

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**CARACTERIZAÇÃO GEOFÍSICA DE CONTAMINAÇÃO POR  
HIDROCARBONETOS EM ACIDENTE FERROVIÁRIO NO MUNICÍPIO DE  
BOTUCATU - SP**

Fernanda Cavallari

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moreira

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro – SP

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**CARACTERIZAÇÃO GEOFÍSICA DE CONTAMINAÇÃO POR  
HIDROCARBONETOS EM ACIDENTE FERROVIÁRIO NO MUNICÍPIO DE  
BOTUCATU - SP**

Fernanda Cavallari

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moreira

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro – SP

2017

551 Cavallari, Fernanda  
C377c Caracterização geofísica de contaminação por  
hidrocarbonetos em acidente ferroviário no município de  
Botucatu - SP / Fernanda Cavallari. - Rio Claro, 2017  
88 f. : il., figs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: César Augusto Moreira

1. Geofísica. 2. Ferrovia. 3. Combustível. 4.  
Contaminação. 5. Resistividade. 6. Cargabilidade. I. Título.

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

Prof. Dr. César Augusto Moreira

---

Prof. Dr. Walter Malagutti Filho

---

Prof. Dra. Denise Balestrero Menezes

---

Fernanda Cavallari

---

(aluna)

Rio Claro, 27 de março de 2017

Aprovada

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Aquele que guia meus caminhos e me ilumina em cada passo nessa trajetória chamada vida, Deus. Obrigada por me proporcionar energia e garra para alcançar meus objetivos.

Agradeço também...

A aquela que sempre esteve comigo, me dando força e me motivando a ultrapassar cada dificuldade, minha querida mãe, Claudia Gomes de Oliveira. Acredito que esta jornada não seria possível se não estivesse ao meu lado. Ela é exemplo de força, garra, luta e amor. Obrigada por tudo.

A minha família, meu irmão Victor Cavallari, meus avós João e Maria de Lourdes, minhas tias Thelma e Luciana, meu tio Marco Vieira, minha prima Laura Vieira e todos os demais familiares que sempre me mostraram que amor e sinergia são as chaves da felicidade. Obrigada por toda confiança, amor e orgulho.

As minhas menininhas favoritas, companheiras de graduação Aline Yoshida, Fernanda Esteves, Juliana Caruso, Lívia Helene, Tatiana Sakagami e Raquel Reis por demonstrarem que a amizade é a prova de que a distância e outros objetivos nunca poderão desvencilhar um sentimento tão sincero e verdadeiro. Felicidade é ter a oportunidade de encontrar vocês e perceber que o tempo não passou, e que ainda somos aquelas meninas em busca de novas aventuras, agora um pouco mais velhas, mas sempre dispostas a encontrar o novo.

As minhas eternas companheiras de república, Fernanda Menin, Gabrielle Gardenghi, Mariana Caninêo e Raíssa Nobre que continuam a me apoiar e demonstrar que a irmandade criada será sempre nutrida com bons sentimentos, como amor.

A minha querida amiga, Nathalia Carmona, por sempre se fazer presente e me apoiar em todas as etapas da minha jornada.

Aos meus novos e grandes amigos da Arcadis Brasil, que acompanharam os dias de luta para conciliar trabalho, viagens e estudos, e sempre me motivaram, me apoiaram e me mostraram que seguir em frente, apesar das dificuldades, seria a maior recompensa e aprendizado que receberia: Bruno Iguma, Flávio Sturion, Jéssica Raposo, Mauricio Cavalin, Natalia Takahashi, Nayana Ortmann, Raquel Souza, Renata Panseri, Waldecyr Souza e em especial Yuri Souza.

Aos meus dois grandes amigos que se disponibilizaram e me acompanharam na atividade de campo, me auxiliando e fazendo deste trabalho possível: Livia Helene e Matheus Paggioli Rodrigues. A vocês, devo a minha sincera e profunda gratidão.

Ao meu querido orientador que com o passar dos anos se tornou um grande amigo, César Augusto Moreira. Obrigada por sempre acreditar em mim, me incentivar a alcançar meus objetivos (tanto profissionais, quanto acadêmicos) e fazer dos meus sonhos, realidade. Agradeço todos os dias por ter encontrado alguém que inspira dedicação e transmite conhecimento de uma forma tão iluminada. Minha sincera gratidão por fazer parte de muitas etapas e conquistas da minha vida e por estar mais uma vez ao meu lado.

## RESUMO

O diagnóstico de áreas contaminadas é um procedimento obrigatório ao tratamento e remediação de solo e águas subterrâneas. Contaminantes complexos como hidrocarbonetos passam por transformações físicas e químicas ao longo do tempo de permanência no ambiente geológico, com alterações no grau de dissolução no sistema aquífero. Este trabalho descreve a aplicação de métodos geofísicos integrados com um histórico de dados químicos, numa área contaminada por hidrocarbonetos vazados num acidente ferroviário, em 2005, na zona rural do município de Botucatu (SP). Foram utilizados os métodos geofísicos Eletroresistividade e Polarização Induzida, por meio de 5 linhas paralelas de tomografia elétrica em arranjo Schlumberger, programadas e posicionadas a partir da interpretação de um histórico de análises geoquímicas do solo e água subterrânea. Os dados de tomografia elétrica permitiram a geração de modelos de inversão 2D e modelos de visualização 3D. De forma geral, o histórico de análises geoquímicas, última atualização em 2007, indica claramente a redução de teores de contaminantes em solo e no aquífero. A análise integrada de dados indica o avançado estado de degradação dos hidrocarbonetos, reconhecido por elevados valores de alta cargabilidade em relação ao padrão natural da área, concomitantemente a zonas de média resistividade. As áreas contaminadas e monitoradas por análise químicas foram caracterizadas por alta cargabilidade e média resistividade, com indícios de neoformação pretérita de sulfetos e condições próximas as do ambiente geológico natural, ou seja, indícios de processo avançado de atenuação natural e quase desaparecimento dos contaminantes.

**Palavras-chaves:** ferrovia, vazamento, combustíveis, contaminação, resistividade, cargabilidade.

## ABSTRACT

The diagnosis of contaminated areas is a mandatory procedure to treatment and remediation of soil and groundwater. Complex contaminants like hydrocarbons undergo physical and chemical changes along the dwell time in the geological environment, with changes in dissolution and spread in unsaturated and saturated soil aquifer system. This research describes the application of geophysical methods integrated with a history of chemical data in a contaminated area by leaked hydrocarborn in a railway accident, in 2005, at rural area in Botucatu (SP). The geophysical methods Electrical Resistivity and Induced Polarization were used by 5 parallel lines of electrical resistivity tomography in Schlumberger array, programmed and adjusted from a history of chemical analysis of groundwater. The electrical tomography data allowed the generation of 2D inversion models and visualization of 3D models. In general, the history of geochemical analysis, last updated in 2007, clearly indicates a reduction of contaminant levels in soil and in the aquifer. The data integrated analysis indicated the advanced state of degradation of hydrocarbons, recognized by high values of high chargeability in relation to the natural pattern of the area, concomitantly to areas of medium resistivity. The areas contaminated and monitored by chemical analysis were characterized by high chargeability and medium resistivity, with indications of past formation of sulfides and conditions close to the natural geological environment, that is, indications of advanced process of natural attenuation and near disappearance of the contaminants.

**Key-words:** accident, railway, leakage, fuels, contamination, resistivity, chargeability

## LISTA DE FIGURAS:

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 1.</b> LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS (MODIFICADO DE GOOGLE EARTH, 2016).....                                                                                                        | 13 |
| <b>FIGURA 2.</b> DETALHAMENTO DA ÁREA DE ESTUDOS, COM FOTOS DA ÉPOCA DO ACIDENTE (FERROBAN, 2005; ADAPTADO DE GOOGLE EARTH, 2016). ....                                                        | 14 |
| <b>FIGURA 3.</b> LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO LOCADOS NA ÁREA DE ESTUDOS.....                                                                                                        | 15 |
| <b>FIGURA 4.</b> UNIDADES GEOLÓGICAS DA ÁREA DE ESTUDO (FONTE: CPRM, 2006; IBGE 2014; ANA, 2010). ....                                                                                         | 21 |
| <b>FIGURA 5.</b> LITOLOGIA PRINCIPAL DA ÁREA DE ESTUDOS (FONTE: CPRM, 2006; IBGE 2014; ANA, 2010). ....                                                                                        | 21 |
| <b>FIGURA 6.</b> RELEVO DA ÁREA DE ESTUDOS (FONTE: IPT, 1981; IBGE 2014; ANA, 2010)24                                                                                                          |    |
| <b>FIGURA 7.</b> MAPA SIMPLIFICADO DE SOLOS DA ÁREA DE ESTUDOS (FONTE: EMBRAPA, 1999; IBGE, 2014; ANA, 2010) .....                                                                             | 25 |
| <b>FIGURA 8.</b> BACIAS HIDROGRÁFICAS (FONTE: ANA, 2010; IBGE, 2014).....                                                                                                                      | 26 |
| <b>FIGURA 9.</b> ZONAS DE BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS (ADAPTADO DE RABUS E HEIDER, 1998).....                                                                                             | 34 |
| <b>FIGURA 10.</b> PROPAGAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO EM MEIO TRIDIMENSIONAL, POR MEIO DE UM DISPOSITIVO DE QUATRO ELETRODOS (ADAPTADO DE KNÖDEL <i>ET AL.</i> , 2007) ....                           | 40 |
| <b>FIGURA 11.</b> ESQUEMA DO ARRANJO SHLUMBERGER (KNÖDEL <i>ET AL.</i> , 2007). ....                                                                                                           | 41 |
| <b>FIGURA 12.</b> FENÔMENO DA POLARIZAÇÃO INDUZIDA .....                                                                                                                                       | 43 |
| <b>FIGURA 13.</b> FENÔMENO DA POLARIZAÇÃO DE ELETRODO.....                                                                                                                                     | 45 |
| <b>FIGURA 14.</b> POLARIZAÇÃO DE MEMBRANA .....                                                                                                                                                | 45 |
| <b>FIGURA 15.</b> AQUISIÇÃO TOMOGRÁFICA EM ARRANJO SCHLUMBERGER (ADAPTADO DE BORGES, 2007).....                                                                                                | 47 |
| <b>FIGURA 16.</b> ELETRODOS CERÂMICOS NÃO POLARIZÁVEIS (A) PREENCHIDOS POR SOLUÇÃO SUPERSATURADA DE SULFATO DE COBRE (B) QUE PERCOLAM O SOLO GRAÇAS À BASE POROSA (C) (CÔRTEZ, 2015). ....     | 48 |
| <b>FIGURA 17.</b> DISPOSIÇÃO DAS LINHAS EM CAMPO (ADAPTADO DE GOOGLE EARTH, 2016). ....                                                                                                        | 53 |
| <b>FIGURA 18.</b> INSTALAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS EM CAMPO. A) PREENCHIMENTO DO ELETRODO COM SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE (CuSO <sub>4</sub> ); B) CABOS DE CORRENTE CONECTADOS AOS ELETRODOS ..... | 54 |
| <b>FIGURA 19.</b> MODELOS DE INVERSÃO DE RESISTIVIDADE. ....                                                                                                                                   | 59 |
| <b>FIGURA 20.</b> MODELO DE BLOCOS 3D COM DESTAQUE ÀS ZONAS ALTAMENTE RESISTIVAS. ....                                                                                                         | 60 |
| <b>FIGURA 21.</b> MODELOS EM PROFUNDIDADE PARA OS PARÂMETROS DE RESISTIVIDADE (SLICES) .....                                                                                                   | 61 |
| <b>FIGURA 22.</b> ISOSUPERFÍCIES DE RESISTIVIDADE (6000 Ω.m). ....                                                                                                                             | 62 |

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 23.</b> MODELOS DE INVERSÃO DE CARGABILIDADE AO LONGO DE AQUISIÇÃO<br>LOCADAS NA ÁREA DO ACIDENTE COM DESTAQUE ÀS ZONAS DE ALTA<br>CARGABILIDADE (ZAC). ..... | 64 |
| <b>FIGURA 24.</b> VISUALIZAÇÃO DA MODELAGEM EM 3D DA CARGABILIDADE EM UM ÚNICO<br>BLOCO COM DESTAQUE ÀS ZONAS DE ALTA CARGABILIDADE (ZAC). .....                        | 65 |
| <b>FIGURA 25.</b> MODELOS EM PROFUNDIDADE PARA OS PARÂMETROS DE CARGABILIDADE<br>(SLICES) .....                                                                         | 66 |
| <b>FIGURA 26.</b> ISOSUPERFÍCIES DE CARGABILIDADE (6mV/V).....                                                                                                          | 67 |
| <b>FIGURA 27.</b> ISOSUPERFÍCIES DE CARGABILIDADE (7mV/V).....                                                                                                          | 68 |
| <b>FIGURA 28.</b> INTEGRAÇÃO DO MODELO TEÓRICO COM AS FASES DE DEGRADAÇÃO DE<br>HIDROCARBONETOS NA ÁREA DE ESTUDOS. ....                                                | 70 |

## **LISTA DE TABELAS:**

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>TABELA 1.</b> RESULTADOS DAS MEDIÇÕES “ <i>IN SITU</i> ” DE GASES VOLÁTEIS NO SOLO (CETESB, 2005B) .....             | 16 |
| <b>TABELA 2.</b> RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS EM AMOSTRAS DE SOLO (µG/KG) ....                                      | 17 |
| <b>TABELA 3.</b> ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEA (µG/KG).....                                       | 18 |
| <b>TABELA 4.</b> TIPOS DE RESPIRAÇÃO AERÓBIO E ANAERÓBIO ENVOLVIDOS NO METABOLISMO MICROBIANO DA MATÉRIA ORGÂNICA ..... | 34 |

## SUMÁRIO

|        |                                                                            |    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS .....                                          | 10 |
| 2.     | OBJETIVOS .....                                                            | 12 |
| 3.     | ÁREA DE ESTUDOS .....                                                      | 13 |
| 3.1.   | Localização da área e Histórico do acidente .....                          | 13 |
| 3.2.   | Histórico de investigações na área .....                                   | 15 |
| 3.3.   | Geologia .....                                                             | 20 |
| 3.3.1. | Grupo Bauru .....                                                          | 21 |
| 3.4.   | Geomorfologia .....                                                        | 23 |
| 3.5.   | Pedologia.....                                                             | 24 |
| 3.6.   | Hidrogeologia.....                                                         | 25 |
| 4.     | DERIVADOS DE PETRÓLEO .....                                                | 28 |
| 5.     | GEOFÍSICA .....                                                            | 37 |
| 5.1    | Método da Eletorresistividade .....                                        | 38 |
| 5.1.1  | Fatores que controlam a resistividade elétrica do ambiente geológico ..... | 41 |
| 5.2    | Método da Polarização Induzida .....                                       | 42 |
| 5.3    | Técnica de aquisição de dados .....                                        | 46 |
| 5.4    | Aplicação dos métodos elétricos em estudos ambientais .....                | 48 |
| 6      | AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DOS DADOS .....                                  | 52 |
| 6.1    | Planejamento e aquisição .....                                             | 52 |
| 6.2    | Processamento dos dados .....                                              | 54 |
| 7      | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                                               | 57 |
| 7.1    | Resistividade .....                                                        | 57 |
| 7.2    | Cargabilidade .....                                                        | 63 |
| 8      | CONCLUSÕES .....                                                           | 72 |
| 9      | BIBLIOGRAFIA .....                                                         | 74 |

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

As questões atuais de poluição no Brasil refletem o passado histórico marcado pelo modelo de industrialização, pelo processo de acumulação do capital, pela escalada da urbanização e expansão urbana, pelo fenômeno da espoliação urbana e pela consequente forma de organização do espaço, os quais ocorrem com reduzida ou nenhuma participação das políticas públicas ambientais (Günther, 2006).

Logo, o manejo de substâncias perigosas entre grandes centros urbanos passou a ser corriqueiro e frequente. Dentre as alternativas de transportes utilizadas para o deslocamento de combustíveis fósseis, o transporte ferroviário, por apresentar baixo custo no traslado de grandes volumes de carga, garantiu sua preferência na logística de abastecimento e distribuição destes produtos de campos produtores e parques de refino para o país inteiro.

Nesse contexto, houve o aumento de logradouros que apresentam degradação antrópica compatível a impactos gerados por vazamentos nos processos produtivos, no transporte ou no armazenamento de produtos contaminantes (Bertola *et al.*, 2016). Áreas de grande extensão que sustentam resultados e consequências ambientais de quantificação e dimensionamento imensuráveis foram instaladas e estão presentes tanto em perímetro urbanos quanto em áreas tidas como rural.

Desta forma, a contaminação de solos por hidrocarbonetos é um dos principais problemas ambientais das últimas décadas, tendo em vista a complexidade desses compostos (Santos *et al.*, 2007), sua baixíssima solubilidade em água e da forte tendência de sorção à fase sólida do solo, permanência por longos períodos no ambiente (Jaques *et al.*, 2007). Em solos contaminados por petróleo e seus derivados, além dos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), geralmente, outras classes de compostos também são alvos de atenção, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), os compostos orgânicos voláteis (VOC) totais e os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) (Andrade *et al.*, 2010).

De forma geral, a mais recente Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo aponta que o total de áreas contaminadas e reabilitadas, atualizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB é de 5.376, sendo 680 classificadas como reabilitadas e 1.307 como em processo de monitoramento para encerramento (CETESB, 2015).

Em decorrência destas adversidades, tem crescido o desenvolvimento de novas técnicas que visam principalmente a investigação e monitoramento dessas matrizes, com maior velocidade e qualidade. Segundo Knodel *et al.*, 2007, os métodos geofísicos são uma alternativa de grande utilidade, pois oferecem de maneira indireta, grande amplitude de cobertura durante o levantamento dos dados e com baixo custo relativo, informações direcionais que contribuem para a tomada de decisão e criação de planos de atividades mais concisos.

Dentre os métodos geofísicos, é possível ressaltar a aplicação de métodos geoeletricos no diagnóstico de contaminações em solo e água subterrânea, detecção e mapeamento da extensão da área afetada e levantamento de informações sobre a profundidade da zona saturada, direção do fluxo subterrâneo e profundidade do substrato rochoso inalterado (Minozzo, 2010).

Diante deste cenário, este trabalho alia a avaliação e diagnóstico de uma área impactada por hidrocarbonetos após um derramamento ocorrido durante um acidente ferroviário em Botucatu no ano de 2005, com a aplicação de métodos geoeletricos, Eletroresistividade e Polarização Induzida, e análise conjunta dos dados geofísicos com um histórico de análises químicas de águas subterrâneas e solo.

A ação de processos de atenuação natural promove a decomposição e diluição de hidrocarbonetos vazados no ambiente geológico saturado e insaturado, processo que pode ser acelerado em condições de elevada oxigenação em solos arenosos, como existentes na área de estudos. Este aspecto é analisado a partir do histórico de análises químicas para a zona saturada, ao passo que os dados geofísicos possibilitam um diagnóstico tanto da zona não saturada quanto da zona saturada.

Esta possibilidade de estudos de horizontes de solo não monitorados por análise de águas subterrâneas justifica o presente trabalho, baseado no reconhecimento de alterações no meio físico, advindas de subprodutos ou resíduos gerados pela decomposição de hidrocarbonetos no solo, como neoformações minerais ou mineralizações produzidas por redução de ferro ou manganês.

Esta linha de pesquisa pode auxiliar na otimização de sistemas de remediação de áreas contaminadas, visto que tais mineralizações são reconhecíveis em levantamentos geofísicos e representam indicadores do consumo de hidrocarboneto no solo. Neste sentido, a identificação de zonas de mineralização incipiente é um indicativo da necessidade de aceleração do processo por aplicação de outras técnicas de remediação.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho visa uma caracterização ambiental baseada em metodologias geofísicas, integrada a um histórico de análises químicas numa área contaminada por hidrocarbonetos vazados por acidente ferroviário no ano de 2005 em Botucatu (SP).

A análise de medidas de resistividade elétrica e cargabilidade sob a ótica dos processos de atenuação natural e degradação de hidrocarbonetos no solo, podem auxiliar na compreensão da eficiência do processo de remediação a partir da análise de áreas com neoformação mineral produzida por processos anaeróbios, como a redução de ferro e cristalização de sulfetos.

### 3. ÁREA DE ESTUDOS

#### 3.1. Localização da área e Histórico do acidente

A área de estudo está localizada na Fazenda Santa Marta, zona rural do município de Botucatu, cidade do interior do Estado de São Paulo (a 235 km da Capital), especificamente na estrada de Ferro entre Botucatu e o Distrito de Toledo. A região é próxima ao quilometro 285 da rede ferroviária com concessão das Ferrovias Bandeirantes S.A. - Ferrobán. O acesso ao local é feito a partir do Km 258 da Rodovia Marechal Rondon (SP-300), por uma estrada secundária, sentido Botucatu-Toledo, como apresentado na **Figura 1**.



**Figura 1.** Localização da área de estudos (Modificado de Google Earth, 2016).

No dia 02 de janeiro de 2005 a composição de prefixo D91, composta por 30 vagões tanque, sofreu descarrilamento de nove vagões carregados de combustível (gasolina e óleo diesel), no quilometro 285 da ferrovia. No acidente, três vagões carregados de gasolina tombaram e incendiaram, de forma que a carga foi perdida em sua totalidade; um vagão carregado de óleo diesel tombou, parte da carga vazada ficou acumulada no solo, em vala formada pelo arraste do vagão tombado e parte foi consumida pelo incêndio (FERROBAN, 2005).

