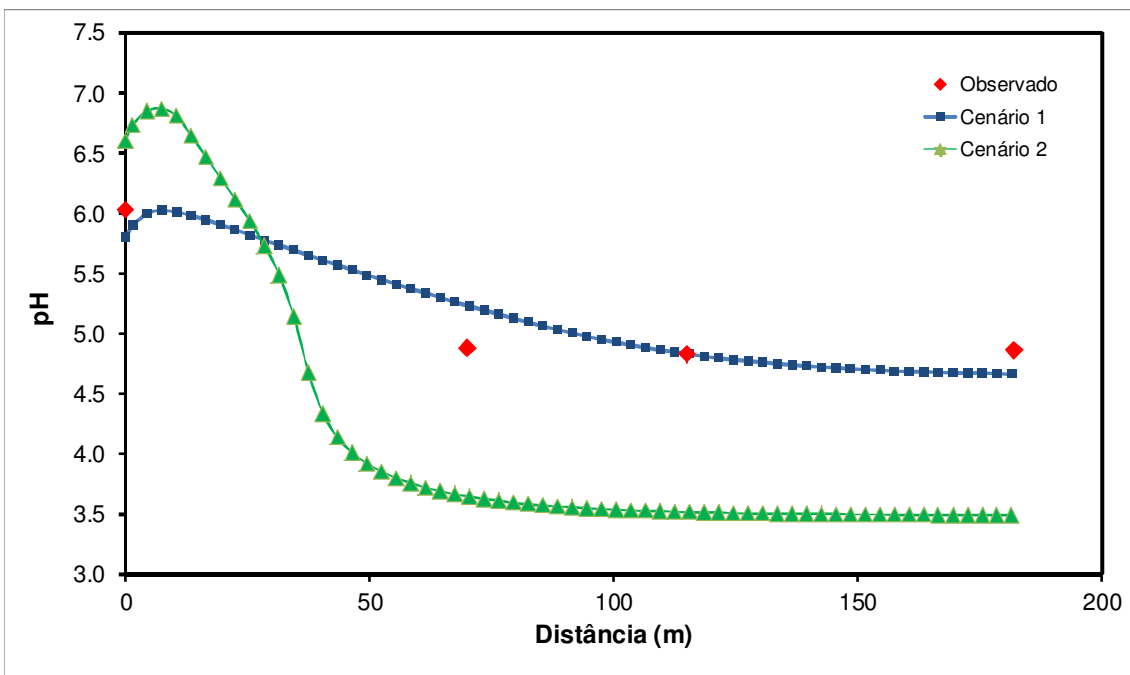


Figura 126 – Variação dos valores de pH em função da distância da área-fonte.

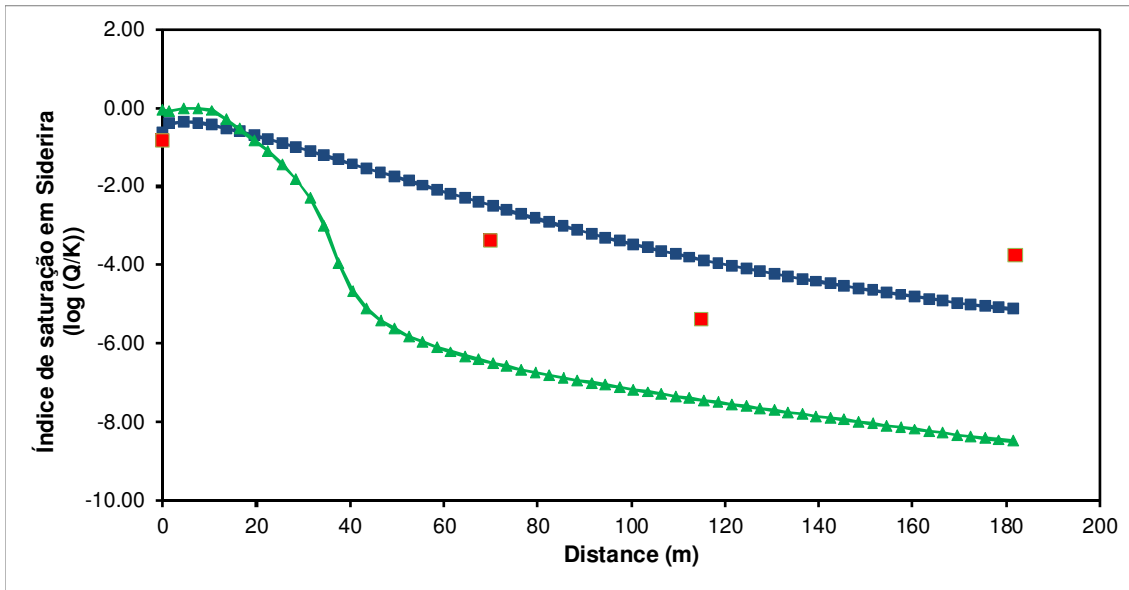


Figura 127 – Índice de saturação da siderita em função da distância da área-fonte.

Esses resultados sugerem que o conjunto de reações impostas ao modelo permitem representar adequadamente as variações desses parâmetros na área de estudo, registrando que se deve impor a condição de elevada pressão parcial de CO_2 no modelo. Ou seja, sua representação é condição necessária para simulações de transporte reativo mais consistentes, quando envolvem a biodegradação de hidrocarbonetos.

Embora utilizado como indicador de atenuação natural, a quantidade de CO_2 dissolvido na água subterrânea é, em primeira instância, resultado do equilíbrio com elevadas concentrações desse gás no solo e não produto de oxidação de hidrocarbonetos. Na área de estudo, em virtude das reduzidas concentrações de compostos BTEX, o CO_2 estequiometricamente produzido pela metanogênese na área-fonte, ou pela biodegradação aeróbica na fase dissolvida, é reduzido em relação às concentrações naturais desse gás na água. Sob condições em que as concentrações de compostos monoaromáticos são elevadas e a quantidade de CO_2 produzido é estequiometricamente significativa, pode haver alterações no $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 dissolvido. Entretanto, é esperado que o excedente de CO_2 produzido pela biodegradação, em relação à quantidade originalmente presente em virtude do equilíbrio reinante, seja degaseificado, pois a quantidade desse gás na água é limitada pelo equilíbrio

com a PCO_2 do solo. Desse modo, deve-se ter cautela no balanço de massa utilizando composição isotópica do CO_2 dissolvido na água.

Acrescenta-se que os resultados das simulações corroboram as premissas aqui admitidas, isto é, que a ocorrência das reações de biodegradação por redução do Fe(III) e metanogênese ocorrem simultaneamente. Admitindo a ausência de oxigênio na área-fonte, o potencial redox é controlado pelos pares redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$, e o incremento nos valores de potencial redox estão relacionados à continua oxidação dessas espécies, como ilustrado na Figura 128.

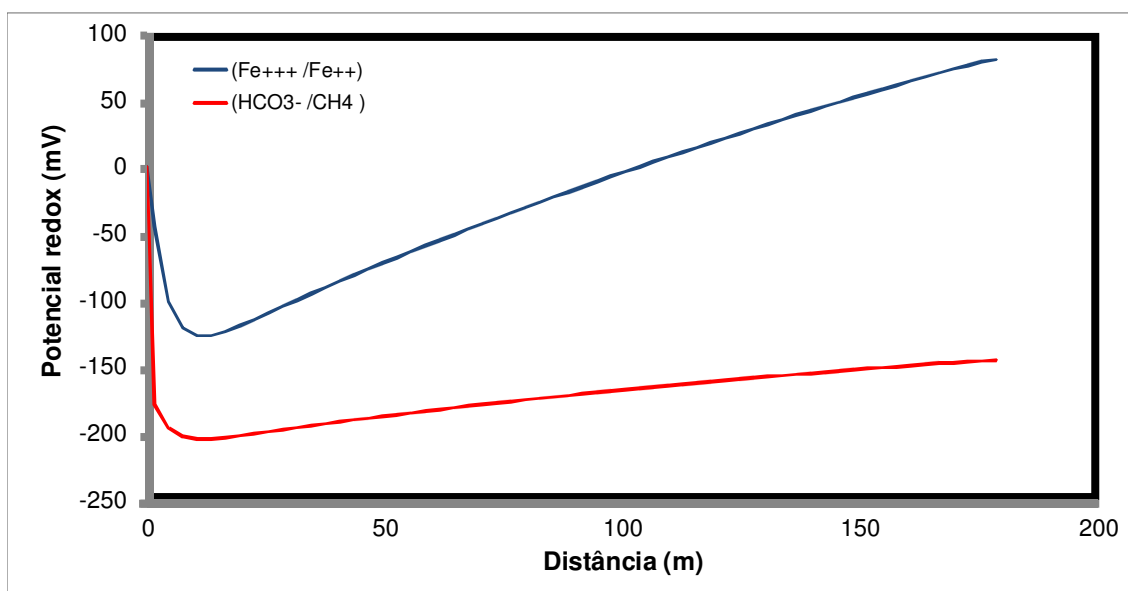


Figura 128 – Valores de potencial redox para os pares $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em função da distância da área-fonte.