Ações de emergenciais para o combate ao incêndio foram executadas com o objetivo de isolar a área e conter os produtos vazados. Nos dias que seguiram, foram iniciados os trabalhos de recuperação da área de forma a promover a transferência do combustível dos vagões acidentados, bombeamento todo óleo acumulado em vala, remoção de cerca de 1000 kg de solo superficial impactado, disposição de materiais absorventes, recomposição da via férrea posterior à retirada dos vagões acidentados. Parte do cafezal, localizado na área de influência, também foi removido. A **Figura 2** apresenta o detalhamento da área de estudos, com fotos da época do acidente.

O resíduo constituído por água, óleo e gasolina, retirados da bacia de contenção, das possas formadas no solo e dos restos que permaneceram nos dois vagões tanques que obtiveram abalo da estrutura, totalizando cerca de 30.000 litros e destinados à empresa Tasa Lubrificantes LTDA (FERROBAN, 2005).

Os técnicos da agência regional da CETESB de Sorocaba estiveram no local providenciaram a colocação de barreiras de contenção para evitar que o produto vazado atingisse os corpos d'água localizados nas proximidades. Com isso foi afastada a possibilidade de contaminação do ponto de captação de água para o abastecimento público (CETESB, 2005b).

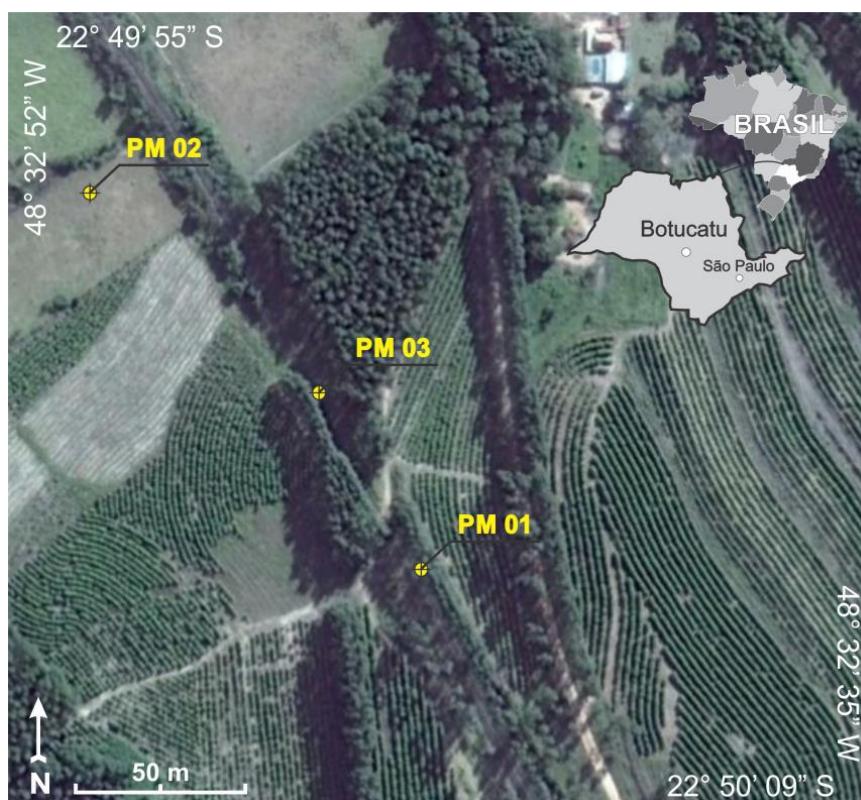
Não foi possível estimar a quantidade de combustível vazado e que possivelmente infiltrou no solo, devido a grande parte do mesmo ter sido consumido pelo incêndio.



**Figura 2.** Detalhamento da área de estudos, com fotos da época do acidente (FERROBAN, 2005; Adaptado de Google Earth, 2016).

### 3.2. Histórico de investigações na área

Nos meses de abril e maio de 2005, a consultoria ambiental Bottura Consultoria Ltda foi contratada pela Ferroban a fim de avaliar a área impactada e iniciar as atividades de inspeção do perímetro, para identificação visual das porções mais atingidas pelo vazamento e de evidencia de contaminação em superfície para locação das sondagens. Desta forma, foram locadas três sondagens, uma a montante da área impactada (PM 01), uma a jusante (PM 02) e outra no centro da área de influência direta do acidente (PM 03). A seguir é apresentado um esquema de localização dos poços de monitoramentos que foram instalados na área de estudos.



**Figura 3.** Localização dos poços de monitoramento locados na área de estudos

As sondagens destinadas a perfilagem de Gases Voláteis “*in situ*“, no solo foram executadas por percussão, pelo método *Direct Push*<sup>1</sup>. As amostras foram coletadas em amostradores tubulares, com liners de PVC transparentes a cada 0,60m perfurados e foram destinadas a análise tátil-visual do material, reconhecimento do perfil não saturado do solo (

<sup>1</sup> “*Direct Push*”: amostragem de solo por cravação contínua, utilizada principalmente para coleta de amostras para análises químicas e para elaboração de um perfil hidroestratigráfico (Riyis et al., 2013).

**Tabela 1).**

**Tabela 1.** Medições “*in situ*” de gases voláteis no solo (CETESB, 2005b).

| Profundidade | Sondagens          |       |       |
|--------------|--------------------|-------|-------|
|              | PM 01              | PM 02 | PM 03 |
|              | Concentração (ppm) |       |       |
| 0,00         | 9,07               | 144   | 94,3  |
| 0,60         | 13,2               | 3720  | 1140  |
| 1,20         | 0                  | 210   | 1509  |
| 1,80         | 0                  | 112   | 2108  |
| 2,40         | 0                  | 58,1  | 2793  |
| 3,00         | 0                  | 33,1  | 2828  |
| 3,60         | -                  | 170   | 53,2  |
| 4,20         | 0                  | 297   | 33,2  |
| 4,80         | 0                  | 133   | 7,2   |
| 5,40         | 0                  | 61,8  | 8,9   |
| 6,00         | 0                  | 82,7  | 8,6   |
| 6,60         | 0                  | 39    | 5,8   |
| 7,20         | 0                  | 30,2  | 6     |
| 7,80         | 0                  | 35,8  | 4,1   |
| 8,40         | 7,3                | 29,6  | 14,7  |
| 9,00         | 0                  | 27,3  | 18,2  |
| 9,60         | 0                  | 49,4  | -     |
| 10,20        | -                  | 51    | -     |

 Amostra de solo selecionada para análise química

Conforme apresentado na **Tabela 1**, as principais anomalias foram detectadas nas sondagens realizadas para a instalação do PM 02. Nestas sondagens, foi observada a presença de gases voláteis em todo o perfil de solo não saturado, o que indica a migração vertical de hidrocarbonetos, decorrentes do acidente ferroviário. Esta situação indica que sua contaminação decorre do carreamento superficial do hidrocarboneto vazado proporcionado pelo escoamento da água utilizada para controlar o incêndio.

Risco de contaminação das porções inferiores do perfil e para o aquífero local, por processos de solubilização ou lixiviação promovidos pela infiltração meteórica durante os eventos de precipitação pluviométrica são resultados deste carreamento superficial. Este PM apresenta tendência geral de decaimento das concentrações com o avanço da profundidade (CETESB, 2005b).

No PM 03, localizado no centro da área diretamente impactada, onde houve o acúmulo de produto vazado no acidente, a probabilidade de migração vertical dos

hidrocarbonetos foi maior, na qual foram detectadas anomalias significativas entre 1140ppm e 2828ppm, entre os níveis 0,6m e 3,0m de profundidade, respectivamente, porém foi observada a tendência de elevação das concentrações até 3,0 metros e decaimento a partir dessa profundidade (CETESB, 2005b).

Com as anomalias apresentadas no PM 02 e PM 03 indicam que os hidrocarbonetos vazados estão retidos por adsorção e absorção nestas porções. O PM 01 apresentou concentrações pouco significativas de gases voláteis em seu perfil.

Para a determinação de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e PAH (Hidrocarbonetos aromáticos polinucleados), pelos métodos da EPA 8260 e EPA 8270, respectivamente, foi selecionada uma amostra de cada sondagem para análise química em laboratório. O critério de seleção da amostra de solo foi baseado na maior indicação de gases voláteis em medição *in situ* (CETESB, 2005b).

As amostras de solo coletadas foram preparadas em campo, identificadas, acondicionadas em frascos fornecidos pelo laboratório e enviadas a CEMIC análises Ambientais S/C Ltda para processamento. Os resultados das análises químicas são apresentados na **Tabela 2**.

Os resultados das análises químicas em amostras de solo indicaram a presença de Benzeno (31 µg/Kg), Tolueno (493 µg/Kg), Xileno (2548 µg/Kg), Naftaleno (51815 µg/Kg), 2-Metilnaftaleno (47685 µg/Kg) e Fenantreno (1201 µg/Kg), na amostra coletada no PM 02, representativa do intervalo 0,0 a 0,6 m de profundidade. As concentrações de Tolueno e Xileno detectadas neste PM são superiores aos Valores de Referência para Solos da CETESB (2001) e a concentração de Naftaleno é superior ao Valor de Intervenção para Solos da CETESB (2001).

**Tabela 2.** Resultados das Análises Químicas em Amostras de Solo (µg/kg) (CETESB, 2005b).

| Parâmetro        | Amostras de solo (µg/kg) |                      |                      | Valores Orientadores (CETESB, 2001) |             |
|------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------|
|                  | PM 01<br>(0,0-0,6 m)     | PM 02<br>(0,0-0,6 m) | PM 03<br>(2,4-3,0 m) | Referência                          | Intervenção |
| Benzeno          | <5,0                     | 31                   | <6,0                 | 250                                 | 600         |
| Tolueno          | <5,0                     | 493                  | 1399                 | 250                                 | 30.000      |
| Etilbenzeno      | <5,0                     | <6,0                 | 33,5                 | -                                   | 35.000      |
| Xileno (total)   | <5,0                     | 2548                 | 455                  | 250                                 | 3.000       |
| Naftaleno        | <83                      | 51815                | 4179                 | 250                                 | 15.000      |
| 2-Metilnaftaleno | <83                      | 47815                | 16599                | -                                   | -           |
| Fluoreno         | <83                      | <1695                | 1839                 | -                                   | -           |
| Fenantreno       | <83                      | 1201                 | 4773                 | -                                   | 15.000      |

 Concentração acima dos valores de Referência

|  |                                                                 |
|--|-----------------------------------------------------------------|
|  | Concentração acima dos valores de Alerta                        |
|  | Concentração acima dos valores de Intervenção (proteção máxima) |

Para o PM 03, as concentrações de Tolueno, Xileno e Naftaleno são superiores aos Valores de Referência para Solos da CETESB (2001). De forma geral, as concentrações detectadas no PM 02 são superiores às detectadas no PM 03. Na amostra de solo coletada no PC 01, não foi detectado nenhum dos compostos analisados.

Para as amostras de água subterrânea dos poços PM 01, PM 02 e PM 03 foram realizadas análises químicas de BTEX e PAH pelos métodos EPA 8260 e EPA 8270, respectivamente (**Tabela 3**).

Os resultados das análises químicas em amostras de água subterrânea indicaram a presença de Benzeno (1,5 µg/Kg), Tolueno (2,3 µg/Kg) e Xileno (5,7 µg/Kg) na amostra coletada no PM 02 e de Tolueno (6,2 µg/Kg) e Xileno (7,7 µg/Kg) na amostra coletada no PM 03, em concentrações abaixo dos Valores de Intervenção para Águas Subterrâneas da CETESB, 2001 (**Tabela 3**).

**Tabela 3.** Análises químicas das amostras de águas subterrâneas (µg/kg) (CETESB, 2005b).

| Parâmetro      | Amostras de Água Subterrânea (µg/L) |       |       | Valores Orientadores CETESB |
|----------------|-------------------------------------|-------|-------|-----------------------------|
|                | PM 01                               | PM 02 | PM 03 | Intervenção                 |
| Benzeno        | <1,0                                | 1,5   | <1,0  | 5                           |
| Tolueno        | <1,0                                | 2,3   | 6,2   | 170                         |
| Etilbenzeno    | <1,0                                | <1,0  | <1,0  | -                           |
| Xileno (total) | <1,0                                | 5,7   | 7,7   | 300                         |

Desta forma, diante do histórico geoquímico apresentado da área impactada, após uma investigação confirmatória realizada pela Consultoria ambiental Bottura Consultoria Ltda., o compartimento solo apresenta concentrações acima dos valores orientadores proferidos pela CETESB, caracterizando a área de estudos como contaminada (CETESB, 2005b).

Em 2006, a consultoria Biotech Ambiental Ltda. assumiu a elaboração de estudos complementares solicitados pela CETESB, através do termo de Referência nº 704/2006, datado de 27 de junho de 2006. As atividades realizadas nesta campanha consistiram no levantamento topográfico, locação de furos de sondagem, monitoramento da profundidade do nível d'água local e espessura (se presente) de fase

livre de óleo sobrenadante, níveis de explosividade, medições de gases voláteis “*in situ*” e, amostragem dos compartimentos solo e água subterrânea (CETESB, 2007a).

Foram realizados, entre os dias 17 e 20 de julho de 2006, 15 (quinze) furos pelo método de percussão (localização das sondagens infelizmente não disponíveis em mapa, devido aos anos de acervo do relatório em questão), padrão *Standart Penetration Text* (SPT), totalizando 134 metros de sondagens e amostrados pequenas alíquotas de solo por meio do amostrador tubular em aço inoxidável, com diâmetros externo e interno de 2” e 1 3/8”, respectivamente. As coletas se deram em intervalos de metro a metro, de forma a selecionar alguns de acordo com as maiores concentrações de VOC. A maioria das perfurações atingiram o nível d’água ou a franja capilar.

Durante o monitoramento da profundidade do nível d’água e espessura da fase livre e níveis de explosividade não foram detectados reminiscências de óleo sobrenadantes e quantificação significativa de metano no ambiente que corroborem para algum tipo de explosão durante as atividades (CETESB, 2007a).

Para análise de água subterrânea, as substâncias químicas de interesse selecionadas para as análises são BTEX e PAH, pelos métodos EPA 8260 e EPA 8270, respectivamente. As amostras de solo coletadas foram preparadas em campo, identificadas, acondicionadas em frascos fornecidos pelo laboratório e enviadas a CEMIC análises Ambientais S/C Ltda para processamento.

Os resultados obtidos durante este estudo complementar apontam que o compartimento água subterrânea apresenta suas análises inferiores ao limite de quantificação do laboratório e valores orientadores da CETESB, 2005, inferindo que não há a presença dos compostos analisados nos pontos de amostras coletados, portanto não há contaminação em nível freático (CETESB, 2007a).

As análises de gases voláteis de solo com teores entre 200 e 1800 ppm obtidos na amostragem “*in situ*” revelam fonte profunda, próximo a 10m de profundidade na região próxima ao PM-02 (área mais impactada), o que indica migração vertical dos hidrocarbonetos (CETESB, 2007a).

Altas concentrações de Naftaleno, superiores aos valores orientadores da CETESB, foram identificação no intervalo de 0,5 a 1,0 m, caracterizando tal contaminação, a partir dos dados disponíveis, como localizada e rasa, abrangendo uma área em torno de 50 m<sup>2</sup> e profundidade inferior a 2 m, o que indica acúmulo superficial dos produtos vazados no acidente (CETESB, 2007a).

Para finalizar, a Biotech afirma que os contaminantes estariam relativamente dissociados da zona saturada e estão submetidos a lenta lixiviação das águas pluviais (cerca de 1,4 m em 14 meses).

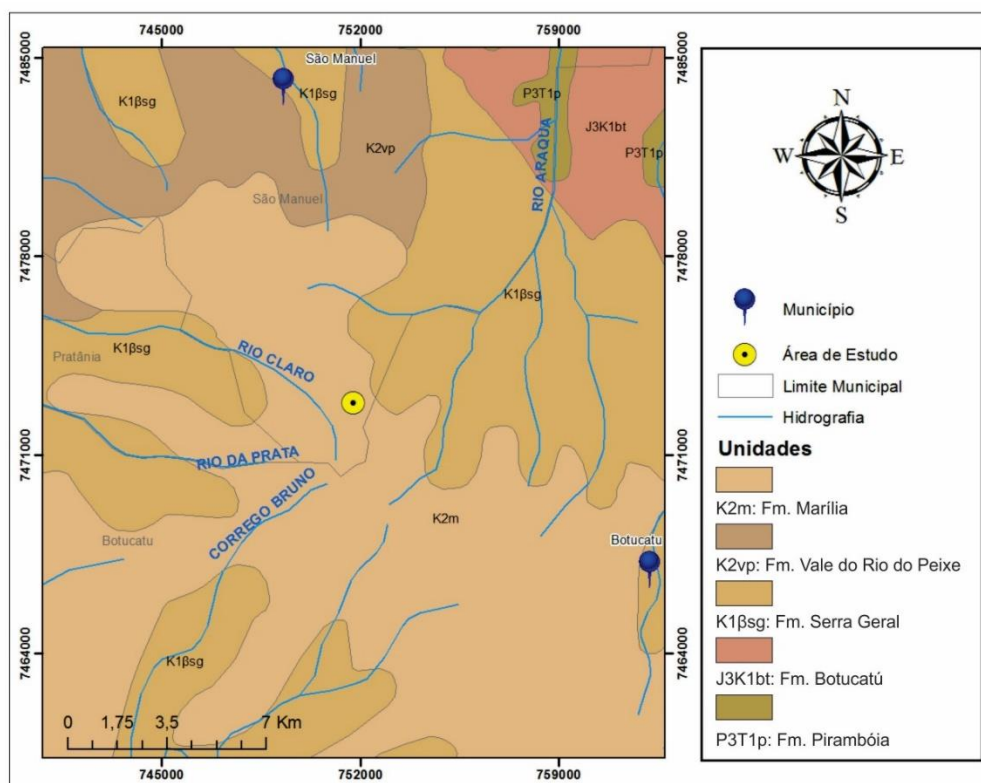
### 3.3.Geologia

A análise do contexto geológico regional e local objetiva subsidiar o entendimento sistêmico da área quanto à vulnerabilidade de aquíferos a substâncias contaminantes.

No âmbito regional, a área de estudo se insere na unidade geotectônica denominada bacia do Paraná. Essa unidade foi estabelecida sobre a plataforma Sul-Americana a partir do Devoniano Inferior, senão mesmo do Siluriano (IPT, 1981), e possui cerca de 1.100.000 km<sup>2</sup> dentro do território brasileiro.

Dentro desse contexto, em uma esfera mais local, a área do projeto se encontra locada sob uma unidade geológica denominada Grupo Bauru que faz fronteira em suas adjacências com outro domínio geológico, descrito como Grupo São Bento.

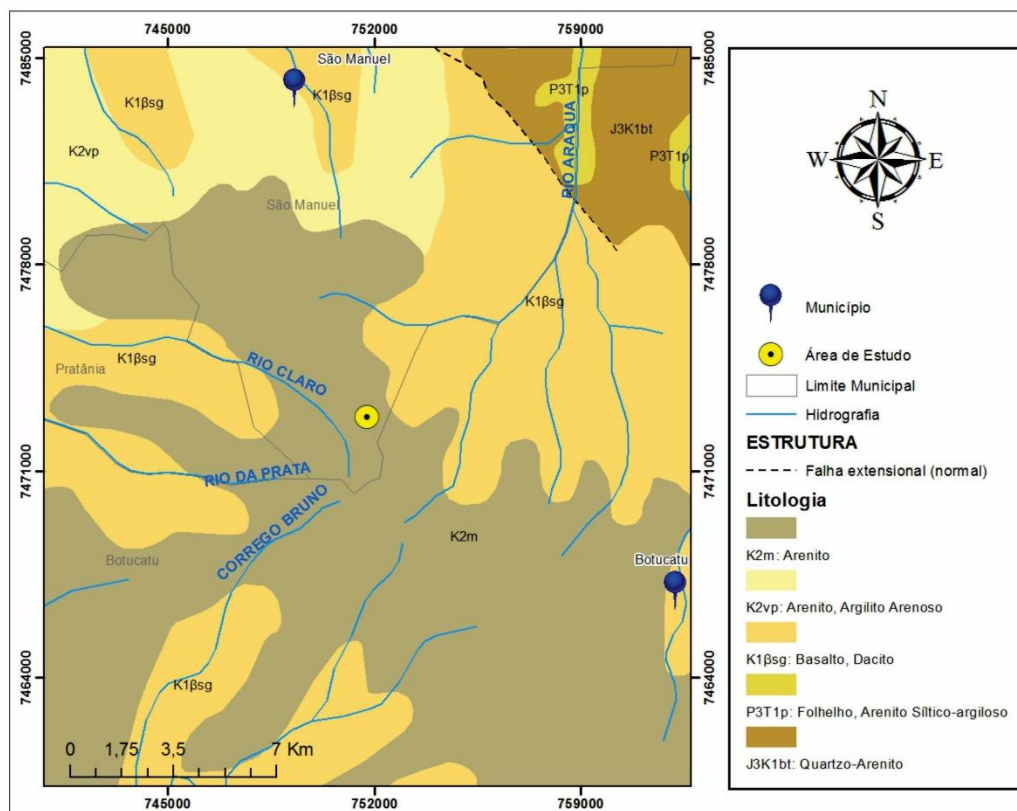
Localmente, o grupo Bauru é representado pelas formações Marília e Vale do Rio do Peixe, enquanto, o grupo São Bento, é descrito pelas formações Serra Geral, Botucatu e Pirambóia, como observado na **Figura 4**.



**Figura 4.** Unidades geológicas da área de estudo  
(Fonte: CPRM, 2006; IBGE 2014; ANA, 2010).

Como o local de estudo é de pequena extensão, e tem interferência direta somente nas formações Marília e, possivelmente, na do Vale do Rio do Peixe (sotoposta), a área de enfoque deste texto será a respeito dessas unidades; desta forma, há a necessidade de uma descrição mais detalhada, somente das mesmas.

A litologia principal da área de estudos é apresentada na **Figura 5**, com a área de estudos posicionada em uma região rica em arenitos muito finos a finos, intercalados com siltitos ou lamitos arenosos. Localmente podem ocorrer lentes de arenito conglomerático com estratificação cruzada de pequeno porte e contendo intraclastos argilosos ou carbonáticos (IPT, 1981; CPRM, 2006).



**Figura 5.** Litologia principal da área de estudos  
(Fonte: CPRM, 2006; IBGE 2014; ANA, 2010).

### 3.3.1. Grupo Bauru

Esta unidade estratigráfica reúne rochas sedimentares da Bacia Bauru, formada entre o Coniaciano e o Maastrichtiano, subdivididas nas formações Marília e Vale do

Rio do Peixe, enfatizadas neste trabalho, além das formações Presidente Prudente, São José do Rio Preto e Araçatuba (Fernandes, 1998).

#### **3.3.1.1. Formação Vale do Rio do Peixe**

Corresponde à grande parte da antiga Formação Adamantina definida por Soares *et al.*, 1980. Foi definida por Fernandes, 1998, com seção de referência no corte do km 87 da rodovia SP 457 (SW de Tupã, SP) no vale do Rio do Peixe.

Esta formação está em contato direto com basaltos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento). A oeste e sudoeste, passa gradualmente para a Formação Santo Anastácio, onde a encobre. Tem espessura preservada da ordem de 100 m, medida em perfurações de poços para águas subterrâneas (Fernandes & Coimbra, 2000).

Conforme descrito por Fernandes & Coimbra (2000), a Formação Vale do Rio do Peixe é constituída por camadas tabulares de arenitos muito finos a finos, com cor marrom, rosa e alaranjado, exibindo predominantemente seleção boa a moderada. As camadas podem ser maciças ou apresentar estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte ou estratificação/laminação plano-paralela grosseira, intercalados com siltitos ou lamitos arenosos. Além disso, pode haver, também, a intercalação de camadas de siltitos tabulares de coloração creme a marrom. Localmente, podem ocorrer lentes de arenito conglomerático, com estratificação cruzada de pequeno porte, contendo intraclastos argilosos ou carbonáticos.

#### **3.3.1.2. Formação Marília**

A Formação Marília é dívida em três membros: Serra da Galga (Triângulo Mineiro), Ponte Alta (sem exposições no estado de São Paulo) e Echaporã. Desta forma, a Formação Marília é representada, na área de estudos, pelo membro Echaporã que, de acordo com Fernandes & Coimbra (2000), ocorre nas margens leste e norte da bacia, sustentando planaltos regionais escarpados e na parte superior de espigões regionais.

Esse membro tem contatos graduais e interdigitados com a Formação Vale do Rio do Peixe e localmente faz contatos diretos com a Formação Serra Geral (CPRM, 2006). Sua espessura, segundo Almeida *et al.*, 1980, pode alcançar em alguns pontos em São Paulo, até 180 m (Fernandes & Coimbra, 2000). Composto, em sua grande maioria, por arenitos finos a médios, imaturos e com frações grossas e grânulos em quantidades

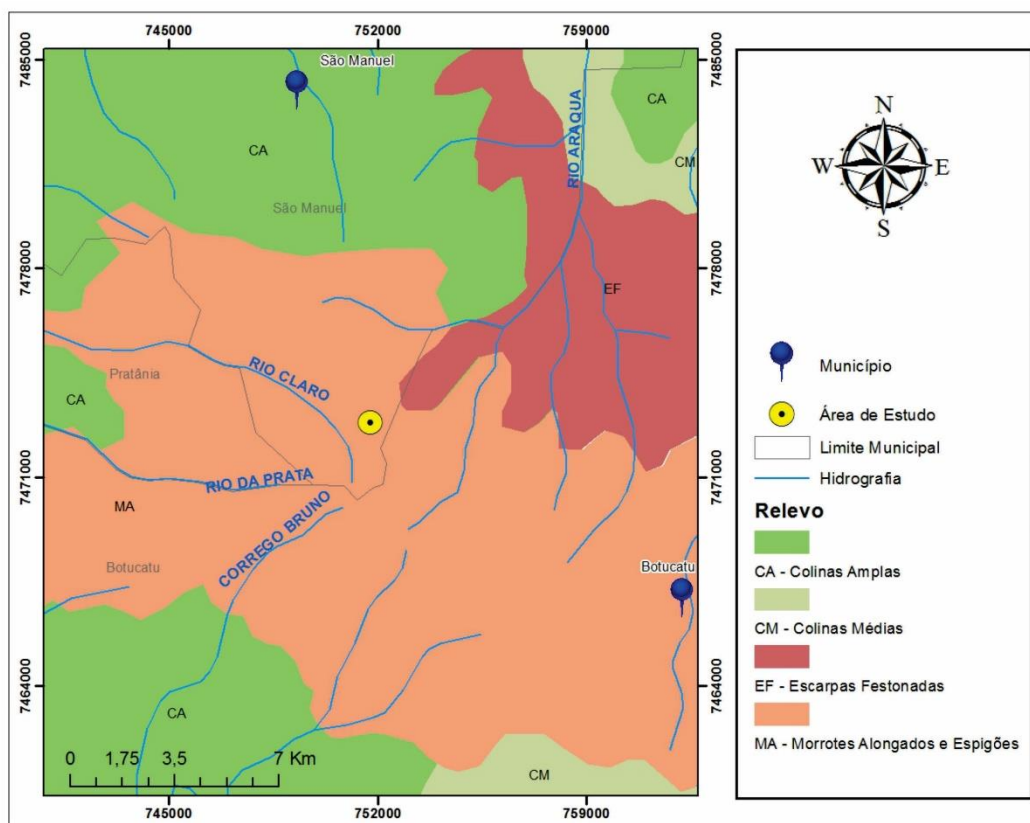
subordinadas, sobretudo nas zonas marginais da bacia. Não são comuns estratificações cruzadas de médio porte e normalmente formam estratos com aspecto maciço, com cores pálidas (bege a rosa) características, com cimentação e nódulos carbonáticos. De acordo com estudos realizados por Fernandes & Coimbra, 2000 as intercalações de lamitos e arenitos lamíticos têm cor marrom, espessuras centimétricas a decimétricas (até 1 m), sendo mais frequentes nas partes interiores da bacia, como a oeste de Marília.

Seu contato gradual com litotipos da Formação Vale do Rio do Peixe, indica a transição do sistema de leques aluviais para a planície eólica (Almeida *et al.*, 1980; Fernandes, 1998; Fernandes & Coimbra, 2000).

### **3.4. Geomorfologia**

De acordo com Ross & Moroz (1997), a região está inserida na unidade geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista da Bacia Sedimentar do Paraná.

Localmente, ocorre relevo levemente ondulado, onde há predomínio de colinas amplas e baixas de topos aplainados e morrotes alongados e espigões (**Figura 6**). Na área relacionada aos derrames basálticos, da formação Serra Geral, é observado um relevo descrito por escarpas festonadas. (Ross & Moroz, 1997).



**Figura 6.** Relevo da área de estudos  
(Fonte: IPT, 1981; IBGE 2014; ANA, 2010)

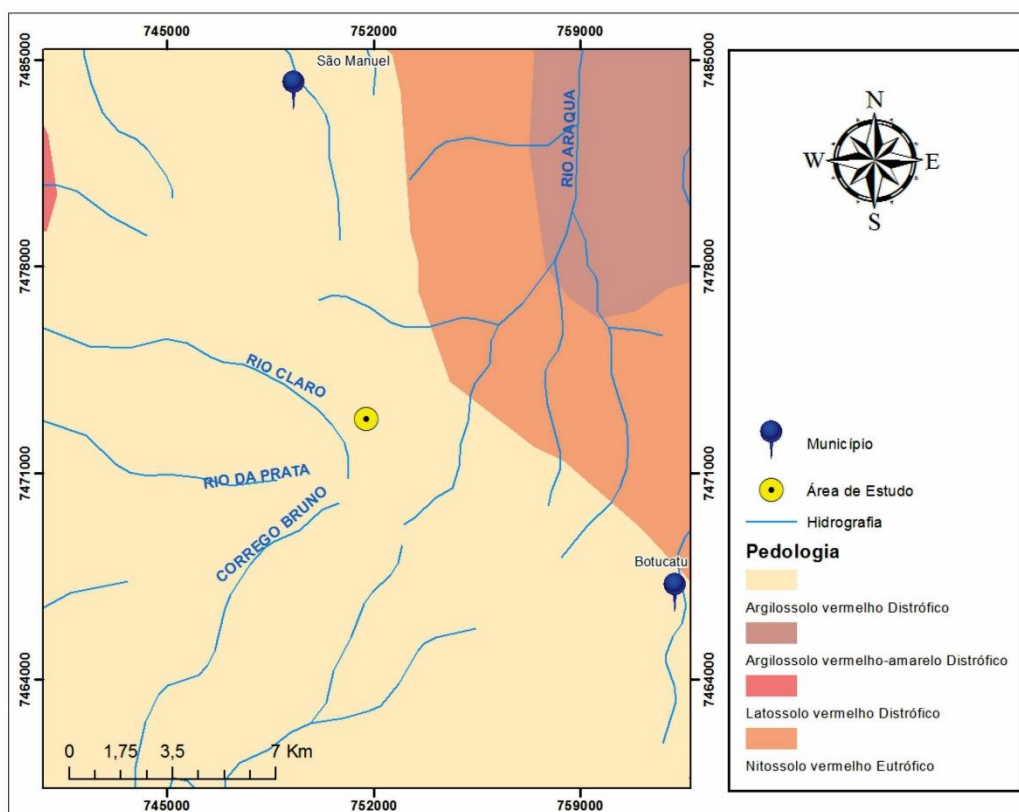
De acordo com o IPT, 1981, as drenagens são classificadas como de média a alta densidade, padrão dendrítico, vales fechados. Ocorre em áreas restritas nas cabeceiras dos rios Turvo e Pardo, sobre substrato arenoso das formações Marília e Adamantina (modificada para Vale do Rio do Peixe por Fernandes, 1998).

### 3.5. Pedologia

Conforme o levantamento realizado pela EMBRAPA, 1999, a área de estudo (**Figura 7**) é basicamente composta por solos pedologicamente mais desenvolvidos, influenciados pelas condições climáticas da região, solos com horizonte B latossólico ou com horizonte B textural.

O local de estudo incide diretamente sobre latossolos vermelhos distróficos devido à presença de óxidos de ferro presentes no material originário, quando ocorre em ambientes bem drenados. São constituídos por horizonte B latossólico, imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A. Na região à nordeste da área de estudos,

ocorrem nitossolos e latossolos vermelho-amarelo distróficos, respectivamente associados às formações Serra Geral e Botucatu (EMBRAPA, 2006).

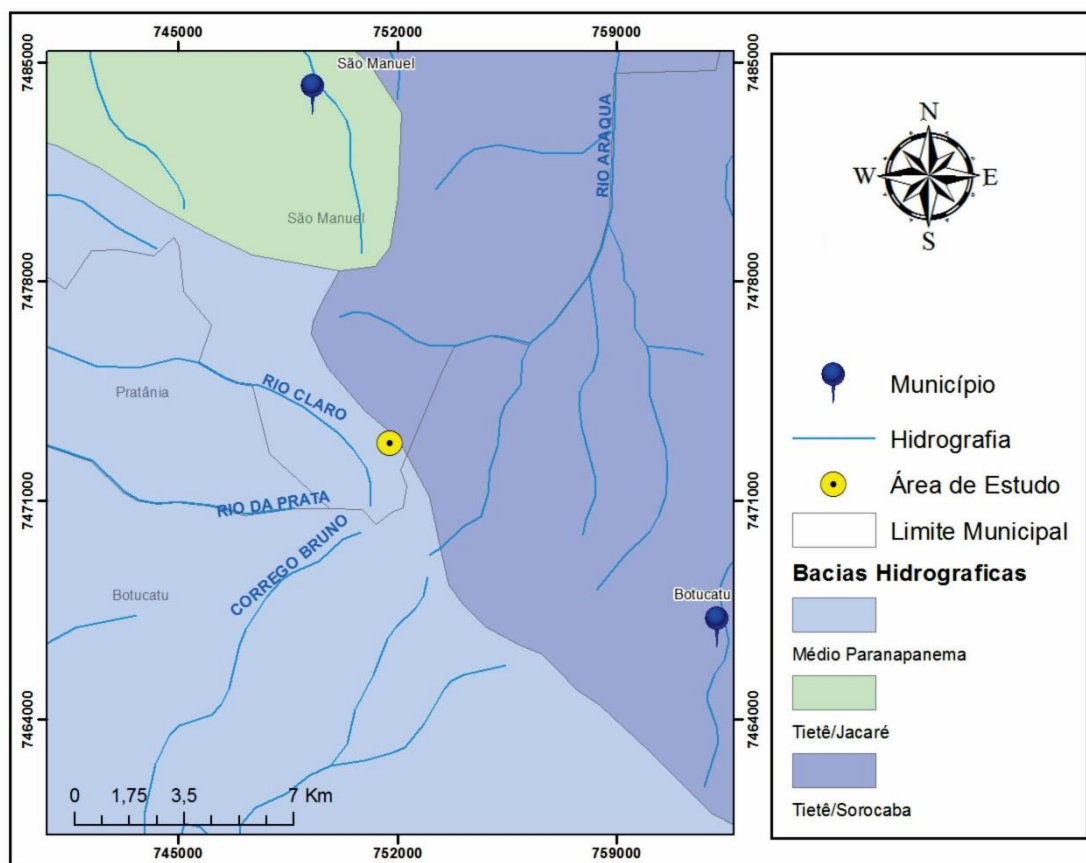


**Figura 7.** Mapa simplificado de solos da área de estudos(Fonte: EMBRAPA, 1999; IBGE, 2014; ANA, 2010)

### 3.6.Hidrogeologia

A área de estudo se insere na sub-bacia do rio Pardo que pertence à bacia do Médio Paranapanema (UGRHI-17), que possui uma área de 16.763 km<sup>2</sup>, onde, 42 municípios possuem sede dentro da sua superfície de abrangência e 6 municípios tem apenas parte da área contida, de acordo com o Comitê das Bacias Hidrográficas do Médio Paranapanema (CBH-MP, 2007).

O limite fisiográfico do Médio Paranapanema se dá a sul, com a UGRHI-14 (Alto Paranapanema); a oeste, com a UGRHI-22 (Pontal do Paranapanema); a norte, com as bacias UGRHI-21 (Aguapeí), UGRHI-20 (Peixe), UGRHI-16 (Tietê-Batalha) e UGRHI-13 (Tietê-Jacaré); e, a leste, com a UGRHI-10 (Sorocaba e Médio Tiête), conforme a **Figura 8**.



**Figura 8.** Principais bacias hidrográficas da área de estudos  
(Fonte: ANA, 2010; IBGE, 2014)

. Na área de estudo são observadas três pequenas calhas hídricas tributárias desse sistema, denominadas: Rio da Prata, Córrego Bruno e Rio Claro.

Conforme o levantamento realizado pela CPRM (2011) que resultou no Mapa de Domínios/Subdomínios Hidrogeológicos do Brasil, em escala 1:2.500.000, a região é classificada com uma, muito alta a média favorabilidade hidrogeológica. Isso se deve à litologia, conforme já discutida, ser predominantemente por arenitos finos/médios/grossos, com argilitos, siltitos e conglomerados subordinados. Os aquíferos engendrados por essas formações possuem alta vazão e são de grande importância regional, onde apresentam, no geral, boa qualidade química (com baixa salinidade – concentração de Sólidos Totais Dissolvidos – STD – menor que 500 mg/L) (CPRM, 2011).

Dentro do contexto do grupo Bauru, a partir da integração de dados do DAEE, executada por Campos (1987), foi visualizado que o pacote sedimentar cretáceo que constitui o aquífero, comporta-se como um aquífero livre por toda a sua extensão, onde é assentado sobre um substrato de rochas basálticas da Formação Serra Geral que se

apresenta com uma configuração bastante irregular, resultado tanto de falhamentos como do ciclo erosivo pré-deposição Bauru.

Em âmbito local, de acordo com as medições realizadas nos poços de monitoramento instalados na área, atividade executada e analisada nos relatórios desenvolvidos solicitados pela CETESB para entendimento do caso, o nível freático varia entre 10,30m a 10,56m. Para a determinação do coeficiente de condutividade hidráulica, foram executados ensaios de permeabilidade do tipo *slug test*<sup>2</sup>. Entre os poços monitorados, o coeficiente apresentou baixa variação, entre  $1,51 \times 10^{-4}$  cm/s a  $2,72 \times 10^{-4}$  cm/s (CETESB, 2005b).

Os valores de condutividade hidráulica e transmissividade obtidos nos ensaios de caracterização hidráulica são típicos de sedimentos arenosos e silto arenosos. O fluxo subterrâneo inferido com base na topografia local desenvolve a partida da área impactada, fluído de nordeste (NE) para sudoeste (SW) em direção a drenagem localizada à jusante (CETESB, 2005b).

Em relação ao gradiente hidráulico calculado para a área foi de 0,001m/m e a velocidade de deslocamento do fluxo da água subterrânea é de 0,18cm/dia (CETESB, 2005b).

---

<sup>2</sup> *Slug test* é um dos ensaios hidráulicos mais utilizados em campo que tem por principal objetivo a determinação da condutividade hidráulica da camada geológica na qual a seção filtrante está inserida.

## 4. DERIVADOS DE PETRÓLEO

De acordo com o apresentado no histórico da área de estudos, a definição e conceitos apresentados neste capítulo, servirão de embasamento para fomentar a discussão sobre a origem dos contaminantes presentes na área impactada e entender como se comportam em subsuperfície, no meio geológico.

### 4.1. Introdução e conceitos

O petróleo é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (alifáticos ou aromáticos), e em menores quantidades, por compostos não hidrocarbônicos e outros componentes orgânicos, alguns constituintes organometálicos, especialmente complexos de vanádio e níquel (Tonini *et al.*, 2010).

Este composto é caracterizado pela oleosidade, inflamabilidade, densidade inferior a da água, com cor variável entre negro e castanho escuro e odor característico. Sua composição varia em função da localização geográfica e das condições físicas, químicas e biológicas que o originaram (Van Hamme *et al.*, 2003).

A maior parte dos componentes do petróleo (de 60% a 90%) é biodegradável. Entretanto, o restante (de 10% a 40%), em estado bruto ou refinado, é recalcitrante (Tonini *et al.*, 2010). Mesmo em porção menor, isto representa toneladas de poluentes bioacumuladores e biomagnificados na cadeia trófica em ecossistemas.

Os principais combustíveis derivados do petróleo são a gasolina e o diesel, produzidos e utilizados em todo o mundo. No Brasil, a gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que variam de 4 e 12 átomos de carbono ( $C_4$  a  $C_{12}$ ) (Silva *et al.*, 2009), estes podem ser: parafínicos, olefinicos, naftênicos, aromáticos formados por anéis benzênicos (BTEx), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (PETROBRAS, 2015; CENPES, 1997).

De acordo com Silva, 2005, na composição da gasolina são encontrados os aromáticos BTEx, que tem capacidade de serem adsorvidos na superfície dos minerais e na matéria orgânica do solo, além de serem altamente voláteis.

O óleo diesel é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos, que variam de 8 a 38 átomos de carbono em sua cadeia ( $C_8$  a  $C_{38}$ ), com aproximadamente 40% são de n-alcenos; 39%, de iso e cicloalcenos; 20%, de hidrocarbonetos aromáticos; e o restante é formado por isoprenóides como enxofre,

oxigênio e nitrogênio (Mazzuco, 2004). Sua composição química atual varia amplamente de acordo com a fonte geográfica do óleo bruto, com ligeira alteração nas características de inflamabilidade, toxicidade, volatilidade e densidade (ANP, 2008).

Com base na mobilidade e retenção dos compostos no ambiente impactado, Finotti *et al.*, 2001, afirma que quanto maior o número de carbonos menos volátil é o hidrocarboneto, devido a pressão de vapor, que pode ser utilizada para indicar a tendência de um constituinte líquido de volatilizar e passar para a fase vapor, que apresenta dependência direta com seus constituintes.

Desta forma, é possível sustentar que os BTEX são representantes dos hidrocarbonetos que apresentam maior volatilidade, devido às pequenas cadeias carbônicas (compostas de 6 a 8 carbonos) de que são compostos. Em relação à parte gasosa dos mesmos, Ferreira & Zuquette, 1998, conclui que uma parte desses gases volatilizados nos poros em espaços intersticiais do solo ou para a atmosfera.