Por meio da calibração do modelo por *tentativa e erro* foram identificadas as cinéticas das quatro reações que controlam as variações composicionais e físico-químicas da água, devido à biodegradação de compostos BTEX. A Tabela 13 apresenta as taxas em que cada uma das reações inseridas na simulação ocorre, conforme obtidas pela calibração do modelo.

Tabela 13. Reações empregadas nas simulações empreendidas e as taxas de reação identificadas

Reação	Taxas
Biodegradação do BTEX via redução do Fe(III)	$4,0 \times 10^{-6}$ moles/s
Biodegradação do BTEX via metanogênese	$3,0 \times 10^{-6}$ moles/s
Oxidação do Fe(II)	$1,0 \times 10^{-7}$ moles/s
Oxidação do Metano	$8,0 \times 10^{-8}$ moles/s

O ajuste simultâneo de vários parâmetros sugerem que o conjunto das reações selecionadas e as condições representadas explicam satisfatoriamente as variações nas características hidroquímicas da água subterrânea na área de estudo. Os melhores resultados são obtidos a partir da imposição de um equilíbrio controlado por uma elevada pressão parcial de CO₂.

8. CONCLUSÕES

O presente trabalho visou o entendimento do comportamento da pluma dissolvida de compostos BTEX em uma área contaminada por querosene de aviação, bem como dos mecanismos responsáveis pela solubilização desses compostos a partir do LNAPL e os processos de biodegradação atuantes.

- 1) A área é marcada por forte heterogeneidade local em virtude do contexto deposicional que originou a unidade geológica, arcabouço do aquífero de interesse. Essas heterogeneidades refletem variações dos valores de condutividade hidráulica em torno de três ordens de grandeza. As velocidades de fluxo são muito elevadas, com médias de 92,5 m/ano, com fluxo predominantemente horizontal.
- 2) As concentrações dos compostos BTEX na água subterrânea dentro da área-fonte podem ostentar nítidas tendências de queda em razão da depleção desses compostos no LNAPL, ou apresentar variações que acompanham o movimento ascendente e descendente da flutuação do nível d'água. Esses comportamentos são controlados pela distribuição vertical do QAV residual no meio poroso e explicam porque existem porções com intensidades distintas de depleção nos compostos BTEX.
- 3) As informações obtidas ao longo do período de monitoramento, relativas às concentrações de contaminantes, permitem afirmar que a pluma de BTEX encontra-se estabilizada e a cinética de biodegradação dos compostos é muito elevada, com meia-vida de aproximadamente 8 dias, estimada por meio de simulações numéricas de transporte. As variações sazonais, com expansão e retração da pluma, são decorrentes das oscilações do nível d'água, e tal fenômeno foi observado em modelos de transporte em regime transiente, em que se impôs a alternância de períodos com recarga e períodos isentos de recarga.

- 4) Em razão da abundância do ferro na matriz de solos tropicais e sedimentos rasos, e de concentrações naturais pouco expressivas de nitrato e sulfato nesses depósitos, era esperado que as reações de biodegradação anaeróbica predominantes sejam redução do Fe(III) e metanogênese. Tal fato se confirmou em razão das elevadas concentrações de Fe^{2+} e CH_4 na área-fonte. É relevante mencionar que em razão do trapeamento de bolhas de ar, devido à flutuação do nível d'água, a biodegradação aeróbica deve ser importante na porção superior da zona saturada, embora os indicadores geoquímicos indiquem o predomínio da biodegradação via redução do Fe(III).
- 5) As simulações de transporte reativo indicam que a redução do ferro é o processo mais proeminente na destruição de compostos monoaromáticos e que a metanogênese, embora menos intensa, possui alta relevância. As análises químicas e os resultados das simulações de transporte reativo indicam que essas reações ocorrem simultaneamente, como sugerido por modelos conceituais propostos por outros autores em diferentes sítios, mas em contextos similares de contaminação. A atuação dessas reações promove alterações significativas nas características composicionais e físico-químicas da água, de modo que tais alterações podem ser utilizadas como referência para indicar a atuação e estimar a cinética dessas reações. As simulações de transporte reativo permitiram compreender a evolução da pluma dissolvida, por meio da identificação das reações operantes e das cinéticas dessas reações. A partir da identificação dessas reações foi possível estabelecer um modelo conceitual para problemas de contaminação envolvendo processos geoquímicos similares e identificar as evidências que comprovam a existência de reações de biodegradação e a magnitude dessas reações. Um fator negligenciado em problemas de transporte reativo é a atuação da pressão parcial de CO_2 no aquífero; a ausência desse fator em tais modelos não permite representar as condições hidroquímicas observadas em campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU LABAN, ABU LABAN, N.; SELESI, D.; RATTEI, T.; TISCHLER, P.; MECKENSTOCK, R. U. Identification of enzymes involved in anaerobic benzene degradation by a strictly anaerobic iron-reducing enrichment culture. **Environmental microbiology**, v. 12, n. 10, p. 2783-2796, 2010.

ALVAREZ, P.J.J.; ANID, P.J.; VOGEL, T.M. Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material. **Biodegradation**, V.2, N. 1, p. 43-51, 1991.

ALVAREZ, P.J.J.; W. ILLMAN, W. **Bioremediation and Natural Attenuation of Groundwater Contaminants: Process Fundamentals and Mathematical Models**. John Wiley & Sons. 608 folhas. 226.

AMARAL, G.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; REYNOLDS, J.H. Potassium-Argon dates of basaltic rocks from Southern Brazil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.30, N.2, p. 159-189, 1966.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, API. **Interactive LNAPL Guide, Version 2.0**. Version .0. User Guide for Data Retrieval. API Publication No, 4731, 2004.

AMOS, R.T.; MAYER, K.U. Investigating the role of gas bubble formation and entrapment in contaminated aquifers: Reactive transport modelling. **Journal of contaminant hydrology**, v. 87, n. 1, p. 123-154, 2006.

AMOS, R. T.; BEKINS, B. A.; COZZARELLI, I. M.; VOYTEK, M. A.; KIRSHTEIN, J. D.; JONES, E. J. P.; BLOWES, D. W. Evidence for iron-mediated anaerobic methane oxidation in a crude oil-contaminated aquifer. **Geobiology**, v. 10, n. 6, p. 506-517, 2012.

ANDERSON, M.R.; JOHNSON, R.L.; PANKOW, J.F. Dissolution of dense chlorinated solvents into ground-water : 1. Dissolution from a well-defined residual source. **Ground Water**, V.30, N.2, 250–256, 1992.

APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. 2ª Edição. Balkema, 649 p, 2005.

ARMY, T.P.; WRIGHT, D.A. Comments on the observation of petroleum in ground water samples. In Proceedings o the 11th Annual Outdoor Action Conference, 313-323. Werverville, Ohio: National Ground Water Association, 1997.