Outra propriedade a ser considerada é a solubilidade, capacidade de um determinado constituinte em ser dissolvido em água. O fenômeno de cossolvência proporcionado pela presença de etanol na composição das gasolinas automotivas potencializa a solubilidade, mobilidade e persistência dos compostos BTEX na matriz contaminada (Courseuil & Fernandes, 1999; Silva *et al.*, 2002).

A temperatura é a propriedade físico-química que garante a redução tanto da densidade quanto a viscosidade do contaminante, desta forma, a mobilidade em subsuperfície dos compostos tendem a aumentar em detrimento ao aumento da temperatura e redução destas propriedades. Chiou *et al.*, 1986, afirma que alguns fatores como a temperatura e a presença de ácidos húmicos e fúlvicos do solo tendem a aumentar a solubilidade dos contaminantes.

Em Newell *et al.*, 1995, os hidrocarbonetos são caracterizados como “líquidos de fase não aquosos” (NAPLs), cujas propriedades físicas e químicas o tornam imiscíveis, com ocorrência de uma interface física entre dois fluidos que impede a interação e mistura dos mesmos. Em relação a sua densidade, os NAPLs, podem ser classificados em LNAPL e DNAPL.

O trabalho de Martins, 2015, afirma que a maior facilidade em permanecer adsorvido à matéria orgânica (hidrofóbicos) e a menor mobilidade do composto no solo estão, geralmente, associados ao aumento do tamanho das cadeias de carbono. Tal facilidade pode ser associada à densidade e a viscosidade dinâmica do hidrocarboneto.

O LNAPL (light non-aqueous phase liquid ou fase líquida não aquosa leve) é os hidrocarbonetos caracterizados pela menor densidade menor em relação à água, sendo a gasolina e óleo diesel enquadrados nesta categoria. Já o DNAPL (dense non-aqueous phase liquid ou fase líquida não aquosa densa), apresenta densidade maior que a água, como os hidrocarbonetos clorados.

#### **4.2. Fatores que controlam a migração de contaminantes no ambiente geológico**

Os fenômenos de transportes em solo podem ser definidos como o movimento de determinado composto em meio a uma camada ou mais de solo (Thomé & Knop, 2006). Aplicado à pesquisa atual, a movimentação de hidrocarbonetos, gasolina e diesel, em subsuperfície.

De forma geral, tanto os processos de dissolução quanto os de transportes, como advecção, dispersão e difusão, dos poluentes em subsuperfície são regidos por processos físicos, químicos e biológicos, relacionados à hidrodinâmica e característica de cada aquífero, além das propriedades físico-químicas do NAPL (Powers *et al*, 2001).

Algumas características do contaminante como densidade, concentração, solubilidade, volatilidade, cossolvência, polaridade, pressão vapor apresentam influência direta com o transporte do mesmo pela matriz impactada. Aliada a estas propriedades, o teor de matéria orgânica, granulometria, DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) do solo também apresentam relação com a mobilidade, retardamento e interação química do poluente (Powers *et al*, 2001, Thomé & Knop, 2006).

O trabalho de Guiguer, 1994, sustenta a teoria de que os combustíveis líquidos quando liberados no solo, migram de forma descendente graças à gravidade e às forças capilares da matriz do solo. Além do mecanismo da gravidade, há quatro fenômenos que controlam o transporte dos hidrocarbonetos em subsuperfície, que são: advecção, dispersão, adsorção e retardamento por meio de transformações químicas e biológicas.

De acordo com Thomé & Knop, 2006, a advecção pode ser definida como a movimentação do soluto presente no fluxo subterrâneo na mesma velocidade média da água, sem alteração da sua concentração absoluta. Dispersão é o processo de medida da tendência de um constituinte químico de espalhamento em direções diferentes daquelas atribuídas exclusivamente ao movimento da água subterrânea (Bear, 1972).

A adsorção é o processo no qual o soluto adere à superfície dos sólidos constituintes da matriz impactada devido às forças de atração existentes no meio, o que a classifica como um mecanismo de retenção mais importante entre as moléculas polares e íons no solo (Knop, 2004). Os hidrocarbonetos apresentam baixa polaridade, o que confere à adsorção ligações hidrofóbicas, onde há uma forte tendência e afinidade por parte das moléculas do contaminante pela matéria orgânica do solo, como os ácidos húmicos e fúlvicos, que conseqüentemente garante baixa transferência de poluentes da fase sólida para a aquosa, sendo adsorvidos nos coloides presentes na matriz (Weber *et al.*, 1991; Andrade *et al.*, 2010).

Os processos de transformações químicas e biológicas são muitas vezes expressos aliados aos processos já apresentados e, desta forma, Mackay *et al.*, 1985, afirma que a compreensão da interação entre estes processos é fundamental para o entendimento do comportamento da pluma, pois todos ocorrem simultaneamente e a diferenciação ao predizer qual deles efetivamente está a influenciar o transporte do contaminante está locado em alto grau de complexidade.

#### **4.3. Atenuação natural de hidrocarbonetos no ambiente geológico**

Este capítulo tem como objetivo descrever a susceptibilidade de contaminantes derivados de petróleo, suas fases de degradação em presença de microorganismos biodisponíveis e fatores que corroboram para sua persistência no meio, de acordo com as características encontradas na área impacta e estudada neste trabalho.

Quando combustíveis derivados de petróleo atingem o solo, seus componentes são separados em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Uma pequena fração dos componentes da mistura é dissolvida no aquífero, uma segunda porção é retida nos espaços porosos do solo na sua forma líquida pura como saturação residual e outra parte dos contaminantes passíveis de evaporação dá origem à contaminação atmosférica (Nadim *et al.*, 1999).

Nos ambientes naturais, a maior parte da matéria orgânica é mineralizada aerobicamente, mas este processo pode ocorrer também na ausência de oxigênio (Smith, 1990; Hopper 1991). Entretanto, de acordo com Díaz, 2004, a degradação microbiana do petróleo e seus produtos refinados é muito mais rápida em condições aeróbicas do que em condições anaeróbicas.

A susceptibilidade dos componentes do petróleo à biodegradação varia de acordo com a concentração do poluente e com o tamanho da molécula do hidrocarboneto (Chosson *et al.* 1991). Alguns pesquisadores como Zhang *et al.*, 1998; Pasqualino, 2006, descrevem que a presença do biodiesel estimula a transformação metabólica dos hidrocarbonetos pelos microrganismos, decorrente da facilidade de degradação de hidrocarbonetos e derivados quando metil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) estão presentes.

O trabalho de Kennish, 1996, afirma que as taxas de biodegradação do óleo são influenciadas principalmente por parâmetro físico-químicos do solo como temperatura, disponibilidade de nutrientes, pH e níveis de oxigênio. De acordo com mesmo autor em 1997, os alcanos de baixo peso molecular são degradados rapidamente (em até uma semana), enquanto que os hidrocarbonetos de alto peso molecular (alifáticos e aromáticos) sofrem lenta degradação, pois quando os hidrocarbonetos percolam o solo, grande quantidade permanece sorvida na matriz (aproximadamente 50%) isso, faz com que haja diminuição da eficiência de remoção.

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo por microorganismos biodisponíveis é uma reação de oxidação-redução, em que os hidrocarbonetos de petróleo são oxidados (doam elétrons) na presença de receptores terminais de elétrons (TEAP), tais como: oxigênio, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono (Mazzuco, 2004). O processo de metabolização de compostos orgânicos, que utiliza o oxigênio como receptor final de elétrons, é chamado de respiração aeróbica e origina, como produtos, o dióxido de carbono, a água e a biomassa celular (Chapelle, 1993).

Segundo Zhang, 1998, o cometabolismo é o processo, pelo qual, alguns microrganismos são capazes de transformar compostos químicos de difícil degradação, na presença de outro substrato prontamente metabolizável. Logo, a transformação cometabólica pode ser usada para eliminar substratos recalcitrantes (resistentes).

Os processos biológicos para degradação de matérias orgânicas podem ser divididos em: aeróbicos ou anaeróbicos. Durante a biodegradação, ocorrem reações de oxidação da matéria orgânica com geração de dióxido de carbono, síntese de material celular e oxidação de materiais celulares (Cheremisinoff, 1996).

Para que os sejam efetivos e ativos nas áreas impactadas, alguns fatores são essencialmente importantes como presença de agentes biológicos capazes de degradar as substâncias alvo; enzimas responsáveis pela degradação do composto-alvo devem

estar ativas e as condições ambientais devem ser favoráveis (pH, temperatura, umidade, aeração) (Diaz, 2004).

#### **4.4. Biodegradação e processos de redução**

A biodegradação derivados de petróleo dissolvidos na água subterrânea resulta na redução da concentração do contaminante e no retardo do contaminante em relação à velocidade de fluxo da água subterrânea (Wiedemeier, Wilson, Kampbell, 1999).

Em caso de contaminantes orgânicos presentes nos compostos de baixa densidade, BTEX e HPA, a biodegradação converte os contaminantes em produtos inorgânicos, e em transformação complexa leva a geração de produtos como dióxido de carbono e água, denominados de mineralização (Mazucco, 2004).

A metabolização destes compostos orgânicos que utilizam o oxigênio como receptor final dos elétrons pode ser caracterizada como respiração aeróbica, com CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e biomassa celular como principais produtos (Chapelle, 1996).

Os microorganismos biodisponíveis que garantem a biodegradação dos hidrocarbonetos atuam mediante a uma reação de oxido-redução, na presença de receptores terminais de elétrons (TEAP) como oxigênio, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono. A degradação de BTEX e HPA presentes nos contaminantes aumenta o consumo de oxigênio, o que diminui o potencial da oxido-redução e, decorrente disto, os processos anaeróbios são beneficiados.

Devido à redução da concentração do receptor O<sub>2</sub>, são iniciadas reações de degradação realizadas por microorganismos facultativos e anaeróbicos. O trabalho de Cruz & Marsaioli, 2012, afirmam que em ambientes anóxicos, a sequência de reações depende dos microorganismos presentes, do pH e do potencial redox.

De acordo com estudo da termodinâmica, a biodegradação pode ocorrer pela desnitrificação, redução do ferro, redução do sulfato ou condições metanogênicas, conforme apresentado tabela a seguir formulada por Bedient *et al.*, 1994 (**Tabela 4**).

A desnitrificação, biologicamente, ocorre em condições anóxicas, anaeróbicas (ausência do oxigênio em sua forma molecular), associada à presença de nitratos (Isoldi & Koetz, 2004).

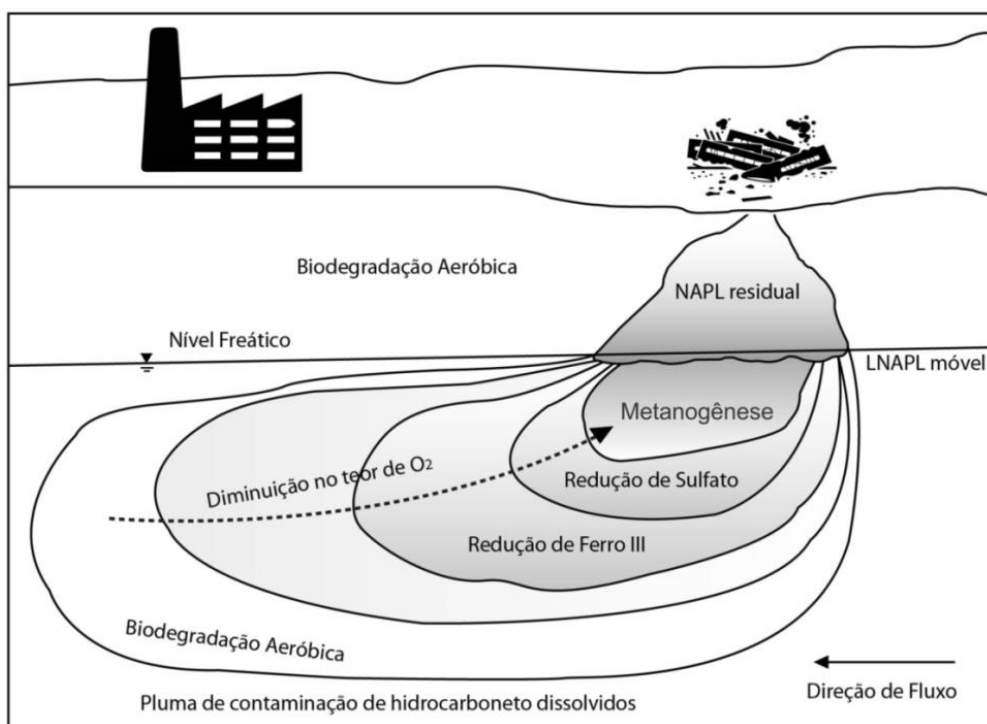
O processo de redução do nitrato, mais conhecido como desnitrificação, tem como produtos principais monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>),

óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ). De forma geral, o nitrato pode ser utilizado como receptor de elétrons em casos onde a taxa de solubilidade do oxigênio seja baixa, como em intervalos contaminados (Karthikeyan *et al.*, 2001).

**Tabela 4.** Tipos de respiração aeróbio e anaeróbio envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica

| Processo           | Aceptor de Elétrons | Produtos Metabolizados               | Energia Potencial Relativa |
|--------------------|---------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Respiração Aeróbia | $\text{O}_2$        | $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ | Alta<br>↑<br>Baixa         |
| Desnitrificação    | $\text{NO}_3^-$     | $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2$         |                            |
| Redução de Ferro   | $\text{Fe}^{3+}$    | $\text{CO}_2$ , $\text{Fe}^{2+}$     |                            |
| Redução de Sulfato | $\text{SO}_4^{4+}$  | $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ |                            |
| Metanogênese       | $\text{CO}_2$       | $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$        |                            |

A seguir, a **Figura 9** apresentará a atuação da biodegradação e suas fases atuantes em subsuperfície mediante a contaminação por hidrocarbonetos.



**Figura 9.** Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (Adaptado de Rabus e Heider, 1998).

Classificada como uma das mais importantes reações mediadas por microorganismos em solo, Winegardner, 1996, afirma que este processo envolve a

fixação do nitrogênio como N orgânico; oxidação de amônia ( $\text{NH}_3$ ) a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ); redução do  $\text{NO}_3^-$  a compostos que apresentam nitrogênio em estado mais baixo de oxidação; e por fim a desnitrificação, etapa na qual consiste na liberação de nitrogênio molecular para a atmosfera após o nitrato e o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) serem reduzidos em sua totalidade.

A redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , um receptor abundante de elétrons para a degradação de matéria orgânica em diversos ambientes em subsuperfície, e a utilização do mesmo nos processos metabólicos tem como principal objetivo a obtenção de energia decorrente da oxidação de compostos orgânicos (Soriano Junior, 2009; Moreira, 2005). O mesmo acontece para íons de  $\text{Mn}^{4+}$ , e este processo tem como produtos finais  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , além de compostos como  $\text{CO}_2$ .

O trabalho de Lovley, 1991, sustenta que as formas mais facilmente redutíveis são as amorfas e as menos cristalinas: hidróxido de  $\text{Fe}^{3+}$ , oxi-hidróxido de  $\text{Fe}^{3+}$  e óxido de  $\text{Fe}^{3+}$ . Durante a redução do  $\text{Fe}^{3+}$ , os elétrons são transferidos reduzindo-o para  $\text{Fe}^{2+}$ , tornando possível a oxidação de compostos orgânicos e, inclusive, a assimilação de ferro como componente celular, de forma a possibilitar a conservação de energia para sustentar o crescimento dos microorganismos. Altas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  são geralmente encontradas em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, sugerindo a importância deste processo para a degradação destes compostos.

Para que haja o aceite do  $\text{Fe}^{3+}$  como receptor de elétrons, algumas condições devem ser satisfeitas: o sedimento em questão deve apresentar baixa concentração de nitrato ou até mesmo nula (Silva *et al.*, 2002a). Em condições físico-químicas de pH neutro, predominante na maioria dos aquíferos subterrâneos, íons de  $\text{Fe}^{3+}$  são pouco solúveis, o que os torna pouco acessíveis aos microorganismos e dificulta a ação dos mesmos nos processos de redução de  $\text{Fe}^{3+}$ , o que afeta diretamente a degradação dos compostos (Kennedy *et al.*, 1999).

A redução de sulfato ocorre como receptor de elétrons para a continuidade do processo anaeróbico de biodegradação após o esgotamento de  $\text{O}_2$ , redução de nitrato e  $\text{Fe}^{3+}$ , anteriormente disponíveis em maiores concentrações no aquífero (Edwards *et al.*, 1992). Como um dos principais processos de degradação de contaminantes orgânicos em ambientes anóxicos, a redução do sulfato é menos favorecida em relação aos processos anteriormente citados como redução de nitrato ou ferro (Petrobras, 2006).

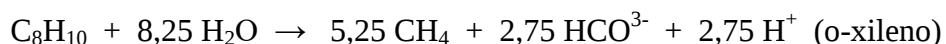
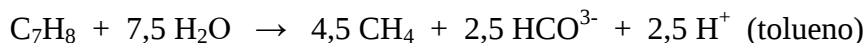
Durante a etapa de redução do sulfato, a produção de  $\text{H}_2\text{S}$  é favorecida e, em condições de baixa solubilidade, este pode precipitar como minerais de sulfeto de ferro,

como expresso por Cozzarelli, 2006. Embora tal redução seja restritamente um processo anaeróbico, a mesma pode ser acompanhada por reduções de sulfeto, com baixo consumo de O<sub>2</sub>. Porém, a disponibilidade destes elementos ou minerais são condicionadas a composição mineralógica do meio abiótico.

A produção de metano é favorecida em ambientes anóxicos, contendo baixas concentrações de outros aceptores de elétrons, que podem persistir por longos períodos em subsuperfície (Winegardner, 1996). De acordo com Wiedemeier, 1999, devido à pequena quantidade de energia livre produzida neste processo, a termodinâmica não torna este processo favorável, porém procederá no ambiente anaeróbico após o consumo de outros receptores de elétrons, como nitrato, ferro<sup>3+</sup> e sulfato.

O trabalho de Weiner & Lovley, 1998, afirmam que quando o CO<sub>2</sub> é caracterizado como receptor final de elétrons, os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno) podem ser fermentados na primeira etapa, originando produtos como acetado e hidrogênio. Tais compostos serão utilizados na metanogênese como substratos metabólicos.

A seguir, serão apresentadas as equações que regem esta fermentação para compostos BTEX (Weidemeier *et al.*, 1995):



## 5. GEOFÍSICA

### 5.1. Introdução e conceitos

A geofísica é uma ciência que utiliza os princípios físicos no estudo da Terra através de medições em sua superfície ou próximo a ela que são influenciadas pela distribuição interna das propriedades físicas da Terra (Kearey *et al.*, 2002). O uso de métodos geofísicos de investigação busca por meio de um conjunto de procedimentos, identificar contraste de valores de uma determinada propriedade entre os variados elementos ou compartimentos geológicos da subsuperfície.

Os fenômenos estudados pela geofísica permitem a interpretação e correlação destes com o meio geológico de acordo com os contrastes obtidos, com maior ou menos resposta ao fenômeno físico aplicado. Diante disto, é possível afirmar que valores obtidos durante uma aquisição de dados, independentemente do método utilizado, podem apresentar resultados irrelevantes caso seja constatada a ausência de contraste entre o alvo da investigação e as propriedades físicas emanadas pelo compartimento geológico.

A análise de dados pode resultar em diversas interpretações, devido ao caráter de ambiguidade que os mesmos apresentam, uma vez que diferentes materiais podem apresentar um grande intervalo de valores em relação a um determinado parâmetro físico (Telford *et al.*, 1990; Musset & Khan, 2000). Desta forma, é comumente utilizada a combinação de métodos geofísicos ou o cruzamento destes com dados diretos de subsuperfície (sondagens investigativas, amostragem de solo/água), a fim de reduzir a incerteza e melhorar a interpretação dos dados obtidos.

Os métodos geofísicos são classificados de acordo com o tipo de propriedade física estudada. Podem ser divididos em métodos geoeletricos, sísmicos, potenciais e geotérmicos e radioativos (Sheriff, 1989). A grande variedade dos métodos e parâmetros físicos medidos permite o uso da geofísica nos mais diversos campos de pesquisa dentro das geociências: hidrogeologia, geologia ambiental, engenharia civil e ambiental, prospecção mineral, entre outros.

Dentre os métodos geofísicos, os métodos geoeletricos são aqueles que avaliam as propriedades elétricas dos materiais da subsuperfície. Estes são amplamente utilizados em estudos ambientais, devido à cobertura lateral proporcionada pelos

resultados e ao amplo campo de aplicação como conteúdo mineral do solo, contaminação subterrânea e produção de gases (Knödel *et al.*, 2007).

Uma das principais vantagens da aplicação dos métodos geofísicos quando comparados aos métodos diretos de investigação de subsuperfície por meio de amostragem, é a rapidez na avaliação de grandes áreas com custo relativamente menor. Além disso, diferentemente de amostras pontuais, os levantamentos geofísicos propiciam a execução de perfis contínuos, possibilitando a identificação com maior precisão das variações laterais (Sharma, 2002).

Os métodos geoeletricos utilizados nesse trabalho foram a Eletroresistividade e a Polarização Induzida, numa tentativa de caracterizar a contaminação e seus produtos de degradação em termos de resistividade elétrica e cargabilidade.

### 5.1 Método da Eletroresistividade

Um dos métodos geoeletricos empregados em pesquisas de investigação do subsolo é o método da Eletroresistividade. Fundamentado na Lei de Ohm, o método utiliza da resistividade elétrica como ferramenta de investigação da subsuperfície.

Na física teórica, a resistividade elétrica ( $\rho$ ) pode ser entendida como a dificuldade da passagem da corrente elétrica nos diferentes tipos de materiais, sendo possível assim sua caracterização sem a necessidade de investigação direta (Milson & Eriksen, 2011).

De acordo com Sharma, 2002, a propriedade da resistência elétrica de um material é usualmente expressa em termos de sua resistividade. Se a resistência entre faces opostas de um corpo condutor de comprimento  $l$  e área da seção transversal uniforme  $A$  é  $R$ , a resistividade,  $\rho$ , é representada como (**Equação 1**):

$$\rho = R \cdot A / l \quad \Omega \cdot m \quad \text{(Equação 1)}$$

No Sistema Internacional de unidades, a resistividade é expressa em  $\Omega \cdot m$  (ohm.metro).

Desta forma, para melhor entendimento do método da eletroresistividade, é possível basear a teoria em um circuito elétrico simples, no qual o meio físico de subsuperfície age como um resistor.

A propagação de corrente elétrica no meio subterrâneo vai depender da capacidade do material em conduzir a corrente através da passagem de elétrons ou do

conteúdo de sais dissolvidos na água presente nos espaços intersticiais. Alguns materiais como metais, por exemplo, possuem elétrons livres capazes de propagar a energia elétrica de forma facilitada (condução eletrônica); assim como a movimentação de íons dissolvidos na água contida nos poros corroboram para a condutividade eletrolítica.

De acordo com Halliday *et al.*, 1993, a relação empírica que estabelece a relação entre a resistência elétrica de um determinado material ( $R$ ), a corrente elétrica que flui pelo mesmo ( $I$ ) e a diferença de potencial - ddp ( $\Delta v$ ) é conhecida como a primeira lei de Ohm (**Equação 2**), onde:

$$\Delta v = I \cdot R \text{ ou } I = \frac{\Delta v}{R} \quad \text{(Equação 2)}$$

Na qual,

$\Delta v$  = Diferença de potencial, expressa em volt (V);

$R$  = Corrente elétrica expressa em ampere (A)

$I$  = Resistência elétrica, expressa em ohm ( $\Omega$ ).

De acordo com a **Equação 1** observada acima, esta lei afirma que o fluxo de corrente elétrica no meio físico é estabelecido a partir da diferença de potencial entre duas extremidades (Robinson, 1988), assim como é inversamente proporcional à resistividade do material. Lei apenas satisfeita quando sua resistência é independente do valor e da polaridade da diferença de potencial aplicada (Halliday et al., 1993).

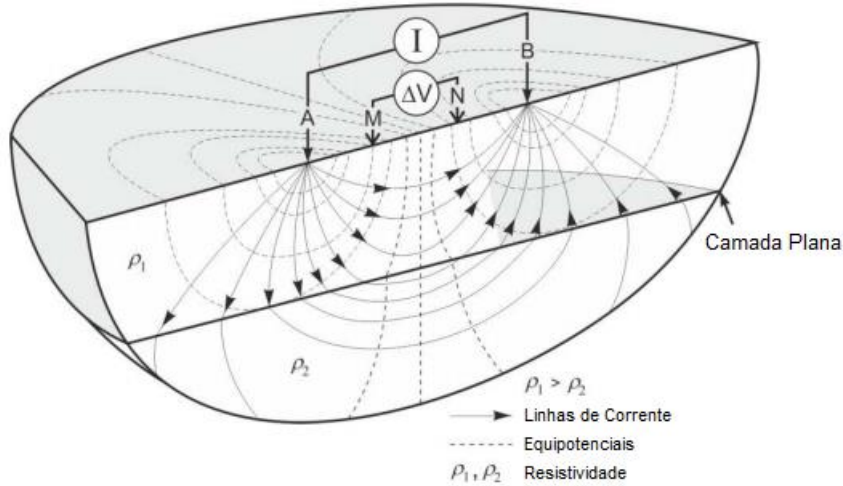
Usando a relação entre  $R$  e  $\rho$  (**Equação 1**), a equação acima pode ser rescrita como (**Equação 3**):

$$\Delta v = \rho \cdot I / A \text{ ou } \rho = A \cdot \Delta v / I \quad \text{(Equação 3)}$$

Em um modelo de subsuperfície homogêneo e isotrópico, a diferença de potencial elétrico diminui radialmente conforme a distância da fonte, de modo a constituir superfícies semi-esféricas concêntricas com o mesmo valor de potencial. As linhas de fluxo de corrente são estabelecidas em direções perpendiculares às superfícies equipotenciais, no sentido do maior para o menor potencial elétrico (Robinson, 1988).

Desta forma, o trabalho de campo dos métodos geoeletricos principais, constam de quatro eletrodos em contato galvânico com o solo. Um par de eletrodos (AB) é utilizado para emissão de corrente elétrica no subsolo e outro par de eletrodos (MN) é usado para as medições de diferença de potencial ( $\Delta v$ ) causado pela passagem da corrente (Mussett & Khan, 2009).

A **Figura 10** representa o conceito básico da medição da resistividade, com linhas de fluxo de corrente entre os eletrodos A e B e linhas equipotenciais posicionadas perpendiculares às mesmas.



**Figura 10.** Propagação de campo elétrico em meio tridimensional, por meio de um dispositivo de quatro eletrodos (Adaptado de Knödel *et al.*, 2007)

O uso deste método em campo é baseado na introdução de uma corrente elétrica no subsolo de forma a propagar a mesma em diferentes profundidades de investigação, com o objetivo de calcular as resistividades dos objetos de estudo. Diante do conhecimento prático e assumido por premissas, é conhecida a natureza heterogênea e não isotrópica dos substratos geológicos encontrados em campo. Desta forma, os dados obtidos em campo são expressos em valores de resistividade aparente (variável que retrata uma média ponderada de todas as resistividades verdadeiras) expressos em Ohm.metro ( $\Omega.m$ ) (Milson & Eriksen, 2011). Com o registro dos valores de corrente ( $I$ ) e da diferença de potencial ( $\Delta v$ ) é possível determinar resistividade do meio investigado mediante a seguinte equação (**Equação 4**):

$$\rho_a = K \cdot \Delta v / I \quad (\Omega.m) \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde,

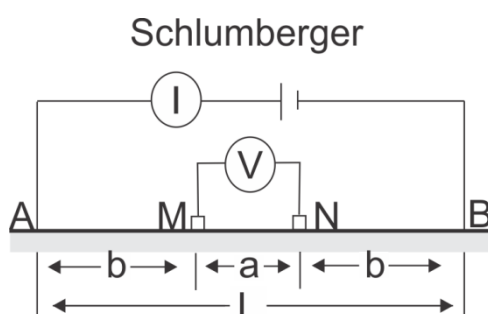
$$K = \text{fator geométrico}$$

O cálculo da resistência consiste na multiplicação da resistência aparente pelo fator geométrico ( $K$ ), na qual depende exclusivamente da disposição geométrica dos eletrodos de corrente (A e B) e potencial (M e N) ou, em outras palavras, do conjunto

total de espaçamentos dos eletrodos, o tipo de arranjo utilizado. Os arranjos mais comuns apresentados são: Dipolo-Dipolo, Wenner e Schlumberger, sendo este último adotado para a aquisição de dados deste trabalho, devido a sua capacidade de aumentar o volume total da subsuperfície incluída na medida também aumenta, permitindo alcançar camadas cada vez mais profundas e com alta intensidade de sinal. Esta adição de informações ao conjunto de dados está relacionada de forma proporcional ao acréscimo da distância entre os eletrodos de corrente A e B.

Além da vantagem já apresentada, de acordo com Loke, 2000, o arranjo Schlumberger mostra superioridade em quesitos de praticidade e qualidade uma vez que as leituras estão menos sujeitas às interferências produzidas por ruídos indesejáveis e menos susceptíveis a erros interpretativos em terrenos não homogêneos.

O arranjo Schlumberger é caracterizado pela separação dos eletrodos de corrente de 1 a 5 vezes em relação ao espaçamento dos eletrodos de potencial (Telford *et al.* 1990). O esquema do arranjo pode ser observado na **Figura 11**.



**Figura 11.** Esquema do arranjo Schlumberger (Knödel *et al.*, 2007).

Para uma disposição de eletrodos simétrica, o fator geométrico K pode ser obtido a partir da **Equação 5**:

$$K = \frac{2\pi}{\left[\left(\frac{1}{AM}\right) - \left(\frac{1}{AN}\right) - \left(\frac{1}{BM}\right) + \left(\frac{1}{BN}\right)\right]} \quad \text{(Equação 5)}$$

### 5.1.1 Fatores que controlam a resistividade elétrica do ambiente geológico

A resistividade depende, sobretudo, da natureza e do estado físico do material, entretanto, existem outros fatores que influenciam seu valor, tais como fatores como minerais presentes nas rochas, textura, forma e distribuição dos poros no solo e na rocha, assim como a presença de líquidos e gases nesses poros (Milson & Eriksen, 2011).

Uma rocha condutora de corrente elétrica pode ser considerada como um agregado com estrutura de minerais sólidos. Diante disto, Sumner, 1976, afirma que os minerais, individualmente, são consistentes em suas características elétricas, mas num agregado, como ocorre na natureza, à variação total de resistividade é maior.

Em relação as texturas e a formação e distribuição de seus poros em rochas e solos, processo de adsorção de íons na superfície do esqueleto mineral ocorrem no contato dos líquidos contidos nos poros e a estrutura mineral, diminuindo a resistividade total das rochas (Milson & Eriksen, 2011).

A umidade e porosidade de rochas e solos altera sensivelmente a resistividade elétrica, devido à quantidade de água contida em seus interstícios, desta forma, a umidade do solo implica na redução da sensibilidade da propriedade física (Orellana, 1972). A resistividade dos líquidos e gases que preenchem os poros é governada, principalmente, pela relação da condução elétrica e os gases dissolvidos na matriz do material.

## **5.2 Método da Polarização Induzida**

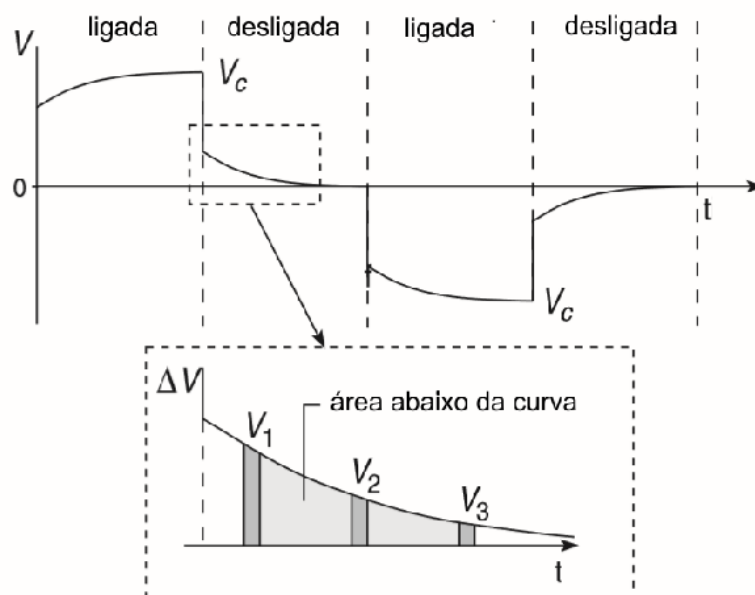
A polarização induzida (IP) é um fenômeno estimulado por uma corrente elétrica que ao fluir através dos materiais geológicos induz uma polarização, um efeito retardado de decaimento do potencial, ao ser interrompido (Sharma, 2002).

O efeito de polarização surge a partir da presença de partículas condutoras (minerais metálicos disseminados) ou de argilominerais na rocha, que constituem barreiras físicas naturais que dificultam o fluxo de corrente elétrica em subsuperfície (Musset & Khan, 2000). No momento em que a corrente elétrica é desligada, as partículas que ficaram acumuladas em polos distintos iniciam a movimentação de retorno ao seu estado original e, conseqüentemente, geram uma corrente residual mínima capaz de produzir uma voltagem na ordem de mV.

A intensidade do fenômeno de polarização é definida segundo o parâmetro cargabilidade ( $M$ ), obtido em função da diferença de potencial ( $\Delta V$ ) em função do tempo ou da frequência (Kearey *et al.*, 2002).

Depois de uma diferença de potencial criada no subsolo pela indução de um pulso de corrente elétrica (domínio do tempo) ou por uma corrente alternada (domínio da frequência), o decaimento do potencial diante do corte dessa corrente não ocorre de forma abrupta até atingir o zero. Dependendo do material, este acumula cargas e

apresenta um decaimento de voltagem mais lento. Esse decaimento é o que caracteriza o método, sendo expresso, portanto em termos de cargabilidade (Mussett & Khan, 2009) como pode ser representado na **Figura 12** abaixo:



**Figura 12.** Fenômeno da Polarização Induzida

Fonte: Adaptado de Mussett & Khan, 2009

A medição da cargabilidade neste trabalho ocorreu pelo método do domínio do tempo, onde a corrente elétrica aplicada é constante (I) e a medição de diferença de potencial (V) é apresentada em razão do tempo em mV/V. Dessa forma, a cargabilidade (M) pode ser expressa nos termos da equação:

$$M_{t_i t_{i+1}} = \frac{1}{V_0(t_{i+1} - t_i)} \int_{t_i}^{t_{i+1}} V t \, dt \quad \text{(Equação 6)}$$

Esta metodologia vem sendo utilizada amplamente na busca de minérios de sulfetos disseminados em subsuperfície e em menor extensão, às pesquisas de cunho ambiental focadas nos impactos cometidos contra os compartimentos do meio geológico, como a água subterrânea (Sharma, 2002).

A condução de corrente na maioria das rochas é essencialmente eletrolítica, isto é, realizada através do transporte de íons pela água presente nos espaços intersticiais. Entretanto, considerando que a corrente seja introduzida em um meio geológico que contenha minerais metálicos isolantes, a condução iônica é prejudicada ou totalmente nula. Caso o mineral metálico seja condutor, elétrons tendem a passar durante o fluxo e cátions ficam retidos pelo mineral, tornando a condução restritamente eletrônica devido

à concentração de um espécime, os elétrons do próprio metal, em apenas uma das faces, atraídos pela presença dos cátions em solução (Musset & Khan, 2000, Sharma, 2002).

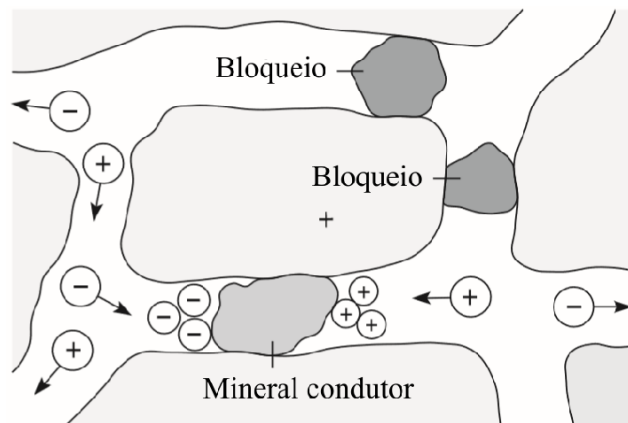
De acordo com estudo realizado por Kearey *et al.*, 2002, minerais como sulfetos e óxidos contribuem para o efeito de polarização eletrônica de forma mais acentuada quando o mineral está disseminado, pois a área da superfície disponível para a troca iônica-eletrônica é relativamente maior em comparação a corpos maciços. Em complemento, Musset & Khan, 2000 afirmam que o total de carga acumulada no terreno é proporcional a cargabilidade, desta forma, a concentração de minerais disseminados nas vizinhanças dos eletrodos corrobora para a instalação deste fenômeno.

Diante dos princípios apresentados, o fenômeno da polarização pode ocorrer no meio subterrâneo de duas maneiras:

### ***Polarização de eletrodo***

A polarização de eletrodo é essencialmente um fenômeno de superfície, na qual o efeito da polarização de eletrodo é possível devido à presença de elétrons livres nos minerais metálicos. A circulação da água subterrânea que ocorre por meio de pequenos espaços intersticiais conecta os poros das rochas ou dos solos, desta forma quando existe a indução de uma corrente elétrica, esta é conduzida por íons positivos e negativos presentes nas águas subterrâneas.

A polarização ocorre quando minerais condutores bloqueiam a passagem desses íons de um lado do canal para o outro (**Figura 13**). A acumulação de cargas de um dos lados do canal cria um desequilíbrio, o fenômeno de sobrevoltagem (overvoltage), que devido a maior saída de elétrons dos metais para os cátions em solução e a menor entrada destes elétrons dos ânions em solução para os metais, é capaz de induzir uma polarização mesmo depois do corte da corrente elétrica induzida devido à dispersão lenta das cargas através dos poros (Telford *et al.*, 1990; Mussett & Khan, 2009; Milson & Eriksen, 2011).



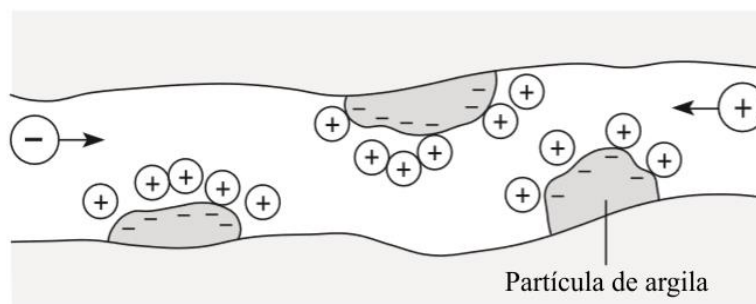
**Figura 13.** Fenômeno da polarização de eletrodo

Fonte: Adaptado de Mussett & Khan, 2009

### ***Polarização de membrana***

O segundo fenômeno de polarização é denominado polarização de membrana e não envolve a presença de minerais metálicos condutores. Este fenômeno ocorre pela troca de íons presentes na água subterrânea e argilominerais presentes na superfície dos poros. Quando a corrente elétrica é injetada no meio subsuperficial, os íons são movidos em direções opostas. Durante a indução, os argilominerais tendem a acumular cargas negativas que atraem os cátions presentes na água, esse acúmulo de cargas, diante da passagem de uma corrente elétrica externa, gera uma diferença de potencial passível de medição, caracterizando a polarização (**Figura 14**) (Telford *et al.*, 1990; Mussett & Khan, 2009).

Este fenômeno é chamado polarização de membrana, em referência à fina camada de cátions que é estabelecida na superfície externa dos argilominerais.



**Figura 14.** Polarização de membrana

Fonte: Adaptado de Mussett & Khan, 2009

A investigação geofísica do fenômeno da polarização induzida envolve o uso dos dispositivos de quatro eletrodos, assim como no método da eletrorresistividade.

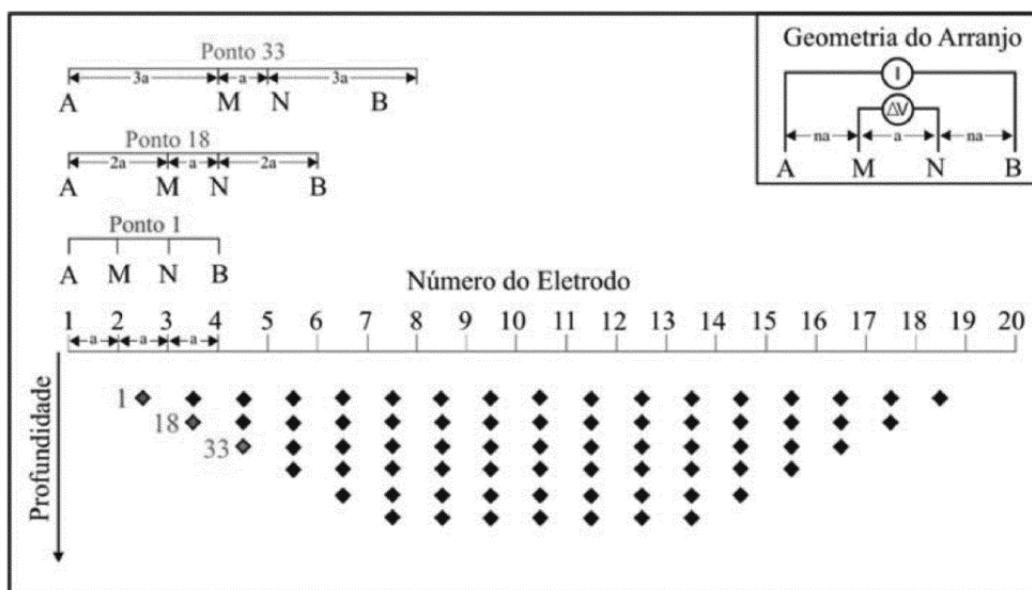
### 5.3 Técnica de aquisição de dados

Como os parâmetros de arranjos são constantes, a possível variação da profundidade dependerá apenas da penetração da corrente, de acordo à composição das diferentes camadas (Milson & Ericksen, 2011). O principal procedimento para levantamento de dados de resistividade/cargabilidade é imageamento elétrico (*electrical profiling*), utilizado neste trabalho.