AREOLA, O. Soils. In **The Physical Geography of Africa**. ADAMS, W.; GOUDIE A.S.; ORME, A.R. Oxford University Press: New York; 134–147, 1996.

ARNOLD, R.G.; DICHRISTINA, T. J.; HOFFMANN, M.R. Reductive dissolution of iron(III) oxides by *Pseudomonas* sp. **Biotechnology Bioengineering**, V.32, p.1081-1096, 1988.

ASTM D1655. 13A. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, 17 folhas, 2013.

ASTM International (ASTM) *E 2531-06: Standard Guide for Development of Conceptual Site Models and Remediation Strategies for Light Nonaqueous-Phase Liquids Released to the Subsurface*, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, February 2007.

ATEKWANA, Mewafy, F. M.; Abdel Aal, G.; Werkema, D. D.; Revil, A.; & Slater, L. D. High-resolution magnetic susceptibility measurements for investigating magnetic mineral formation during microbial mediated iron reduction. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 119, n. 1, p. 80-94, 2014.

BAEDECKER, M. J.; Cozzarelli, I. M.; Eganhouse, R. P.; Siegel, D. I.; Bennett, P. C. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer—III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. **Applied Geochemistry**, v. 8, n. 6, p. 569-586, 1993.

BANERJEE, S. Solubility of organic mixtures in water. **Environmental Science Technology**, V.18, N. 8, 587. 591, 1984.

BARKER, J. F.; PATRICK, C. G.; MAJOR, D. Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in shallow sand aquifer. **Ground Water Monitoring & Remediation**, V.7, p. 64-71, 1987.

BARRY, D.A.; PROMMER, H.; MILLER, C.T.; ENGESGAARD, P.; BRUN, A.; ZHENG, C. Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. **Advances in Water Resources**, V.25, págs 945-983, 2002.

BEKINS, B.A.; GODSY, E.M.; WARREN, E. Distribution of microbial physiologic types in an aquifer contaminated by crude oil. **Microbial Ecology**, V.37, N. 4, p. 263–275, 1999.

BEKINS, B.A.; COZZARELLI, I.M.; GODSY, E.M.; WARREN, E.; ESSAID, H.I. TUCCILLO, M.E, 2001, Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site—II, Controls on spatial distribution of microbial populations. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.53, N. 3–4, p. 387–406, 2001.

BENNETT, P.C.; F.K. HIEBERT, AND J.R. ROGERS. Microbial control of mineral-water equilibria—Macroscale to microscale. **Hydrogeology Journal**, V.8,N. 1.; p. 47–62, 2000.

BENNETT, P.C.; SIEGEL, D.I.; BAEDECKER, M.J; HULT, M.F. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer—I. Hydrogeology and inorganic geochemistry. **Applied Geochemistry**, V.8, N. 6.; p. 529–549, 1993.

BENNETT, P.C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 7: 1781–1797, 1991.

BENNETT, P.C.; AND D.I. SIEGEL. Enhanced dissolution of quartz by dissolved organic carbon. **Nature**, v. 326, n. 6114, p. 684–686, 1987.

BETHKE, C.M. **Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling**. 2ª Edição. Cambridge University Press, 543 p, 2008.

BJORNBERG, A. E LANDIM. P. M. B, Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (neoceno-zóico), **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 15, n. 4, p. 43-67, São Paulo, 1966.

BOMBACH, P.; RICHNOW, H. H.; KÄSTNER, M.; FISCHER, A. Current approaches for the assessment of in situ biodegradation. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 86, n. 3, p. 839-852, 2010.

BONSOR, H.C.; MACDONALD, A.M.; DAVIES, J. Evidence for extreme variations in the permeability of laterite from a detailed analysis of well behaviour in Nigeria. *Hydrological Processes*, v. 28, p. 3563–3573. 2014.

BORDEN, R. C.; BEDIENT, P.B.; LEE, M.D.; WARD, C.H.; WILSON, J.T. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation, 2. Field application. **Water Resources Research**, V.22, N. 13, p, 1983-1990, 1986.

BORDIGNON, R. **Caracterização Isotópica do CO₂ dissolvido em águas subterrâneas no município de Paulínia, SP**. 106 f. Dissertação de Mestrado apresentando junto ao Programa de Pós graduação em Geociências. UNESP, Campus de Rio Claro/SP. 2014.

BOTTON, S.; PARSONS, J.R. Degradation of BTEX Compounds Under Iron-reducing Conditions In Contaminated Aquifer Microcosms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, V.25, No. 10, pp. 2630–2638, 2006.

BROOKINS, D.G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Springer, Berlim. 176 p, 1988.

BRADLEY, P.M.; CHAPELLE, F. H. Rapid toluene mineralization by aquifer microorganisms at Adak, Alaska: implications for intrinsic bioremediation in cold environments. **Environmental science & technology**, v. 29, n. 11, p. 2778-2781, 1995.

BROWN, Richard A.; ZIMMERMAN, M. D.; RIRIE, G. T. Attenuation of naturally occurring arsenic at petroleum hydrocarbon–impacted sites. In: **7th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, 2010.

BRUSSEAU, M. L.; NARTER. M.; SCHNAAR. S.; MARBLE, J. Measurement and estimation of organic liquid/water interfacial areas for several natural

porous media. **Environmental Science Technology**. V.43, N. 10, p. 3619–3625, 2009.

BUTLER, J.J. **The Design, Performance, and Analysis of Slug Tests**, *Lewis Publishers*, New York, 252p. 1998

CACCAVO, F.; JR.; LONERGAN, D.J.; LOVLEY, D.R.; DAVIS, M.; STOLZ, J.F. AND MCINERNEY, M.J. *Geobacter sulfurreducens* sp. nov.; a hydrogen and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism. **Applied Environmental Microbiology**, v. 60, p. 3752–3759, 1994.

CAETANO-CHANG, M. R. **Análise ambiental e estratigráfico do Grupo Itararé (PC) no sudoeste do Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado apresentado ao Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1984.

CANFIELD, D, E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J. W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.57, 3867-83, 1993.

CHARBENEAU, R.J. LNAPL distribution and recovery model (LDRM). API Publication Number 4760, American Petroleum Institute, Washington D.C., 2007.

CHAPELLE, F.H.; MCMACHON, P.B.; DUBROVSKY, N.M.; FUJII, R.F.; OASKFORD, E.T.; VROBLESKY, D.A. Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydroglogically divers groundwater systems. **Water Resources Research**, V.31, N. 2, p. 359-371, 1995.

CHILDERS, S.E.; CIUFO, S.; LOVLEY, D. R. *Geobacter metallireducens* access Fe(III) oxide by chemotaxis. **Nature**, v. 416, p.767–769, 2002.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.; HERON, G.; ALBRECHTSEN, H. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.45, p. 165-241, 2000.

CHRYSIKOPOULOS, C.V.; LEE, K.Y. Contaminant transport resulting from multicomponent nonaqueous phase liquid pool dissolution in three-dimensional subsurface formations. **Journal of contaminant hydrology**, v. 31, n. 1, p. 1-21, 1998.

CHO, J.L.; ANNABLE, M.D. Characterization of pore scale NAPL morphology in homogeneous sands as a function of grain size and NAPL dissolution *Chemosphere*, V.61, p. 899–908, 2005.

CHO, J.; ANNABLE, M.D.; MICHAEL, D.; RAO, P.S.C. Measured Mass Transfer Coefficients in Porous Media Using Specific Interfacial Area. *Environmental Science and Technology*, V.39, p. 7883-7888, 2005.

CLARK, I.D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**, Lewis Publishers. 331 p, 1997.

CLINE, P. V.; DELFINO, J.J.; RAO, P. S. C. Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 5, p. 914-920, 1991.

CLEMENT, T. P. **A modular computer code for simulating reactive multispecies transport in 3-dimensional groundwater aquifers**. Technical Report, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, 1997.

COATES, J.D.; ELLIS, D. J.; GAW, C. V.; LOVLEY, D. R. *Geothrix fermentans* gen. nov.; sp. nov.; a novel Fe (III)-reducing bacterium from a hydrocarbon-contaminated aquifer. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 49, n. 4, p. 1615-1622, 1999.