A aquisição de dados por imageamento elétrico é caracterizada por uma série de medidas obtida através do movimento progressivo do arranjo de eletrodos a partir de um ponto definido a outro ao longo de um perfil (Robinson, 1988, Musset & Khan, 2000, Kearey *et al.*, 2002). Ao longo de linhas pré-definidas, o aumento de comprimento máximo do arranjo, utilizado na aquisição de dados, proporciona a realização de investigações a níveis de interesse mais profundos. Desta forma, o caminhamento elétrico visa à investigação horizontal (linhas pré-estabelecidas) em relação às profundidades medidas ao longo de perfis (níveis de interesse), com principal objetivo de definir as variações laterais do parâmetro elétrico escolhido em subsuperfície (Carvalho, 2014).

A apresentação deste produto ocorre sob a forma de seções de resistividade aparente (método da eletrorresistividade) ou de cargabilidade aparente (método da polarização induzida). A **Figura 15** apresenta uma estrutura esquemática de aquisição de dados a partir do arranjo de eletrodos Schlumberger em diversos níveis de interesse, assim como utilizado neste trabalho.

Os produtos expressos a partir do imageamento elétrico são denominados de *pseudo-seções* porque os níveis de investigação nelas indicados correspondem a profundidades teóricas, uma vez que sempre há uma variação de profundidade para cada medida - embora tenham sido empregados os mesmos parâmetros de arranjo – e, devido às particularidades de cada meio físico de subsuperfície é impossível prever com exatidão a profundidade de penetração de corrente atingida durante a medição.

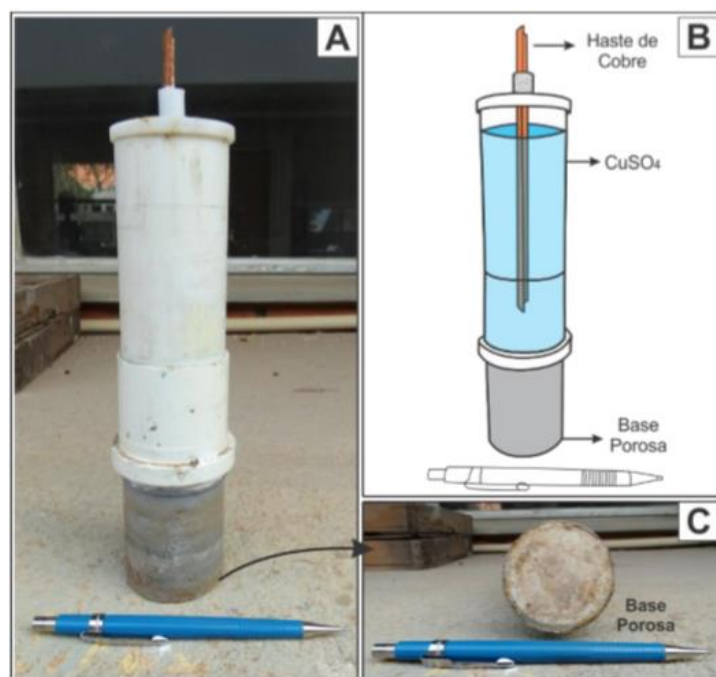


**Figura 15.** Aquisição tomográfica em arranjo Schlumberger (Adaptado de Borges, 2007).

Com a interpolação do conjunto de dados e pseudo-seções bidimensionais geradas, o imageamento da área de estudos em três dimensões se torna possível através de programas que utilizam indicadores e interpoladores matemáticos para a reprodução do imageamento elétrico.

Frente à semelhança dos procedimentos de aquisição de dados utilizados neste estudo, ambos são realizados concomitantemente. Deste modo, a técnica de campo “imageamento elétrico” tem como objetivo o favorecimento das investigações ambientais em grandes profundidades que, juntamente com o arranjo escolhido para aquisição de dados, proporciona correlacionar com maior precisão os dados de cargabilidade e de resistividade aparente (Ward, 1990).

Outro ponto importante a ser explorado é o conjunto de eletrodos confeccionados de cerâmica porosa que foram utilizados neste trabalho. Tais eletrodos, devido ao seu material de origem, confeccionados de cerâmica porosa, permitem com que a corrente seja transmitida diretamente dos cabos transmissores até o solo através de sua haste externa elaborada de cobre (**Figura 16**). Outra propriedade da cerâmica que garante qualidade na aquisição dos dados é que por não serem elaboradas por estruturas metálicas, é minimizado o risco de ruídos e interferências referentes à polarização deste material, fundamental para o método de IP, adquirido de forma concomitantemente com a resistividade.



**Figura 16.** Eletrodos cerâmicos não polarizáveis (A) preenchidos por solução supersaturada de sulfato de cobre (B) que percolam o solo graças à base porosa (C) (Côrtes, 2015).

#### 5.4 Aplicação dos métodos elétricos em estudos ambientais

A seguir são resumidos alguns trabalhos em estudos de contaminação de hidrocarbonetos, onde foram empregados estudos geofísicos no diagnóstico e monitoramento de solo e águas subterrâneas.

Em Benson *et al.*, 1997, são apresentados estudos realizados na cidade de Provo em Utah, Estados Unidos, utilizaram a eletrorresistividade e indução eletromagnética de baixa frequência para realizar levantamentos em locais de contaminação rasa por hidrocarbonetos. Em ambos os métodos geofísicos, a pluma de contaminação foi identificada por altos valores de resistividade e baixa condutividade. Portanto, os dados de resistividade e indução magnética foram combinados com sucesso, e com auxílio das análises químicas realizadas os poços de monitoramento instalados anteriormente, e colaboraram para delinear a pluma de contaminação produzida pela gasolina que vazara do tanque de armazenamento subterrâneo. Estes métodos mostram a promessa para a aplicação em locais de contaminação por hidrocarbonetos para identificação fontes contaminantes e plumas.

O trabalho de Moreira e Braga, 2009, aplica os métodos geofísicos eletrorresistividade e polarização induzida (IP) no monitoramento de uma área industrial contaminada por benzeno, tolueno, xileno, 1,2 dicloroetano e sais inorgânicos, em processo de atenuação natural, no município de Araras, Estado de São Paulo. Este estudo revelou alguns indicativos que as áreas adjacentes ao poço de injeção de resíduos estão em processo de retorno às características naturais do ambiente, como a elevada cargabilidade no intervalo de uma anomalia resistiva datada em 2004, pode indicar dissolução dos minerais do aquífero e neoformação mineral. A redução da resistividade de 2004 para 2007 indica a provável presença de minerais metálicos neoformados. Como conclusão, é possível estabelecer uma relação positiva entre estudos geofísicos em áreas impactadas por derivados de petróleo e sua comprovada descrição eficaz de plumas e anomalias, auxiliando estudos ambientais.

No estudo realizado por Zogala *et al.*, 2009, foi analisada uma área contaminada 15 anos antes do levantamento, por diesel. Este trabalho utilizou o método geoeletrico da resistividade. Diante da complexidade da resposta dos contaminantes, os autores atribuem que os valores de resistividade apresentaram boa correlação com as zonas de distribuição dos contaminantes. Foi possível estabelecer quatro padrões de resistividade: muito alto (mais de  $10.000\Omega.m$  - zonas compostas por areia seca contaminada por óleo); alto ( $3.000$  a  $10.000\Omega.m$  - zonas com areia pouco úmida e presença de contaminante); baixa ( $700$  a  $3000\Omega.m$  - zona com areia, sem contaminante); e muito baixa (menores que  $700\Omega.m$  - zona saturada).

Em Aranda *et al.*, 2012, foi utilizada a técnica de Tomografia Elétrica 2D (ERT) para detecção e identificação de plumas de contaminação de solo e das águas subterrâneas por compostos orgânicos derivados de petróleo, como gasolina e óleo diesel, encontrados em estações petrolíferas na Região de Murcia, Espanha. O produto desta pesquisa apresentou pseudo seções geoeletricas com várias regiões resistivas, com valores moderados, devido à influência do solo natural comprimido para fora da zona asfaltada, a muito elevadas, presença de áreas com vazamento de hidrocarbonetos. Este estudo demonstrou como a geofísica se tornou uma ferramenta útil para a localização de áreas com valores anômalos, o que poderia indicar a existência de hidrocarbonetos no subsolo devido ao vazamento do mesmo em estações petrolíferas.

Em Nwankwo & Emujakporue, 2012, são apresentados estudos desenvolvidos em Oshika, sudeste da Nigéria, na qual foi utilizado os métodos de Sondagem Elétrica Vertical (SEV) e Tomografia Elétrica 2D (ERT), pelo arranjo Schlumberger, para

estimar a extensão da contaminação e os efeitos adversos do derramamento de óleo sobre as condições do solo na área de estudos. Três zonas distintas foram isoladas neste estudo: as zonas de baixa resistividade ( $7 \Omega\text{m}$  a  $331 \Omega\text{m}$ ) são áreas caracterizadas por argila ou areias salobras com pouca ou nenhuma contaminação; as zonas de alta resistividade anômalas, com resistividade variam entre  $312,0 \Omega\text{m}$  e  $1715,0 \Omega\text{m}$  caracterizadas como áreas de derramamento de óleo e; as zonas de resistividade elevadas isoladas em profundidades superiores a  $32,8\text{m}$  implica que tanto o subsolo e águas subterrâneas podem ter sido contaminados. Estes métodos geofísicos mostraram a aplicação dos mesmos em locais de contaminação por hidrocarbonetos para ajudar a identificar a extensão da contaminação, além de ajudar nas atividades de remediações.

O trabalho realizado por Ayolabi *et al.*, 2012, com objetivo de isolar as camadas contaminadas e possivelmente inferir onde a água doce, não contaminada, poderia ser aproveitada para o uso dos moradores em torno Baruwa em Lagos, Nigéria, os autores aplicaram a sondagem elétrica vertical (SEV) e tomografia elétrica de resistividade (ERT) para delinear as camadas de hidrocarbonetos na área de estudo. O Potencial Espontâneo (SP) e a Polarização Induzida (IP) também foram adquiridos juntamente com os dados SEV para auxiliar na diferenciação de camadas geológicas. A interpretação da ERT mostra alta poluição dos solos subsuperficiais em torno da área do estudo. Isto foi ainda confirmado por SEV, que indicam poluição para a profundidade de  $30\text{m}$  acima. Ambos ERT e SEV também delinear horizonte de areia como a camada afetada pela contaminação. A resistividade da camada contaminada é acima  $943\Omega\text{m}$ . A interpretação de dados IP e SP foram usados para restringir os resultados de resistividade para a delimitação dos horizontes de areia contaminadas.

Em estudos realizados por Mondelli *et al.*, 2010 e Mondelli *et al.*, 2016, apresentaram dados de ensaios de piezocone de resistividade (RCPTU -teste de penetração de cone de resistividade com medição da pressão porosa), com sonda Membrane Interface Probe (MIP) foram utilizados para detectar contaminação de um aterro de resíduos sólidos urbanos localizado no município de Bauru, no estado de São Paulo. Foram realizadas várias campanhas de teste de piezocone na área de estudo, entre 2001 e 2002, em diferentes épocas climáticas. Na primeira campanha (CPTU-1 a CPTU-4) foi utilizado um piezocone padrão, que mede a resistência da ponta do cone, a relação de fricção da bucha e a pressão dos poros. CPTU-1 e CPTU-2 foram conduzidas nas partes mais leste e sul do aterro, respectivamente, para obter uma referência de solo

não impactado. Foi utilizado piezocone de resistividade nas outras campanhas (RCPTU 1 a RCPTU 16).

Em geral, os testes de piezocone e a amostragem associada provaram ser um recurso interessante para a investigação de sítios geoambientais, permitindo a coleta de amostras de solo e águas subterrâneas em profundidades bem definidas e proporcionando perfis contínuos de resistência do solo. No entanto, embora este teste seja altamente repetitivo, a técnica apresentou algumas limitações para os solos tropicais, uma vez que o nível da água subterrânea é por vezes mais profundo do que a camada impenetrável para o cone. Apesar da variabilidade dos materiais ocorridos no local, os testes de piezocone permitiram a identificação das camadas mais suscetíveis à contaminação deste aterro, o que foi confirmado pelas análises químicas das amostras de água subterrânea coletadas dos poços de monitoramento.

Essas plumas obtidas por meio da geofísica de superfície orientaram o posicionamento dos poços, assim como a necessidade da continuidade do monitoramento do aquífero ao longo dos anos de operação do aterro.

## 6 AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DOS DADOS

### 6.1 Planejamento e aquisição

Este capítulo tem como objetivo descrever as técnicas e procedimentos de campo utilizados na aquisição dos dados na região próxima ao acidente, quilômetro 285 da rede ferroviária de concessão das Ferrovias Bandeirantes S.A. – Ferrobán. Conforme disponibilidade de locação na área e de acordo com as informações obtidas através de dados geoquímicos, as linhas de aquisição foram definidas para realização do levantamento geofísico.

Para a aquisição dos dados geofísicos de resistividade e cargabilidade, o conjunto de equipamentos utilizado foi composto pelo resistivímetro Terrameter LS e cabos de transmissão de corrente, ambos desenvolvidos pela ABEM, além de conjunto de eletrodos confeccionados de cerâmica porosa.

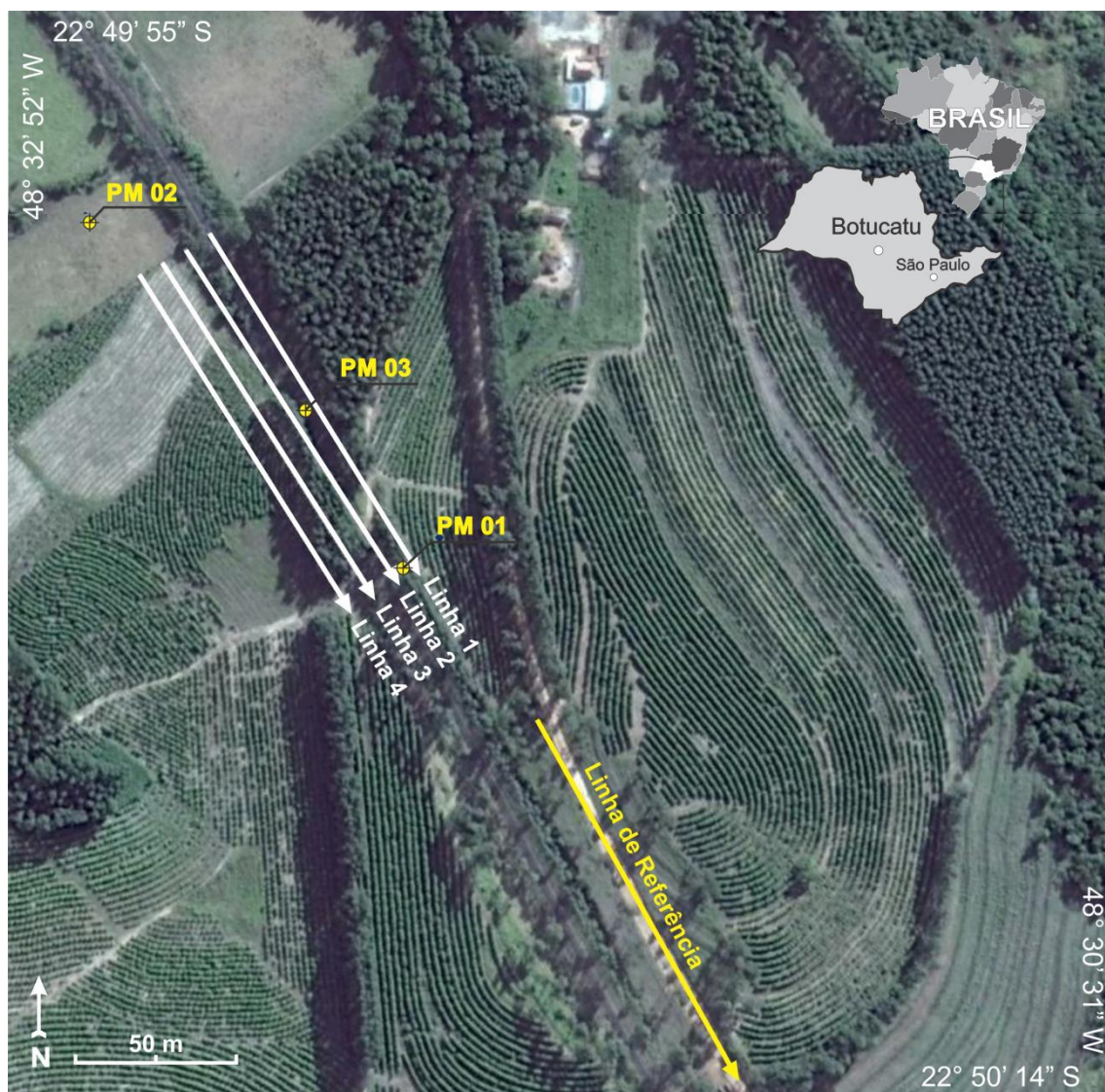
As linhas de aquisição de dados foram locadas na região mais afetada pelo acidente, onde parte da carga vazada contida nos vagões ficou acumulada no solo, sem estimativa de quantidade de combustível vazada que infiltrou de fato no solo. Na área diretamente impactada, está locado um cafezal, que no período do acidente, teve grande parte removida simultaneamente com cerca de 1000 kg de solo superficialmente contaminado, assim como o resíduo constituído por água, óleo e gasolina retirados da bacia de contenção.

Desta forma, o conjunto de linhas de aquisição de dados geofísicos é composta por 5 linhas de tomografia elétrica contendo 220 metros de comprimento cada, 44 eletrodos espaçados entre si a cada 5m. O espaçamento entre as mesmas equivale a 15 metros, com ressalva para Linha 1, que foi posicionada a 2 metros de distância da linha férrea e 17 metros em relação a próxima linha de aquisição (**Figura 17**).

Todas as linhas estão posicionadas a 33 metros da drenagem mais próxima ao acidente, posicionada a jusante da área do acidente, na região de São Manuel, e a 14 metros da estrada de terra que cruza a área impactada em direção a Botucatu.

De forma a garantir a identificação das características naturais do meio para comparações com a área impactada e fomentação das discussões de resultados posteriores, a linha de referência foi locada a montante da região do acidente, devido a necessidade da preservação das suas características e clareza dos dados.

O espaçamento de 5 m entre os eletrodos pode ser justificado pela necessidade de maior detalhamento em níveis mais profundos do solo, de forma a aumentar a densidade de pontos por unidade de área, devido ao possível avançado estado de decomposição dos poluentes de grande mobilidade em subsuperfície das frações mais leves dos contaminantes analisados em uma matriz com característica arenosa, como a encontrada no local, o que proporciona maior deslocamento e alcance de maiores profundidades.



**Figura 17.** Disposição das linhas em campo (Adaptado de Google Earth, 2016).

Desta forma, a cada 5 metros de distância, foram escavadas pequenas cavidades no solo ao longo da linha para a locação dos eletrodos. Todas as cavidades foram umedecidas com água de modo a diminuir a resistência do contato, e o interior do

eletrodo foi preenchido com solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ). Com a finalidade de conectar os eletrodos ao sistema, os cabos de corrente do equipamento foram conectados às hastes de cobre localizadas na parte superior de cada eletrodo (**Figura 18**).



**Figura 18.** Instalação dos equipamentos em campo. A) Preenchimento do eletrodo com solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ); B) Cabos de corrente conectados aos eletrodos

Por meio da técnica de tomografia elétrica em arranjo Schlumberger, a aquisição de dados contou com tempo de envio de corrente de 1s, com variação de 50mA a 100mA, entre mínima e máxima corrente, início de janela de leitura de 0,4s após o corte de corrente. Como o resistivímetro permite aquisição automática e armazenamento em sua própria memória, os dados foram extraídos posteriormente em formato de modelos via USB. Com o objetivo de obtenção de seções geoeletricas bidimensionais e modelos tridimensionais para resistividade ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) e cargabilidade (mV/V), os dados extraídos foram tratados e processados.

## 6.2 Processamento dos dados

Os produtos obtidos a partir do imageamento elétrico denominados *pseudo*-seções possuem uma distribuição de resistividade elétrica ou cargabilidade teórica, não refletindo as verdadeiras características, posições e geometrias das estruturas subsuperficiais do meio investigado (Fachin, 2007, Gandolfo, 2007). Visto isto, é necessário o emprego de técnicas matemáticas e processo de inversão dos dados

mensurados para buscar um modelo provável de distribuição real dos valores em subsuperfície que garantem informação com maior qualidade.

Os modelos de inversão correspondem à representação por meio de imageamento elétrico dos valores quantitativos de resistividade e cargabilidade modeladas da subsuperfície investigada.

O processo de inversão consiste basicamente na determinação de parâmetros matemáticos, definidos a partir de algoritmos de otimização, que realizam uma sequência de ajustes dos valores observados à determinada função. Desta forma, os ajustes são realizados a partir de algoritmos que utilizam as informações de espaçamento entre os eletrodos e o tipo de arranjo escolhido para a aquisição.

Os dados geofísicos adquiridos via imageamento elétrico foram processados e modelados no programa Res2dinv versão 3.53 (Geotomo Software), e são apresentados sob a forma de modelo de inversão em seções com distância e profundidade, com intervalo de interpolação, com valores convertidos em cores e escala gráfica em razão logarítmica.