COATES, J. D.; BHUPATHIRAJU, V. K.; ACHENBACH, L. A.; MCINERNEY, M. J. & LOVLEY, D. R. *Geobacter hydrogenophilus*, *Geobacter chappellei* and *Geobacter grbiciae*, three new, strictly anaerobic, dissimilatory Fe(III)-reducers. **International Journal Systematic and Evolution Microbiology**, v. 51, p.581–588, 2001.

COLOMBANI, N.; MASTROCICCO, M.; GARGINI, A.; DAVIS, G.B.; PROMMER, H. Modelling the fate of styrene in a mixed petroleum hydrocarbon plume. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.105, N. 1–2, p. 38–55, 2009.

CONNOR, J.A. KAMATH, R.; WALKER, K.L.; MCHUG, T.M. Review of Quantitative Surveys of the Length and Stability of MTBE, TBA, and Benzene Plumes in Groundwater at UST Sites. **Ground Water**, V.53, N. 2, p, 195–206, 2015.

CORSEUIL, H.X.; WEBER JR.; W.J. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. **Water Resources**, V.28, N. 6, p. 1415-1423, 1994.

COZZARELLI, I.M.; BEKINS, B.A.; BAEDECKER, M.J.; AIKEN, G.R.; EGANHOUSE, R.P.; TUCCILLO, M.E. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site–I, Geochemical evolution of the plume, **Journal of Contaminant Hydrology**, V.53, N. 3–4 369–385, 2001.

COZZARELLI, I.M.; BAEDECKER, M.J.; EGANHOUSE, R.P.; GOERLITZ, D.F. The geochemical evolution of low molecular-weight organic acids derived from the degradation of petroleum contaminants in groundwater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.58, N.2, p. 863–877, 1994.

COZZARELLI, I.M.; EGANHOUSE, R.P.; BAEDECKER, M.J. Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic acids in anoxic groundwater environment, **Environmental Geology and Water Science** 16, no, 2: 135–141, 1990.

COZZARELLI, I.M.; BEKINS, B.A.; BAEDECKER, M.J.; AIKEN, G.R.; EGANHOUSE, R.P.; TUCCILLO, M.E. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site–I, Geochemical evolution of the plume, **Journal of Contaminant Hydrology**, V. 53, N.; 3–4, p. 369–385, 2001.

COZZARELLI, I. M.; SCHREIBER, M. E.; ERICKSON, M. L.; ZIEGLER, B. A. Arsenic cycling in hydrocarbon plumes: secondary effects of natural attenuation. **Groundwater**, 2015.

COMITÊS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ. **Plano Estadual de Recursos Hídricos: 2004. 2007, 2004**, Disponível em www.comitepcj.sp.gov.br/EstudosRelatorios.htm, Acessado em: 14 de agosto de 2014.

CULLIGAN, K. A.; WILDENSCHILD, D.; CHRISTENSEN, B. S.; GRAY W. G.; RIVERS, M. L.; TOMPSON, A. B. Interfacial area measurements for unsaturated flow through porous media. **Water Resources Research**, V.40, W12413, p. 1-12, 2004.

DAI, D.; BARRANCO J.R.; F.T.; TISSA H, ILLANGASEKARE, T.H. Partitioning and Interfacial Tracers for differentiating NAPL Entrapment Configuration: Column-Scale Investigation. **Environmental Science Technology**. 35 (24), pp 4894–4899, 2001.

DAVIS, G. B.; JOHNSTON, C. D.; THIERRIN, J.; POWER, T. R.; PATTERSON, B. M. Characterizing the distribution of dissolved and residual NAPL petroleum hydrocarbons in unconfined aquifers to effect remediation. **Journal of Australian Geology & Geophysics**, v. 14, p. 89-94, 1993.

DAVIS, J.; KLIER, N.J.; CARPENTER, C.L. Natural Biological Attenuation of Benzene in Ground Water Beneath a Manufacturing Facility. **Ground Water**, V.32, N. 2, p. 215-226, 1994.

DECLERCQ, I.; CAPPUYNS, V.; DUCLOS, Y. Monitored natural attenuation (MNA) of contaminated soils: state of the art in Europe—a critical evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 393-405, 2012.

DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. V.30, N.1, p. 187–439, 2001.

DOBSON R. SCHROTH M H, ZEYER J. Effect of water-table fluctuation on dissolution and biodegradation of a multi-component, light nonaqueous-phase liquid. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.94, p. 235–248, 2007.

DRIESE, STEVEN G. DRIESE, S. G.; LUDVIGSON, G. A.; ROBERTS, J. A.; FOWLE, D. A.; GONZÁLEZ, L. A.; SMITH, J. J. MCKAY, L. D. Micromorphology and stable-isotope geochemistry of historical pedogenic siderite formed in PAH-contaminated alluvial clay soils, Tennessee, USA. **Journal of Sedimentary Research**, v. 80, n. 11, p. 943-954, 2010.

DRIESSEN, P.; DECKERS, J.; SPAARGAREN, O.; NACHTERGAELE, F. Lecture notes on the major soils of the world. **World Soil Resources Reports, Food and Agricultural Organization of the United Nations**. 307 f, 2001.

EDWARDS, E.A. ; WILLS, L.E. ; REIHARD, M.; GRBIC-GALIC, D. Anaerobic Degradation of Toluene and Xylene by Aquifer Microorganisms under Sulfate-Reducing Conditions. **Applied and Environmental Microbiology**. V.58, N. 3, p. 794-800, 1992.

DOMENICO, A. F.; SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology**, 2^a Ed, John Wiley & Sons, Inc, 1997.

EBERHARDT, C.; GRATHWOHL, P.. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 59, n. 1, p. 45-66, 2002.

ESSAID, H.I.; BEKINS, B.A.; GODSY, E.M.; WARREN, E.; BAEDECKER. M.J.; COZZARELLI, I.M. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site. **Water Resources Research**, Vol.31, N. 12, p. 3309– 3327, 1995.

FEENSTRA, S.; MACKAY, D.M.; CHERRY, J.A. A Method for Assessing Residual NAPL Based on Organic Chemical Concentrations in Soil Samples. **Ground Water Remediation & Monitoring**, V.11, N.2, p. 128-136, 1991.

FERNANDES, A. J. **Tectônica Cenozóica na Porção Média da Bacia do rio Piracicaba e sua Aplicação à Hidrogeologia**, Tese (Doutoramento em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 244 F, 1997.

FOOKES, P.G. Tropical Residual Soils. **A Geological Society Engineering Group Working Party Revised Report**. The Geological Society, p15-40, 121-147, 1997.

FOWLER, S.J.; GUTIERREZ-ZAMORA, M.L.; MANEFIELD, M.; GIEG, L.M. Identification of toluene degraders in a methanogenic enrichment culture. **Microbiology Ecology**, v. 89, p 625-636, 2014.

FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatórios do Grupo Itararé (Permocarbonífero), bacia do Paraná (Parte I), **Boletim de Geociências da PETROBRÁS**, 2:147-191, Rio de Janeiro, 1988.

FRETWELL, B.A.; BURGESS, W.G.; BARKER, J.A; JEFFERIE, N.L. Redistribution of contaminants by a fluctuating water table in a micro-porous, double porosity aquifer: field observations and model simulations. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.78, p.27–52, 2005.

FRIED, J.J.; MUNTZER, P.; ZILLIOX, L. Ground-Water Pollution by Transfer of Oil Hydrocarbons. **Ground Water**, V.17, N. 6, pags. 586–594, 1979.

FRY, V.A.; SELKER, J.S.; GORELICK, S.M. Experimental investigations for trapping oxygen gas in saturated porous media for in situ bioremediation. **Water Resources Research**, V.33 , N.2, p. 2687–2696, 1997.

FÚLFARO, V, J, E SUGUIO, K. A Formação Rio Claro (Neocenozóico) e seu ambiente de deposição. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, V.20: P.45-60, São Paulo, 1968.

GIEG, L.M.; FOWLER, S.J.; BERDUGO-CLAVIJO, C. Syntrophic biodegradation of hydrocarbon contaminants. **Biotechnology**, v. 27, p 21-29, 2014.

GHOSHAL, S.; RAMASWAMI, A.; LUTHY, R.G. Biodegradation of naphthalene from coal tar and heptamethylnonane in mixed batch systems. **Environmental science & technology**, v. 30, n. 4, p. 1282-1291, 1996.

GRBIC-GALIC, D.; VOGEL, T.M. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. **Applied Environmental Microbiology**. V.53, p. 254-260, 1987.

HABERER, C.M.; ROLLE, M.; CIRPKA, O.A.; GRATHWOHL, P. Impact of Heterogeneity on Oxygen Transfer in a Fluctuating Capillary Fringe. *Ground Water*, V.53, N.1, p. 57-70, 2015.

HANSON, P.J.; EDWARDS, N.T.; GARTEN, C.T.; ANDREWS, J.A. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: A review of methods and observations. *Biogeochemistry*, V.48, p. 115-116, 2000.

HARPER, B. M.; STIVER, W. H.; ZYTNER, R. G. Influence of water content on SVE in a silt loam soil. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 11, p. 1047-1053, 1998.

HEALY, R.W.; COOK, P.G. Using groundwater levels to estimate recharge, **Hydrogeology Journal**, V.10, N. 1, p. 91-109, 2002.

HELD, R.J.; CELIA, M.A. Modeling support of functional relationships between capillary pressure, saturation, interfacial area and common lines. **Advances in Water Resources**, V.24, p. 325-343, 2001.

HERON, G.; CHRISTENSEN, T.H. Degradation of the herbicide mecoprop in an aerobic aquifer determined by laboratory batch studies. **Chemosphere**, V.24, p. 547–557, 1992.

HIEBERT, F.K.; P.C. BENNETT. Microbial control of silicate weathering in organic-rich ground water. *Science*. V.258, N. 5080, p. 278–281, 1992.

HOLOCHER, J.; PEETERS, F.; AESCHBACH-HERTIG, W.; KINZELBACH, W.; KIPFER, R. Kinetic model of gas bubble dissolution in groundwater and its implications for the dissolved gas composition. **Environmental Science & Technology**, V.37, N. 7: 1337–1343, 2003.

HUNTER, K. S.; WANG, Y.; VAN CAPPELLEN, P. Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: coupling

transport, microbial metabolism and geochemistry. **Journal of hydrology**, v. 209, n. 1, p. 53-80, 1998.

HUTCHINS, S.R.; SEWELL, G.W.; KOVACS, D.A.; SMITH, G.A. Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. **Environmental Science Technology**, V.25, p. 68-76, 1991.

HVOSLEV, M.J. **Time Lag and Soil Permeability in Ground-Water Observations**, Bull. N. 36, Waterways Exper. Sta. Corps of Engrs, U.S. Army, Vicksburg, Mississippi, pp. 1-50.

IPT. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**. Escala: 1:1.000.000, 1981.

IRRIGART. Engenharia & Consultoria em Recursos Hídricos e Meio Ambiente Ltda. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Piracicaba. 2000 a 2003**. Piracicaba, 2005.

JAMBOR, J. L.; DUTRIZAC, J.E. **Chemical Reviews**, 98, 22549-2585, 1998.

JEONG, J.; CHARBENEAU, R.J. An analytical model for predicting LNAPL distribution and recovery from multi-layered soils. **Journal fo Contaminant Hydrology**, V.156, N. 1, p. 52–61, 2014.

KATO, S.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, K. Iron-oxide minerals affect extracellular electron-transfer paths of *Geobacter* spp. **Microbes and Environments**, v. 28, n. 1, p. 141-148, 2013.

KECHAVARZI, C.; SOGA, K.; ILLANGASEKARE, T. H. Two-dimensional laboratory simulation of LNAPL infiltration and redistribution in the vadose zone. **Journal of Contamiant Hydrology**, V.76, p. 211. 233, 2005.

KLEINSTEUBER, S.; SCHLEINITZ, K.M.; VOGT, C. Key players and team play: anaerobic microbial communities in hydrocarbon-contaminated aquifers. *Applied Microbiology Biotechnology*. V. 94, p 851-873, 2012.

KLUEGLEIN, N.; Lösekann-Behrens, T.; Obst, M.; Behrens, S.; Appel, E.; & Kappler, A. . Magnetite formation by the novel Fe (III)-reducing *Geothrix*

fermentans strain HradG1 isolated from a hydrocarbon-contaminated sediment with increased magnetic susceptibility. *Geomicrobiology Journal*, v. 30, n. 10, p. 863-873, 2013.

KLEEMANN, R.; MECKENSTOCK, R. U. Anaerobic naphthalene degradation by Gram-positive, iron-reducing bacteria. **FEMS microbiology ecology**, v. 78, n. 3, p. 488-496, 2011.

KLUMP, S.; CIRPKA, O.A.; SURBECK, H.; KIPFER, R. Experimental and numerical studies on excess-air formation in quasi-saturated porous media. **Water Resources Research**, V.44, N. 5, p.1-15, 2008.

KUHN, E.P.; ZEYER, J.; EICHER, P.; SCHWARZENBACH, R. Anaerobic degradation of alkylated benzene in denitrifying laboratory aquifer columns. **Applied Environmental Microbiology**, V.54, p. 490-496, 1986.

KUNAPULI, U.; JAHN, M.K.; LUEDERS, T.; GEYER, R.; HEIPIEPER, H.J. AND MECKENSTOCK, R.U. *Desulfitobacterium aromaticivorans* sp. nov. and *Geobacter toluenoxidans* sp. nov.; iron-reducing bacteria capable of anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. **International Journal Systematic and Evolution Microbiology**, v. 60, p. 686–695, 2010.

KUNG, J.W.; LÖFFLER, C.; DÖRNER, K.; HEINTZ, D.; GALLIEN, S.; VAN DORSSELAER, A.; FRIEDRICH, T. AND BOLL, M. Identification and characterization of the tungsten-containing class of benzoyl-coenzyme A reductases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, p.17687–17692, 2009.

LANDMEYER. J.E.; BRADLEY, P.M. Effect of hydrologic and geochemical conditions on oxygen based bioremediation of gasoline-contaminated ground water. **Bioremediation Journal**, V.7, N.3, p. 165-177, 2003.

LANE, W.F.; LOEHR, R.C. Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. **Environmental science & technology**, v. 26, n. 5, p. 983-990, 1992.

LEE, R.W. Effects of carbon dioxide variations in the unsaturated zone on water chemistry in a glacial-outwash aquifer. **Applied Geochemistry**, v. 12, n 4, p.2765-2776, 1997.

LEE, C. M.; MEYERS, S. L.; WRIGHT, C. L.; COATES, J. T.; HASKELL, P. A.; FALTA, R. W. NAPL compositional changes influence partitioning coefficients. **Environmental science & technology**, v. 32, n. 22, p. 3574-3578, 1998.

LEE, K.Y.; CHRYSIKOPOULOS, C.V. Dissolution of a multicomponent DNAPL pool in an experimental aquifer. **Journal of hazardous materials**, v. 128, n. 2, p. 218-226, 2006.

LEE, J. Y.; CHEON, J. Y.; LEE, K. K.; LEE, S. Y.; & LEE, M. H. Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. **Journal of contaminant Hydrology**, v. 50, n. 1, p. 139-158, 2001.

LEKMINE, G.; BASTOW, T. P.; JOHNSTON, C. D.; DAVIS, G. B. Dissolution of multi-component LNAPL gasolines: the effects of weathering and composition. **Journal of contaminant hydrology**, v. 160, p. 1-11, 2014.

LENHARD, R.J J.C PARKER. Estimation of free product hydrocarbon volume from fluid level in monitoring wells. **Ground Water**, V.28; p. 57-67, 1990.