O manual do programa, Res2dinv versão 3.53, afirma que as eventuais distorções nas pseudo-seções inerentes aos arranjos de eletrodos são, teoricamente, eliminadas por este procedimento (Geotomo, 2004).

Desta forma, o Res2dinv é um programa capaz de processar automaticamente os dados proporcionando modelos bidimensionais de resistividade e cargabilidade adequados, de forma que a disposição espacial e o tamanho dos blocos são definidos utilizando a distribuição dos pontos das pseudo-seções como referência (Geotomo, 2004). O algoritmo utilizado para rotina de inversão neste trabalho é o de mínimo-quadrados com vínculo de suavidade (*Smoothness constrained least square method*), que adequa e suaviza valores extremos a partir de blocos estabelecidos de acordo com a distribuição dos pontos na pseudo-seção (Loke & Barker, 1996).

Para um ajuste fino e de qualidade, o software ajusta o parâmetro de interesse em blocos retangulares e aperfeiçoa o método pela redução da diferença entre a medição aparente (medida de campo) até que o número de iterações seja suficiente para que os objetivos do projeto ou o erro máximo desejado (qualidade do ajuste expresso pelo RMS – *Root Mean Squared*) sejam alcançados (Bania & Cwiklik, 2013; Wisén *et al.*, 2005; Loke & Baker, 1996).

O desvio padrão (RMS – *Root Mean Squared*) representa a porcentagem da média das diferenças entre cada valor do modelo e seu respectivo valor observado, de

forma que as diferenças encontradas entre os valores dos medidos e os dados calculados são elevadas ao quadrado e somadas; a soma é, então, dividida pelo número de dados, para obtenção da média cuja raiz quadrada fornece um valor característico de erro (Loke, 2002). As iterações são realizadas até que o desvio RMS da última iteração seja semelhante ao desvio do modelo resultante da iteração anterior.

Após o processamento de dados com objetivo de obtenção de modelos de inversão 2D, cada arquivo modelado e gerado no Res2Dinv é integrado em uma tabela, colocados na sequência. Moreira *et al.*, 2016, afirma que o produto numérico de inversão bidimensional dos dados de cada seção reunido em planilha única é composto pela a posição das leituras ao longo das linhas (variável “x”), espaçamento entre linhas (variável “y”), profundidade modelada pela inversão (variável “z”) e o valor da propriedade física estudada (variável “R”).

Desta forma, os arquivos de planilhas estarão finalizados e podem ser carregados na plataforma Oasis Montaj (Geosoft) para geração dos modelos de visualização 3D, utilizando uma rotina de etapa básicas adotadas em pesquisa mineral. A interpolação dos dados consiste no plano amostral, constituído e condicionado ao espaçamento entre os eletrodos e quantidade de valores de resistividade/cargabilidade aparente amostrados, frequentemente definido a partir de critérios estatísticos, neste trabalho por meio do método da krigagem, seguida da aplicação do método estatístico de mínima curvatura para suavização dos valores centrais em relação às extremidades. Diante disto, cada ponto do modelo 3D final é transformado num bloco, com dimensões condicionadas a critérios estatísticos e de malha amostral, de forma que os blocos formados são seccionados em níveis definidos para a geração dos mapas de profundidade.

Foram selecionadas faixas de valores específicas de resistividade ( $8 \Omega.m$  e  $300 \Omega.m$ ) e cargabilidade ( $70 \text{ mV/V}$ ) para o modelamento sob a forma de superfícies tridimensionais, em uma tentativa de avaliar as formas das zonas de baixa resistividade, alta resistividade a alta cargabilidade, respectivamente.

Este procedimento é descrito em diversos trabalhos de uso combinado dos métodos da Eletrorresistividade e da Polarização Induzida (Moreira *et al.* 2012; Moreira *et al.* 2016; Moreira *et al.* 2016; Côrtes *et al.* 2016; Camarero & Moreira, 2017).

Os trabalhos de Aizebeokhai *et al.*, 2011; Moreira *et al.*, 2012 afirma que os modelos geofísicos de visualização 3D derivados de seções 2D proporcionam uma compreensão bastante ampla da complexidade de estruturas geológicas modelamento de litotipos e componentes em geral do substrato geológico.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados provenientes do tratamento dos dados adquiridos em campo na forma de modelos de inversão bidimensionais (2D) e em modelos tridimensionais de resistividade e cargabilidade apenas provenientes dos perfis estudados.

Quanto à escala de cores, valores altos do parâmetro analisado correspondem a cores com paleta de tendência mais quente, enquanto cores mais frias estão diretamente relacionadas com valores mais baixos.

A discussão dos resultados tem como objetivo correlacionar os dados obtidos, tratados e apresentados em seções geoeletricas com o referencial bibliográfico e o histórico de dados geoquímicos adquiridos da região do acidente ferroviário para investigação, análise ambiental da contaminação residente no local e compreensão da eficiência do processo de remediação instaurado na área.

### 7.1 Resistividade

Os modelos de inversão 2D (**Figura 19**) foram denominados de acordo com a numeração das linhas de aquisição dos dados, mais a Linha de Referência, e apresentam valores que, pela conformação dos resultados, a mesma escala logarítmica pôde ser aplicada a todas as seções, sem prejuízo a nenhum de dados, e cobre uma variação da resistividade de 15 a 6000  $\Omega$ .m.

Ao observar as seções geoeletricas, é possível enaltecer a ausência de uma zona resistiva contínua nas linhas de aquisição de dados, “Linhas 1 a 4”.

De acordo com Braga *et al.* 2008, a caracterização geoeletrica de áreas contaminadas por derivados de petróleo sugere anomalias tanto de elevada resistividade como de baixa resistividade. Em complementação, Moreira *et al.*, 2006 afirma que esta aparente incongruência pode ser esclarecida por meio da correlação do tempo de residência dos contaminantes no solo e o tempo de exposição a processos de degradação.

Devido ao avançado estado de decomposição dos poluentes, os dados de resistividade não possibilitam caracterização expressiva da instalação da zona de reações de biodegradação do contaminante, onde seria possível observar as modificações das propriedades elétricas ocorrentes, devido à formação de ácidos

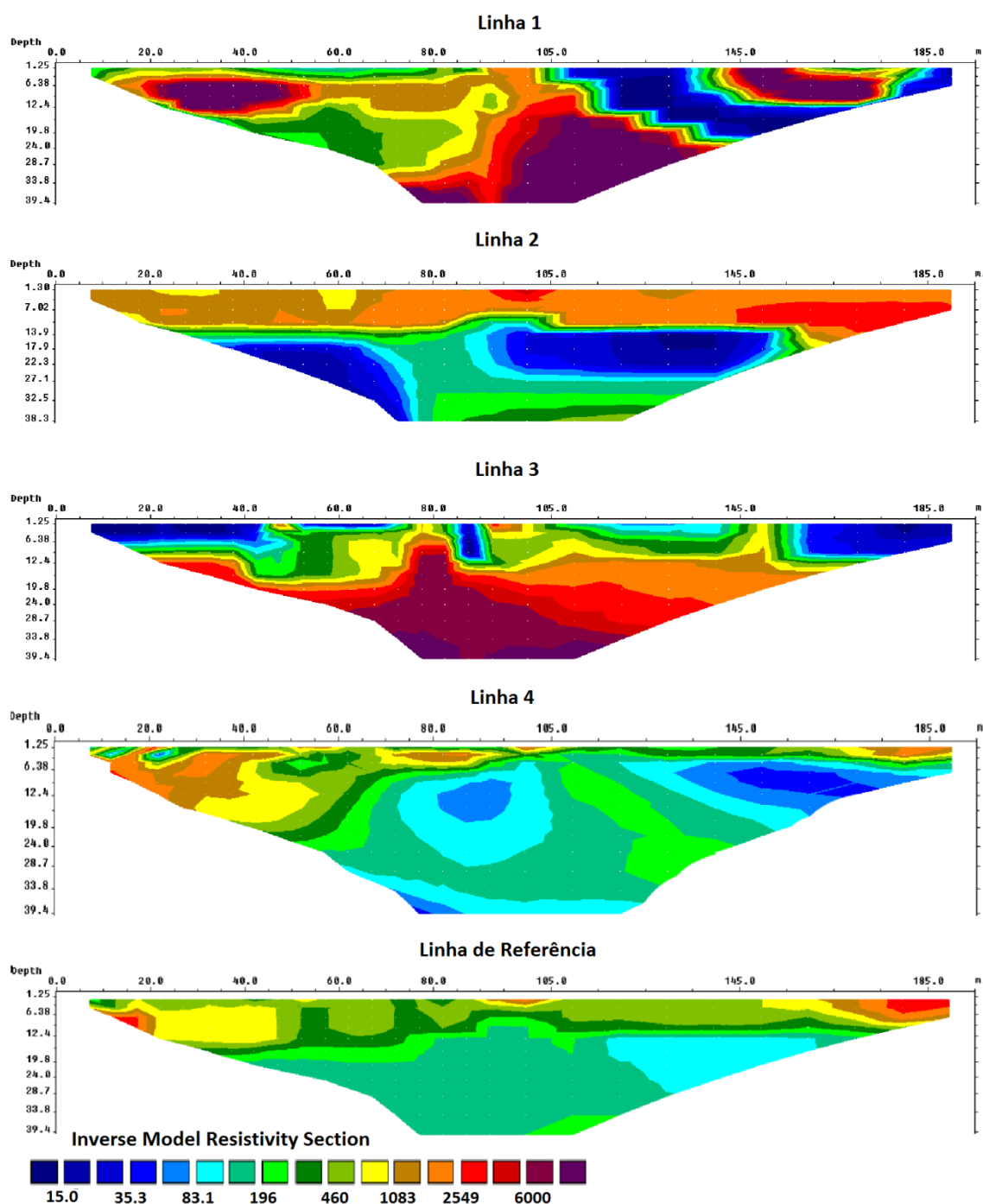
carbônicos e orgânicos durante o consumo dos hidrocarbonetos, proporcionando a região maior quantidade de sólidos e íons dissolvidos, o que aumenta diretamente a condutividade elétrica no centro de massa, onde seria instalada a zona de oxirredução de biodegradação, e logo abaixo dela.

Nos estudos de Benson *et al.*, 1997, Zogala *et al.*, 2009; Aranda *et al.*, 2012; Nwankwo & Emujakporue, 2012 e Ayolabi *et al.*, 2012, abordados na revisão bibliográfica realizada no subcapítulo 5.4 deste trabalho, é possível observar como as modificações desta propriedade física estão condicionadas a presença de contaminantes derivados de petróleo, pois a degradação destes derivados por metabolismo microbial produz uma variedade de subprodutos reativos – muitos dos quais interagem diretamente com solutos inorgânicos dissolvidos e minerais presentes, condições que alteram a resposta da resistividade do meio (Moreira & Braga, 2009). Desta forma, é possível relacionar altos valores atribuídos a resistividade elétrica, a presença de hidrocarbonetos vazados em subsuperfície.

Regiões que apresentam atenuação natural das massas de contaminantes costumam apresentar zonas de alta condutividade devido à maturação do efeito da biodegradação no meio. A presença de zonas de baixas e médias resistividades representa também a alta dispersão dos hidrocarbonetos em fase dissolvida, com a alta degradação de hidrocarbonetos em fase residual, aderidos nos grãos de solo.

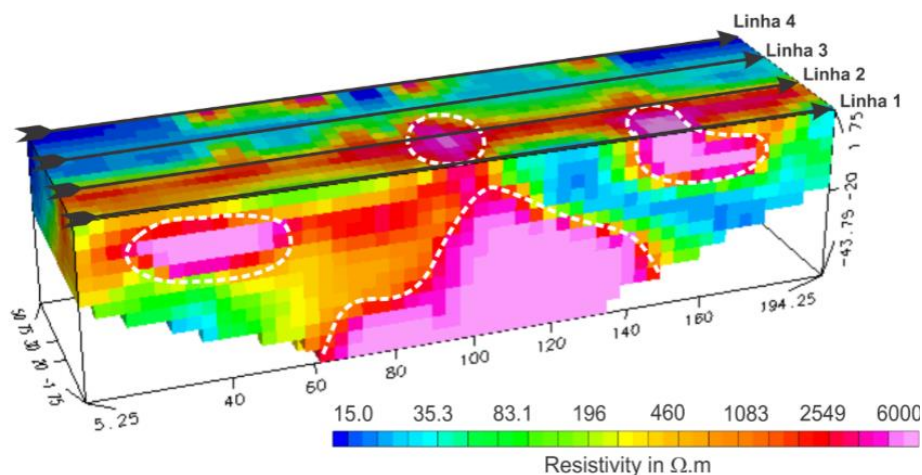
Desta forma, as anomalias de alta resistividade detectadas nas linhas 1 e 3 correspondem diretamente a zonas de metanogênese, caracterizada pela intensa taxa de degradação de hidrocarbonetos em fase residual disponível na área, na qual os compostos destes intervalos apresentam composição mais preservada. De acordo com Winegardner, 1996, a produção de metano é favorecida em ambientes anóxicos, contendo baixas concentrações de outros aceptores de elétrons, que podem persistir por longos períodos em subsuperfície. Devido à pequena quantidade de energia livre produzida neste processo, a termodinâmica não torna este processo favorável, porém procederá no ambiente anaeróbico (Wiedemeier, 1999).

A seção “Linha de Referência” revela atributos naturais referentes à ocorrência da Formação Vale do Rio do Peixe no local, caracterizada pelo predomínio de sedimentos de baixa resistividade como as lentes de siltitos arenosos encontradas nos perfis dos poços de monitoramentos instalados no local do acidente.



**Figura 19.** Modelos de inversão de resistividade.

O modelo de visualização 3D de resistividade realizado por meio da interpolação das seções 2D, possibilitou além da criação de um único bloco (**Figura 20**), mas também, a produção de modelos de visualização em diversos níveis de profundidade, chamados *slices* (**Figura 21**). A escala de cores foi mantida igual à apresentada nos modelos em 2D para fins de comparação e complementação da análise de resultados.



**Figura 20.** Modelo de blocos 3D com destaque às zonas altamente resistivas.

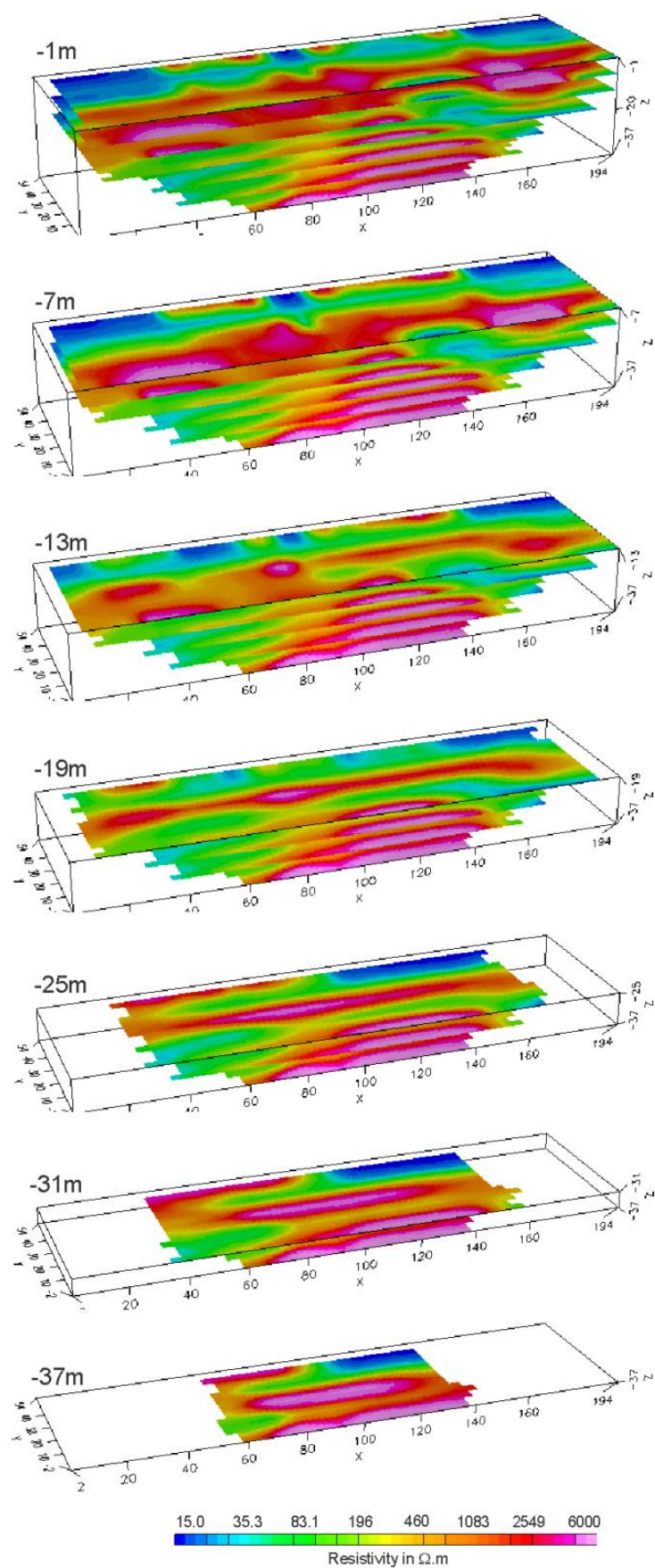
Como já observado em modelagem bidimensional, há possibilidade de caracterização de uma zona de biodegradação dos contaminantes mais madura e em fase final, decorrente consumo avançado dos compostos orgânicos.

Edwards & Grbic-Galic, 1994 afirmam que longos períodos de adaptação podem ser requeridos para que sejam detectados indícios de biodegradação em fase de metanogênese, uma vez que é pequena a energia livre produzida neste processo e a termodinâmica não o torna favorável, fator caracterizado como uma das desvantagens deste processo. Porém, a quantidade e a heterogeneidade na distribuição dos microorganismos presentes no meio contaminado são fatores que podem controlar o período de adaptação.

Outro fator que pode contribuir para instabilidade da instalação de zonas redutoras que atuariam diretamente na degradação dos hidrocarbonetos é a presença de etanol na composição dos contaminantes vazados no meio. De acordo com estudos de Corseuil e Alvarez, 1996 e Corseuil *et al.* 1998, é conhecida a preferência de degradação de compostos hydrogenados em relação aos compostos hidrocarbônicos, consumindo desta forma, o oxigênio que seria utilizado na degradação aeróbica destes compostos.

Assim como na **Figura 20**, os modelos apresentados em profundidade na **Figura 21** manifestaram valores demasiadamente altos em profundidade condizentes às questões de contaminação estudada no local, datada a mais de 11 anos. Desta forma, não é possível descartar a presença dos poluentes na área de estudos, apesar de seu estado avançado de consumo, mesmo que em forma residual, associada aos grãos de solos presentes na matriz.

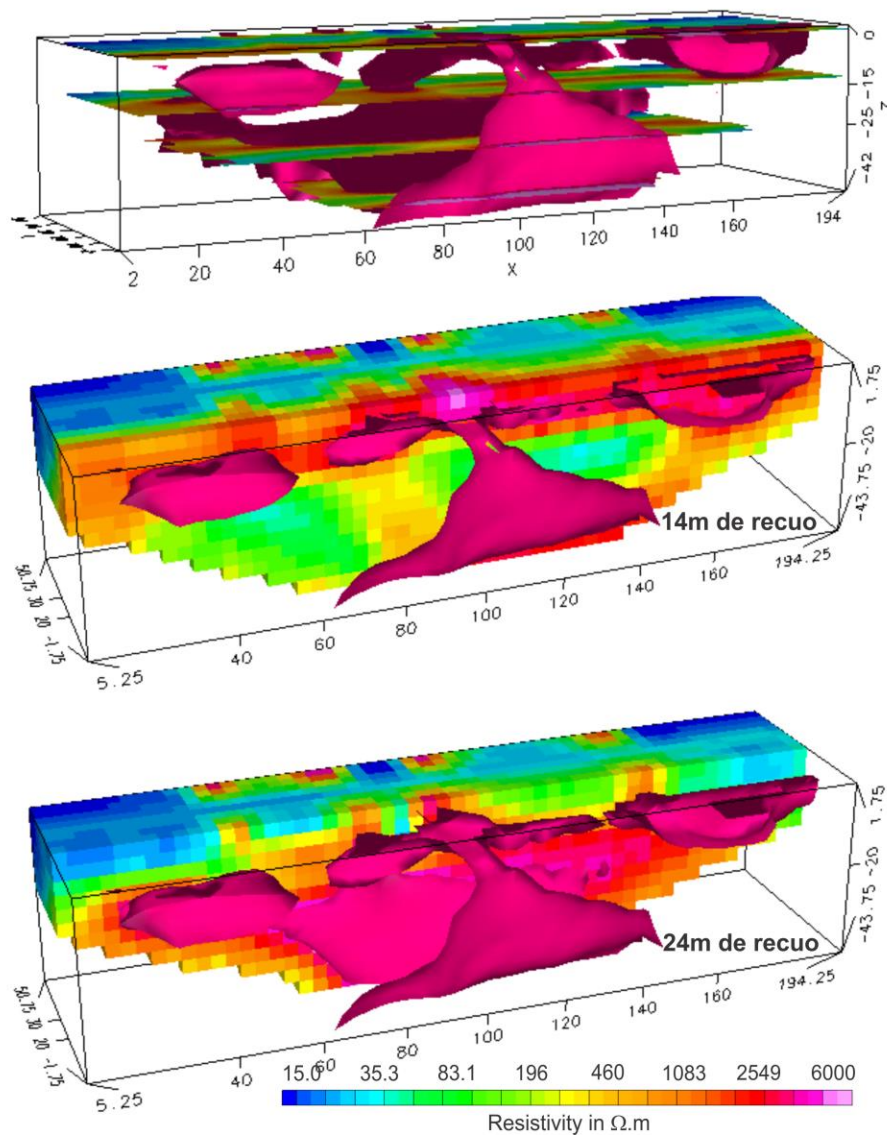
## Resistividade



**Figura 21.** Modelos em profundidade para os parâmetros de resistividade (*slices*)

A **Figura 22** apresenta a percepção tridimensional da fase de degradação atuante na área de estudos e representada pela propriedade física resistividade elétrica em isosuperfícies de  $6000 \Omega.m$ .