LENHARD, R.J.; JOHNSON, T.G.; PARKER, J.C. Experimental observations of nonaqueous-phase liquid subsurface movement. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.12, N. 1–2, pags. 79–101, 1993.

LIU, L.; MAIER, U.; GRATHWOHL, P.; HADERLEIN, S. B. Contaminant mass transfer from NAPLs to water studied in a continuously stirred flow-through reactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 138, n. 8, p. 826-832, 2012.

LÖFFLER, C.; KUNTZE, K.; VAZQUEZ, J.R.; RUGOR, A.; KUNG, J.W.; BÖTTCHER, A.; BOLL, M. Occurrence, genes and expression of the W/Se-containing class II benzoyl-coenzyme A reductases in anaerobic bacteria. **Environmental Microbiology**, v. 13, 696–709, 2011.

LONERGAN D. J.; JENTER, H. L.; COATES, J.D.; PHILLIPS, E.J.P.; SCHMIDT, T. M.; LOVLEY, D. R. Phylogenetic analysis of dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria. **Journal of Bacteriology**, V.178, p. 2402-2408, 1996.

LOVLEY D, R.; GOODWIN, S. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electronaccepting reactions in aquatic sediments, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.52, p. 2993-3003, 1988.

LOVLEY, D.R.; BAEDECKER, M.J.; LONERGAN, D.J.; COZZARELLI, I.M.; PHILLIPS, E.J.P.; SIEGEL, D.I. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction, **Nature**, V.339,N. 6222, p. 297–299, 1989.

LOVLEY, D.R.; LONERGAN, D. J. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism GS-15. **Applied Environmental Microbiology**, V.56, p.1858-1864, 1990.

LOVLEY, D. R. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments. **FEMS Microbiology Reviews**; V.20, p. 305-313, 1997.

LOVLEY D. R. E PHILLIPS, E. J. P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese, **Applied Environmental Microbiology**, V.54, 1472-1480, 1998.

LOVLEY, DEREK R.; ANDERSON, ROBERT T. Influence of dissimilatory metal reduction on fate of organic and metal contaminants in the subsurface. **Hydrogeology Journal**, v. 8, n. 1, p. 77-88, 2000.

LOVLEY, D.R.; UEKI, T.; ZHANG, T.;MALVANKAR, N.S.; SHRESTHA, P.M.; FLANAGAN, K.A.; AKLUJKAR, M.; BUTLER, J.E.. GILLOTEAUX,L.; ROTARU, A.E.; HOLMES, D.E.; FRANKS, A.E.; ORELLANA, R.;; RISSO, C.; NEIN, K.P. Geobacter: the microbe electric's physiology, ecology, and practical applications. **Advances in Microbiology Physiology**, v. 59, p.1–100. 2011

LOVLEY, D.R. Electromicrobiology. **Annual Review of Microbiology**. v. 66, p 391-409, 2012.

LUEF B.; FAKRA, S.C.; CSENCISITS, R.; WRIGHTON, K.C.; WILLIAMS, K.H.; WILKINS, M.J.; DOWNING, K.H.; LONG, P.E.; COMOLLI, L.R.; BANFIELD,

J.F. Iron-reducing bacteria accumulate ferric oxyhydroxide nanoparticle aggregates that may support planktonic growth. **The ISME Journal**, v. 7, n. 2, p. 338–350 . 2013.

LUTHY, R. G.; RAMASWAMI, A.; GHOSHAL, S.; MERKEL, W. Interfacial films in coal tar nonaqueous-phase liquid-water systems. **Environmental science & technology**, v. 27, n. 13, p. 2914-2918, 1993.

MACQUARRIE, K.T.B.; SUDICKY, E. A.; Frind, E.O. Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater: 1, Numerical formulation in principal directions. **Water Resources Research**, V.26, N.2, p. 207–222, 1990.

MACKAY, D.; SHIU, W.Y.; MAIJANEN, A.; FEENSTRA, S. Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, Vol.8, p.23. 52, 1991.

MACPHERSON, G.L. CO₂ distribution in groundwater and the impact of groundwater extraction on the global C cycle. **Chemical Geology**, v. 264, p. 328-336, 2009.

MALVANKAR, N.S.; VARGAS, M.; NEVIN, K.P.; FRANKS, A.E.; LEANG, C.; KIM, B.-C.; INOUE, K.; MESTER, T.; COVALLA, S.F.; JOHNSON, J.P.; ROTELLO, V.M. TUOMINEN, M. Tunable metallic-like conductivity in microbial nanowires networks. **Nature Nanotechnology**, v. 6, p. 573–579, 2011.

MALVANKAR, N.S.; LOVLEY, D.R. Microbial nanowires for bioenergy applications. **Biotechnology**, v. 27, p. 88-95, 2014.

MARINAS, M.; ROY, J.W.; SMITH, J.E. Changes in entrapped gas content and hydraulic conductivity with pressure. **Ground Water**, V.51, N. 1, p. 41–50, 2013.

MAYER, K. U.; FRIN, E. O. BLOWES, D.W. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalizes formulation for kinetically controlled reactions. **Water Resources Research**, V. 38, n. 9, p. 13-1-13-21, 2002.

MCFARLANE, M.J. Lateritization and landscape development in Kyagwe, Uganda. **Quarterly Journal of the Geological Society of London**, v. 126, p. 501–534, 1970.

MCDONALD, J.M.; HARBAUGH, A.W. **MODFLOW, a modular 3D finite difference ground-water flow model**. U.S. Geological Survey, Open File Report. 83–875, 1988.

MCFARLANE, MARGARET JOAN. Lateritization and landscape development in Kyagwe, Uganda. **Quarterly Journal of the Geological Society**, v. 126, n. 1-4, p. 501-534, 1970.

MCHUGH, T.E.; KULKARNI, P. R.; NEWELL, C. J.; CONNOR, J. A.; GARG, S. Progress in remediation of groundwater at petroleum sites in California. **Groundwater**, v. 52, n. 6, p. 898-907, 2014.

MCLEOD, H.C.; ROY, J.W.; SMITH, J.E. Patterns of Entrapped Air Dissolution in a Two-Dimensional Pilot-Scale Synthetic Aquifer. **Groundwater**. V.53, No 2, p. 271–281, 2015.

MERCER, J.W.; COHEN, R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.6, N. 2, p. 107–163, 1990.

MELO, M.S. **A Formação Rio Claro e depósitos associados: sedimentação neocenozóica na Depressão Periférica Paulista, São Paulo**, 144 F. Tese de Doutorado, IG-USP, 1995.

MEWAFY, F.; WERKEMA, D. D.; ATEKWANA, E. A.; SLATER, L. D.; AAL, G. A.; REVIL, A.; NTARLAGIANNIS, D. Evidence that bio-metallic mineral precipitation enhances the complex conductivity response at a hydrocarbon contaminated site. **Journal of Applied Geophysics**, v. 98, p. 113-123, 2013.

MILLER, C.T.; POIRIER-MCNEILL, M.M.; Mayer, A.S. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics. **Water Resources Research**, V.26, N. 11, p. 2783–2796, 1990.

MONTGOMERY, J. **Groundwater Chemicals Desk Reference**. 2nd Edition, CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida .1996.

NEWELL, C.J.; CONNOR, J.A. **Characteristics of Dissolved Petroleum Hydrocarbons Plumes: Results from four Studies**. API Soil/Groundwater Technical Task Force, Vers. 1.1. American Petroleum Institute, Washington D.C, 1998.

NG, G. H. C.; BEKINS, B. A.; COZZARELLI, I. M.; BAEDECKER, M. J.; BENNETT, P. C.; AMOS, R. T. A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. **Journal of contaminant hydrology**, v. 164, p. 1-15, 2014.

OLLIER CD, GALLOWAY RW. The Laterite Profile. Ferricrete and Unconformity. **Catena**, v.17, p. 97–109, 1990.

OOSTROM, M.; WHITE, M. D.; BRUSSEAU, M. L. Theoretical estimation of free and entrapped nonwetting-wetting fluid interfacial areas in porous media. *Advances in Water Resources*, V.24, p. 887-898, 2001.

PARCHER, M.A.; JONHOSON J.A.; PARKER J.C. Effects of soil type on separate phase hydrocarbon recovery under fluctuating water conditions, In: **Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Remediation Conference**. Houston, Texas, Ground Water, p. 439-451, 1995.

PEDE, M.A.Z. **Caracterização da Condutividade Hidráulica do mbasamento cristalino alterado saturado na Região Metropolitana de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 95 f. 2004.

PEDE, M. A. Z. Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos : um estudo de caso. Tese de Doutorado em Geociências e Meio Ambiente, 2009.

PETRI, B. G.; FUČÍK, R.; ILLANGASEKARE, T. H.; SMITS; K. M.; CHRIST, J. A.; SAKAKI, T.; SAUCK, C. C. Effect of NAPL Source Morphology on Mass Transfer in the Vadose Zone. **Groundwater**. V. 53, N. 5, 685-698. 2014.

PETROBRAS. **Querosene de Aviação QAV-1**, Rio de Janeiro; Petrobras, 25 F, 2000.

PILLONI, VON NETZER, F.; ENGEL, M.; LUEDERS, T. Electron acceptor-dependent identification of key anaerobic toluene degraders at a tar-oil-contaminated aquifer by Pyro-SIP. **FEMS microbiology ecology**, v. 78, n. 1, p. 165-175, 2011.

POSTMA, D.; JAKOBSEN, R. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.60, No. 17, p. 3169-3175, 1996.

POTTER, M.L.; WILDESHCHILD, D.; GRAN, G.; GERHARD, J.I. Measurement and prediction of the relationship between capillary pressure, saturation, and interfacial area in a NAPL-water-glass bead system. **Water Resources Research**, v.46, N. 1, p. 1-10, 2010.

POULTON, S. W. Sulfide oxidation and iron dissolution kinetics during the reaction of dissolved sulfide with ferrihydrite. **Chemical Geology**, V.202, p. 79-94, 2003.

POULTON S, W.; KROM M. D.; RAISWELL, R. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.78, p. 3703-3715, 2004.

POWERS, S.E.; ABRIOLA, L.M.; WEBER. W.J.; An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates. **Water Resources Research**, V. 30 (2), 321– 332, 1994.

PRAKASH, O.; GIHRING, T.M.; DALTON, D.D.; CHIN, K.J.; GREEN, S.J.; AKOB, D.M.; WANGER, G.; KOSTKA, J.E. *Geobacter daltonii* sp. nov.; an Fe(III)- and uranium(VI)-reducing bacterium isolated from a shallow subsurface exposed to mixed heavy metal and hydrocarbon contamination. **International Journal Systematic and Evolution Microbiology**, v. 60, p. 546–553, 2010.

PRINCE R.C.; GRAMAIN, A.; MCGENITY, T.J. Prokaryotic hydrocarbon degraders. In: TIMMIS, K.N. **Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology**, Vol, 19, 4670 p. Springer-Verlag, Berlin, 2010.

PROMMER. H.; BARRY, D.A.; GAVIS, G.B. Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow condition. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.59, N. 1, P. 113-131, 2002.

RABUS, R.; WILKES, H.; BEHRENDTS, A.; ARMSTROFF, A.; FISCHER, T.; PIERIK, A. J.; WIDDEL, F. Anaerobic initial reaction of n-alkanes in a denitrifying bacterium: evidence for (1-methylpentyl) succinate as initial product and for involvement of an organic radical in n-hexane metabolism. **Journal of Bacteriology**, v. 183, n. 5, p. 1707-1715, 2001.

RAINWATER. K.;MAYFIELD, M.P.; HEINTZ, C.;CLABORN, B.J. Enhanced in situ biodegradation of diesel fuel by cyclic vertical water table movement: preliminary Studies. **Water Environment Research**, V.65 , N. 6, p. 717–725, 1993.

REDDI, L.N. Mass loss from LNAPL pools under fluctuating water table conditions. **Journal of Environmental Engineering**, V.124, N. 12, 1171–1177, 1998.

REEBURGH, W. S. Rates of biogeochemical processes in anoxic sediments, **Annual Review Earth Planet Science**, V.11, N. 269-298, 1983.

REEVES, P. C.; CELIA, M. A. A functional relationship between capillary pressure, saturation and interfacial area as revealed by a pore-scale network model, *Water Resources Research*, V.32, N.8, p. 2345–2358, 1996.

REGUERA, G.; MCCARTHY, K.D.; MEHTA, T.; NICOLL, J.S.; TUOMINEN, M.T.; LOVLEY, D.R. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. **Nature**, v. 435, p. 1098–1101, 2005.

REZANEZHAD, F; COUTURE, R.-M.; KOVAC, R.; O'CONNELL, D.; VAN CAPPELLEN, P. Water table fluctuations and soil biogeochemistry: An

experimental approach using an automated soil column system. **Journal of Hydrology**, V.509, p. 245–256, 2014, 2014.

RIFAI, H.S.; BEDIENT, P.B.; WILSON, J.T.; MILLER, K.M.; ARMSTRONG, J.M. Biodegradation modeling at aviation fuel spill site. **Journal of Environmental Engineering**, V.114, N. 5, pags. 1007– 1029, 1998.

RIJAL, M.; Porsch, K.; Appel, E.; Kappler, A. Magnetic signature of hydrocarbon-contaminated soils and sediments at the former oil field Hänigsen, Germany. *Studia geophysica et geodaetica*, v. 56, n. 3, p. 889-908, 2012.

RIJAL, M.L.; Appel, E.; Petrovský, E.; Blaha, U. Change of magnetic properties due to fluctuations of hydrocarbon contaminated groundwater in unconsolidated sediments. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 5, p. 1756-1762, 2010.

RIKE, A.G.; HAUGEN, K.B.; BORRESEN, M.; ENGENE, B.; KOLSTAD, P. In situ biodegradation of petroleum hydrocarbons in frozen arctic soils. **Cold Regions Science and Technology**, V.37, p. 97-120, 2003.

RODEN, E.; ZACHARA, J.M. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. **Environmental Science and Technology**, Vol. 30, N° 9, pags 1698–1705. 1996

RÖLING, W.F.M.; BREUKELLEN, B.M.; BRASTER M, LIN B.;VERSEVELD, H.W. Relationships between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer. **Applied Environmental Microbiology**, v. 67, p. 4619–4629, 2001.

ROTARU, A.E.; SHRESTHA, P.M.; LIU, F.; SHRESTHA, D.S.; EMBREE, M.; ZENGLER, K.;WARDMAN, C.; NEVIN, K.P.; LOVLEY, D.R. A new model for electron flow during anaerobic digestion: direct interspecies electron transfer to Methanosaeta for the reduction of carbon dioxide to methane **Energy & Environmental Science**, v. 7, p.408-415, 2014a.

ROTARU, A.E.; SHRESTHA, P.M.; LIU, F.; MARKOVAITE, B.; CHEN, S.; NEVIN, K.P.; LOVLEY, D.R. Direct Interspecies Electron Transfer between

Geobacter metallireducens and *Methanosarcina barlkeri*. **Applied Environmental Microbiology**. V. 80, N. 15, p 4599-4609, 2014b.

RYAN, J.N.; GSCHWEND, P.M. Extraction of iron diagenesis on the transport of colloidal clay in an unconfined sand aquifer. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V.55, p. 1505-1514, 1992.

SABA, T.; E ILLANGASEKARE, T.H. Effect of groundwater flow dimensionality on mass transfer from entrapped nonaqueous phase liquid contaminants. **Water Resources Research**, V.36, p. 971–979, 2000.

SALANITRO, J.P.; WSNIEWSKI, H.L.; BYERS, D.L.; NEAVILLE, C.C.; SCHRODER, R.A. Use of Aerobic and Anaerobic Microcosms to Assess BTEX Biodegradation in Aquifer. **Ground Water Monitoring & Remediation**, V.17, N. 2, p. 210-221, 1997.

SCHEIBE, T.; YABUSAKI, S. Scaling of flow and transport behavior in heterogeneous groundwater systems. **Advances in Water Resources**, V.22, N.3, p. 223–238, 1998.

SCHREIBER. M.E.; CARE, G.R.; FEINSTEIN, D.T.; BAHRD , J.M. Mechanisms of electron acceptor utilization: implications for simulating anaerobic biodegradation. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.73, p. 99. 127, 2004.

SCHIRMER. M.; MOLSON, J.W.; FRIND, E.O.; BARKER, J.F. Biodegradation modelling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.46, p. 339– 374, 2000.

SHANNON, R.D.; WHITE, J.R. The Selectivity of a Sequential Extraction Procedure for the Determination of Iron Oxyhydroxides and Iron Sulfides in Lake Sediments. **Biogeochemistry**.v. 14, n. 3, p.193-208, 191.

SHELOBOLINA, Evgenya S. et al. Importance of clay size minerals for Fe (III) respiration in a petroleum-contaminated aquifer. **Geobiology**, v. 2, n. 1, p. 67-76, 2004.

SIMONI, S. F.; SCHÄFER, A.; H.; H.; ZEHNDER, A. J. Factors affecting mass transfer limited biodegradation in saturated porous media. **Journal of contaminant hydrology**, v. 50, n. 1, p. 99-120, 2001.

SINKE, A.J.C.; DURY, O.; ZOBRIST, J. Effects of a fluctuating water table: column study on redox dynamics and fate of some organic pollutants. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.33, p. 231–246, 1998.

SOGA, K.; PAGE, J.W.E.; ILLANGASEKARE, T.H. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. **Journal of Hazard Materials**, V.110, N. 1–3, p. 13–27, 2004.

STAMS, A.J.M.; PLUGGE, C.M. Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria. **Nature Review Microbiology**, v. 7, p. 568–577, 2009.

SIEBER JR, MCINERNEY MJ, GUNSALUS RP. Genomic insights into syntrophy: the paradigm for anaerobic metabolic cooperation. **Annual review of microbiology**, v. 66, p. 429-452, 2012.

SUAREZ, M.P.; RIFAI, H.S. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. **Bioremediation Journal**, V.3, p. 337–362, 1999.

SUTHERSAN, S.; KOONS, B.; SCHNOBRICH, M. Contemporary Management of Sites with Petroleum LNAPL Presence. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 35, n. 1, p. 23-29, 2015.

SWEENEY, R.E.; RIRIE, G.T.. Temperature as a tool to evaluate aerobic biodegradation in hydrocarbon contaminated soil. **Groundwater Monitoring & Remediation**, V.34, N. 3, p. 41–50, 2014.

TREMBLAY, P.; AKLUJKAR, M.; LEANG, C.; NEVIN, K.P.; LOVLEY, D. A genetic system for *Geobacter metallireducens*: role of the flagellin and pilin in the reduction of Fe (III) oxide. **Environmental microbiology reports**, v. 4, n. 1, p. 82-88, 2012.

TUCCILLO, M.E.; COZZARELLI, I.M.; HERMAN, J.S. Iron reduction in the sediments of a hydrocarbon-contaminated aquifer. **Applied Geochemistry**, V.14, N. 5, p. 655–667, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). METHOD 8260C: VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/ MASS SPECTROMETRY (GC/MS), 2006. <<http://www.epa.gov>>. Acesso em 10 Junho de 2012.

VAN GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil. *Soil Science Society of America Journal*, V.44, p. 892-898, 1980.

VARGAS, M.; KASHEFI, K.; BLUNT-HARRIS, E.L.; LOVLEY, D.R. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth Madeline Vargas **Nature**, V.395, p. 65-67 .1998.

VENCELIDES, Z.; SRACEK, O.; PROMMER, H. Modelling of iron cycling and its impact on the electron balance at petroleum hydrocarbon contaminate site in Hnevice, Czech Republic. **Journal of contaminant Hydrology**, V.89, p. 270-294, 2007.

VIDAL, A.C. **Estudo hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado IGCE/UNESP. Rio Claro-SP 109 folhas, 2002.

YADAV, B. K.; SHRESTHA, S. R.; HASSANIZADEH, S. M. Biodegradation of toluene under seasonal and diurnal fluctuations of soil-water temperature. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 3579-3588, 2012.

YEH, T. C.J, e MOCK, P.A, A Structured Approach for Calibrating Steady-State Ground-Water Flow Models. **Ground Water**, V.34, N. 3, p.444-450, 1996.

YOON, H., KIM, J. H.; LILJESTRAND, H. M.; KHIM, J. Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL–gas mass transfer during soil vapor extraction. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 54, n. 1, p. 1-18, 2002.

YOON, H.; VALOCCHI, A.J.; WERTH, C.J. Modeling the influence of water content on soil vapor extraction. **Vadose Zone Journal**, v. 2, n. 3, p. 368-381, 2003.

WARD, D. M.; ATLAS, R. M.; BOEHN, P. D.; CALDER, J. A. Microbial degradation and chemical evolution of oil from the Amoco spill. **AMBIO**, V.9, p. 277-283, 1980.

WEINER, JONATHAN M.; LOVLEY, DEREK R. Rapid Benzene Degradation in Methanogenic Sediments from a Petroleum-Contaminated Aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, n. 5, p, 1937, 1998.

WERTH, C.J.; CIRPKA, O.A.; GRATHWOHL, P. Enhanced mixing and reaction through flow focusing in heterogeneous porous media. **Water Resources Research**, V.42, N.2, p. 1-10, 2006.

WIDDEL, F.; MUSAT, F. Energetic and Other Quantitative Aspects of Microbial Hydrocarbon Utilization. *In*: TIMMIS, K.N. **Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology**, Vol, 19, 4670 p. Springer-Verlag, Berlin, 2010.

WILSON, B.H.; SMITH, G.B.; REES, J.F. Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: A microcosm study. **Environmental Science Technology**, V.20, p. 997-1002, 1986.

WINDERL, C.; ANNESER, B.; GRIEBLER, C.; M. R.U.; LUEDERS, T. Depth-Resolved Quantification of Anaerobic Toluene Degradation and Aquifer Microbial Community Patterns in Distinct Redox Zones of a Tar Oil Contaminant Plume. **Applied Environmental Microbiology**, V.74, N. 3, p. 792-801, 2008.

WIEDEMEIER, T.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater**. V.I. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, San Antonio, TX, 1999.

WILLIAMS, M.D.; OOSTROM, M. Oxygenation of anoxic water in a fluctuating water table system: An experimental and numerical study. **Journal of Hydrology**, V.230, p. 70–85, 2000.

ZACHARA, J. M.; Kukkadapu, R. K.; Gassman, P. L.; Dohnalkova, A.; Fredrickson, J. K.; Anderson, T. Biogeochemical transformation of Fe minerals

in a petroleum-contaminated aquifer. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 68, n. 8, p. 1791-1805, 2004.

ZEMAN, N.R.; RENNO, M.I.; OLSON, M.R.; WILSON, L.P.; SALE, T.C.; DE LONG, S.K. Temperature impacts on anaerobic biotransformation of LNAPL and concurrent shifts in microbial community structure. **Biodegradation**, v. 25, n. 4, p. 569-585. 2014.

ZHANG, Q.; WANG, G.; SUGIURA, N.; UTSUMI, M.; ZHANG, Z.; & YANG, Y. Distribution of petroleum hydrocarbons in soils and the underlying unsaturated subsurface at an abandoned petrochemical site, North China. **Hydrological Processes**, v. 28, n. 4, p. 2185-2191, 2014.

ZHENG, C. E WANG, P. **MT3DMS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems.** Documentation and User's Guide, US Army Corps of Engineers Engineer Research and Development Center (1999).

ZHOU, A. X.; ZHANG, Y. L.; DONG, T. Z.; LIN, X. Y.; SU, X. S. Response of the microbial community to seasonal groundwater level fluctuations in petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 1-13, 2015.