De acordo com as isosuperfícies, que permitem uma avaliação volumétrica e tridimensional da área impactada, é possível caracterizar a área em estágio final de atenuação natural devido à grande parte do volume de solo impactado estar em fase final de degradação.



**Figura 22.** Isosuperfícies de resistividade ( $6000 \Omega.m$ ).

## 7.2 Cargabilidade

Os dados de cargabilidade foram adquiridos em campo e processados em conjunto com os dados de resistividade, de forma a manter as características da escala de cores, porém como valores distintos, que variam de 0,5 mV/V a 10,1 mV/V.

Diferentemente do apresentado nos resultados de resistividade, a cargabilidade demonstrou análises compatíveis com a instalação da zona de atenuação natural dos compostos derivados de petróleo, e serão apresentadas a seguir.

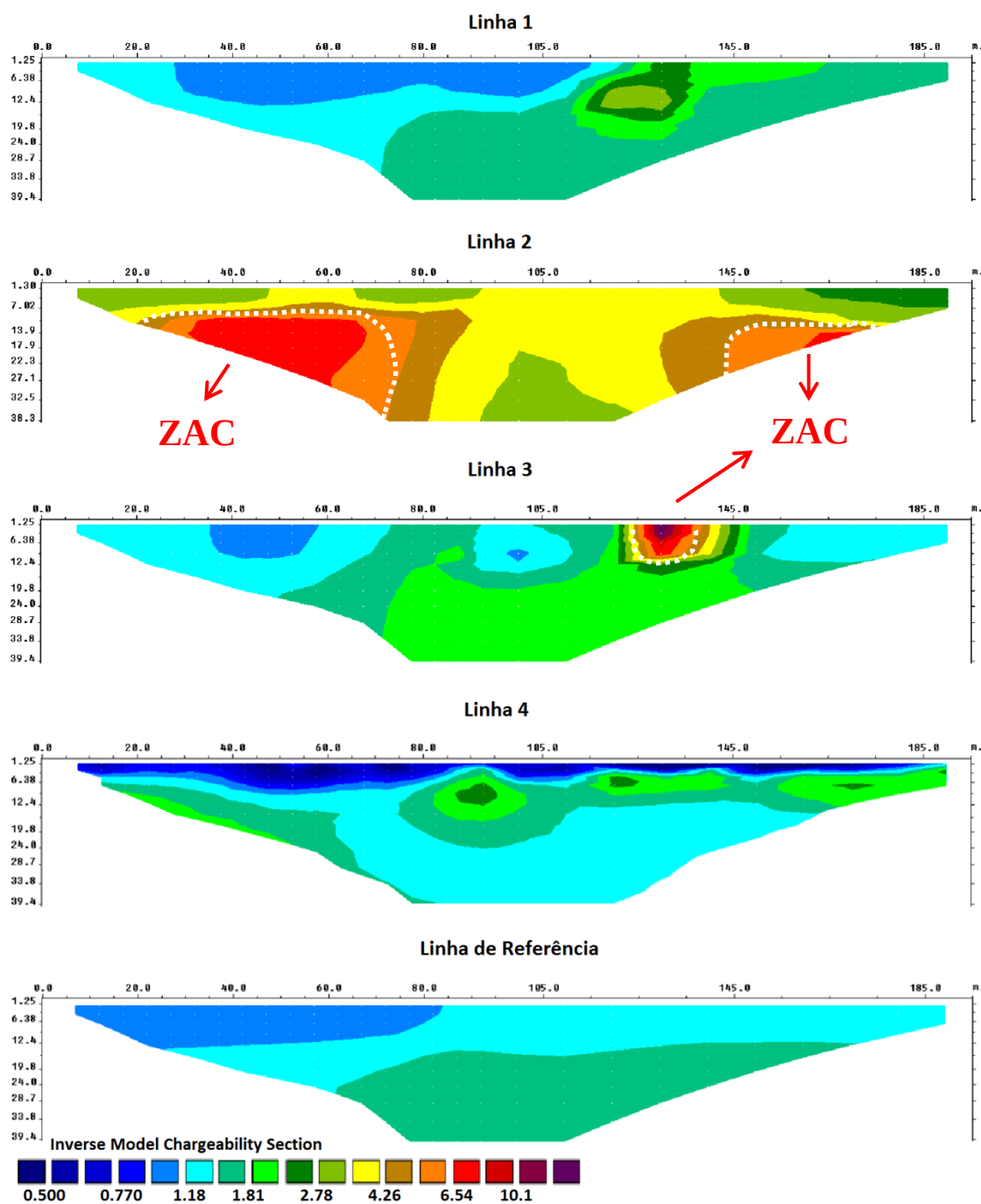
As seções geoeletricas 2D de cargabilidade assim como a resistividade, são conformadas de 5 linhas, sendo 4 de dados de aquisição da área do acidente e uma de referência.

Nas seções bidimensionais geradas, é possível observar a ocorrência de três zonas de alta cargabilidade, que apresentam correspondência direta com a mineralização de sulfeto por redução de sulfato, fase seguinte após a concentração de o oxigênio dissolvido, o nitrato e o ferro (III) disponíveis terem diminuído no meio. O aparecimento de sulfeto em decorrência a redução de sulfato são indicadores da degradação anaeróbica dos componentes de hidrocarbonetos está ativa e em fase de maturação devido ao tempo, fator fundamental em vazamentos de derivados de hidrocarbonetos.

O trabalho de Ntarlagiannis *et al.* 2005, propõe que em estágios iniciais desta biomineralização, a quantidade de precipitados de sulfetos dispersos é grande, assim como a fixação das células microbianas nos grãos de solo, características que podem aumentar a polarizabilidade efetiva das interfaces mineral-fluido, como resultado do aumento de área superficial e/ou densidade de carga. À medida que tais biomineirais vão se compactando na fonte de nutrientes e preenchem os espaços dos poços, a cargabilidade tende a diminuir e passa a promover a condução eletrônica do meio.

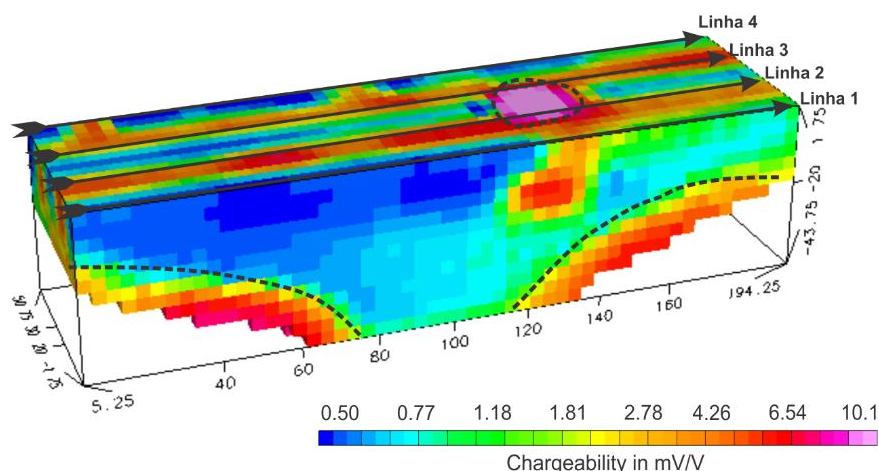
Na linha 3, é possível observar altos níveis de sulfeto mineralizado em subsuperfície, o que alinha com os resultados analíticos observados no ano de 2007, na qual é possível identificar a grande concentração de compostos BTEX em regiões superiores do perfil devido ao acúmulo do de produto vazado, abrangendo uma área em torno de 50m<sup>2</sup> e baixa profundidade, não superior a 2 m.

A seguir, as seções geoeletricas bidimensionais são apresentadas (**Figura 23**) sendo assim destacadas suas zonas de alta cargabilidade, localizadas principalmente nas linhas de aquisição 2 e 3.



**Figura 23.** Modelos de inversão de cargabilidade ao longo de aquisição locadas na área do acidente com destaque às zonas de alta cargabilidade (ZAC).

O modelo de visualização 3D de cargabilidade realça as zonas de alta cargabilidade. Desta forma, será apresentado o bloco do conjunto das seções tridimensionais modeladas a partir das linhas de aquisição em campo (**Figura 24**), a visualização em diversos níveis de profundidade “slices” (**Figura 25**).



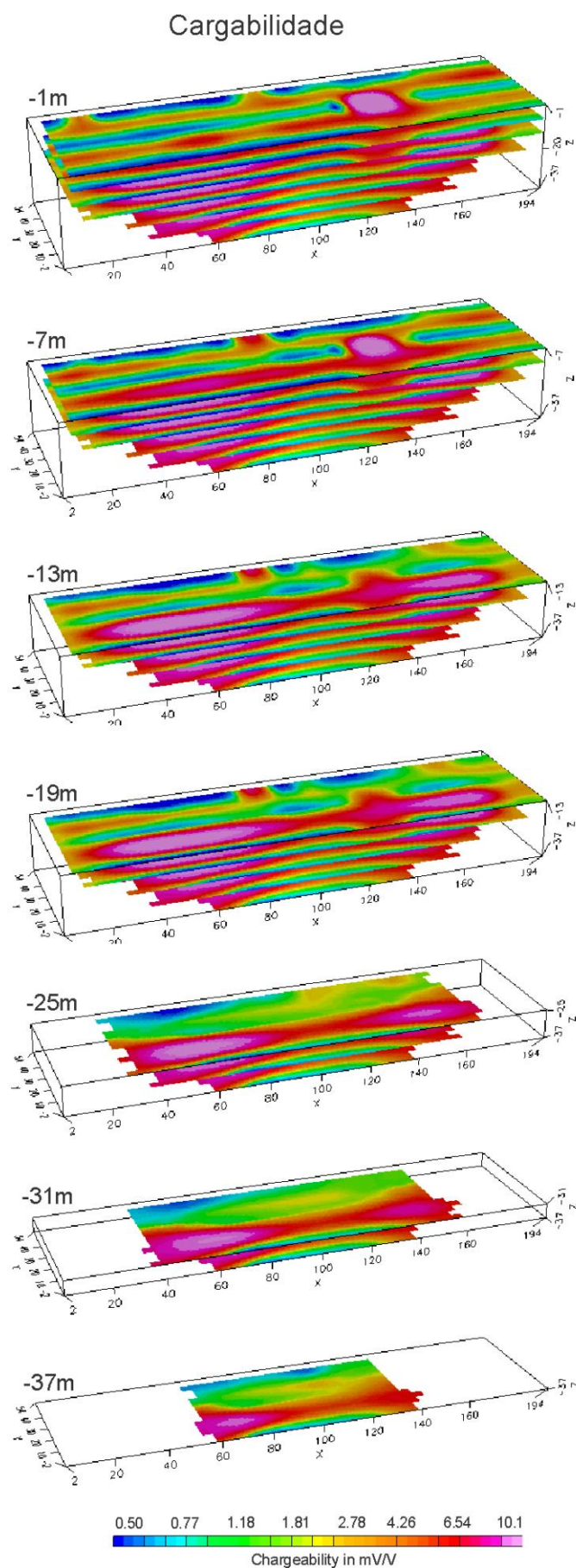
**Figura 24.** Visualização da modelagem em 3D da cargabilidade em um único bloco com destaque às zonas de alta cargabilidade (ZAC).

Mesmo após 11 anos do acidente ocorrido na área, ainda há a existência de hidrocarboneto, mesmo que de forma residual, em fase livre no aquífero. Tal ponderação pode ser observada nos modelos bidimensionais e tridimensionais de cargabilidade, na qual é possível notar que maior parte da zona de biodegradação está locada na zona saturada, abaixo do nível d'água local, aproximadamente 10,5 metros. Como a degradação é condicionada a parâmetros físico-químicos, o fluxo de água subterrânea promove a renovação de receptores de elétrons, e assim, colabora para a instalação da zona de atenuação natural dos poluentes.

Cargabilidade em profundidade pode ser outra forma de analisar o avanço do consumo deste hidrocarboneto em fase residual e como ele se comporta em seções interpoladas horizontalmente. Com a mesma análise, a mineralização de Sulfeto pode ser observada em uma região de formato cônico (verticalmente), localizada no início da aquisição, e como as principais regiões se relacionam em mesmo nível topográfico.

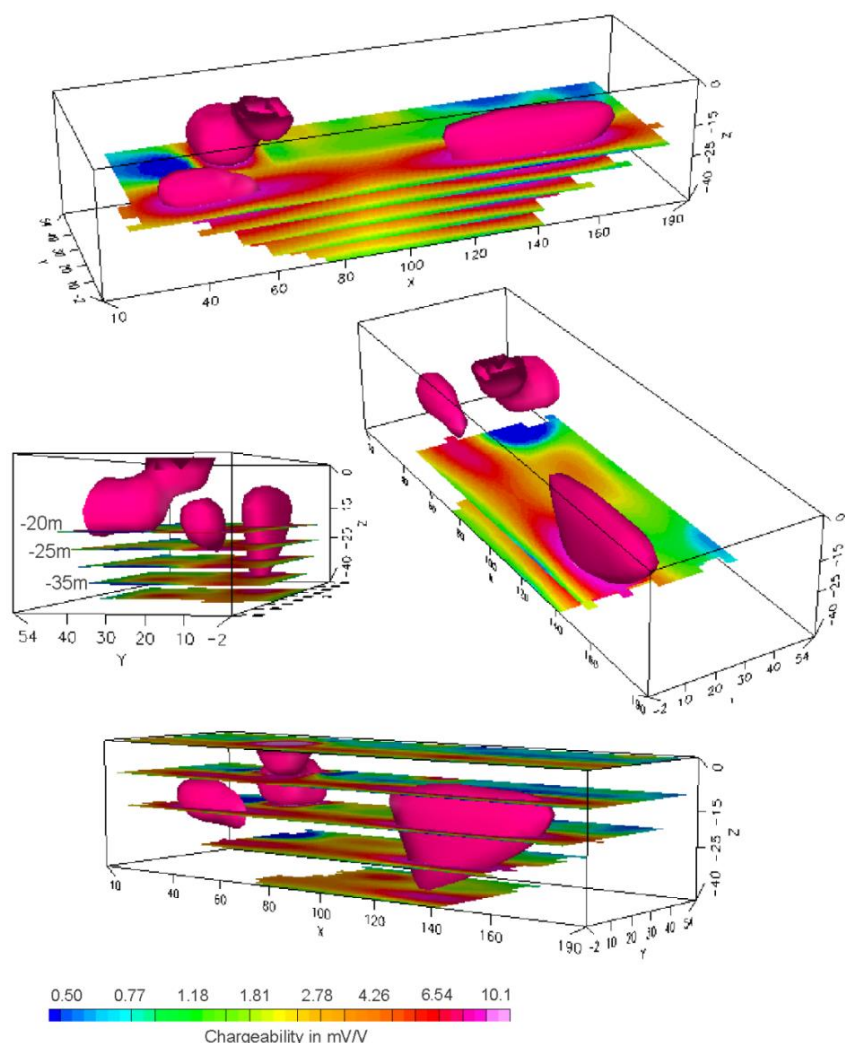
Anomalias associadas à alta cargabilidade em ambientes contaminados a mais de 11 anos podem estar relacionadas a ocorrência de minerais metálicos neoformados, por conta da alteração físico-química do meio. A presença  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{S}^{-2}$  em áreas contaminadas possibilita a formação de minerais metálicos como sulfetos, óxidos e hidróxido no âmbito dos processos de biodegração (Lovley, 1999).

Diante disto e da teoria do método utilizado, é conhecido efeito de polarização induzida mediante a presença de minerais metálicos, no qual favorecem a polarização eletrônica, caracterizado pelos altos valores encontrados nas seções produzidas.



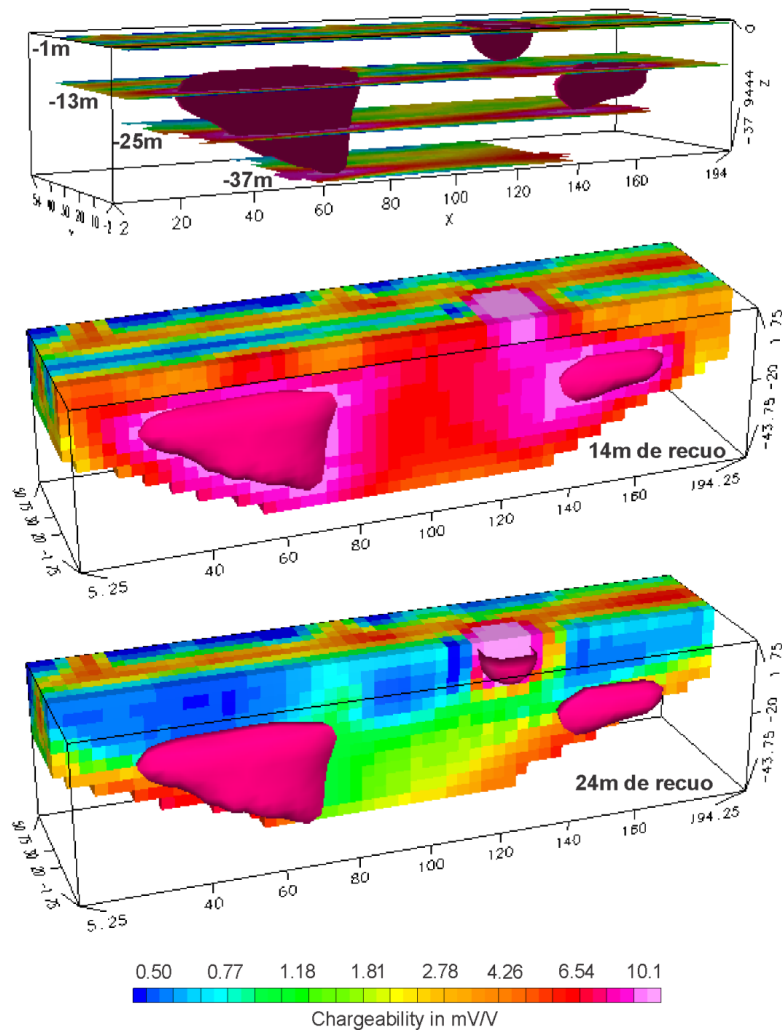
**Figura 25.** Modelos em profundidade para os parâmetros de cargabilidade (*slices*)

A percepção tridimensional de alvos potencialmente contaminados é uma vantagem na compreensão no diagnóstico atual na área de estudos. Desta forma, foram modelados isosuperfícies tridimensional de cargabilidade, 6mV/V (**Figura 26**) e 7mV/V (**Figura 27**), que caracterizam a zona de maior atuação da biodegradação e atenuação natural instalada na área. Com isto, é possível estimar o volume de solo contaminado em subsuperfície, e assim, direcionar procedimentos de amostragem direta e eventuais procedimentos de remediação.



**Figura 26.** Isosuperfícies de cargabilidade (6mV/V)

Após a elaboração da investigação ambiental proporcionada pelos métodos geofísicos, foi possível detectar a abrangência da contaminação residual dos contaminantes e a partir destes dados, a identificação de riscos toxicológicos e futuros métodos de remediação serão definidos como parte das atividades realizadas no gerenciamento de áreas contaminadas.



**Figura 27.** Isosuperfícies de cargabilidade (7mV/V)

Tendo em vista a contaminação do solo, as concentrações dos compostos orgânicos voláteis contidos na gasolina e no óleo diesel obtidas nos laudos analíticos não extrapolaram os valores de intervenção propostos pela CETESB. Para água subterrânea o mesmo pode ser atribuído.

O incêndio, que contribuiu para o consumo do poluente passível de percolação vertical no solo, atuou de forma pontual, com intensidade moderada e rápido controle, sem causar danos ambientais ao solo e água. As concentrações de compostos BTEX nas amostras de água subterrâneas apresentaram valores bem inferiores aos Valores de Orientação de Intervenção da CETESB e ainda demonstraram decaimento nos períodos das análises laboratoriais (2005 a 2007). Os dados geofísicos apontam a presença, de forma residual, dos contaminantes em subsuperfície, porém em grande profundidade,

além de propor que o processo de atenuação natural foi bem-sucedido e está em estágio final.

A identificação dos parâmetros geoquímicos e surgimento de alguns subprodutos metabólicos, como a neoformação de sulfeto, indicam a eficiência dos processos de biorremediação instalados naturalmente na área.

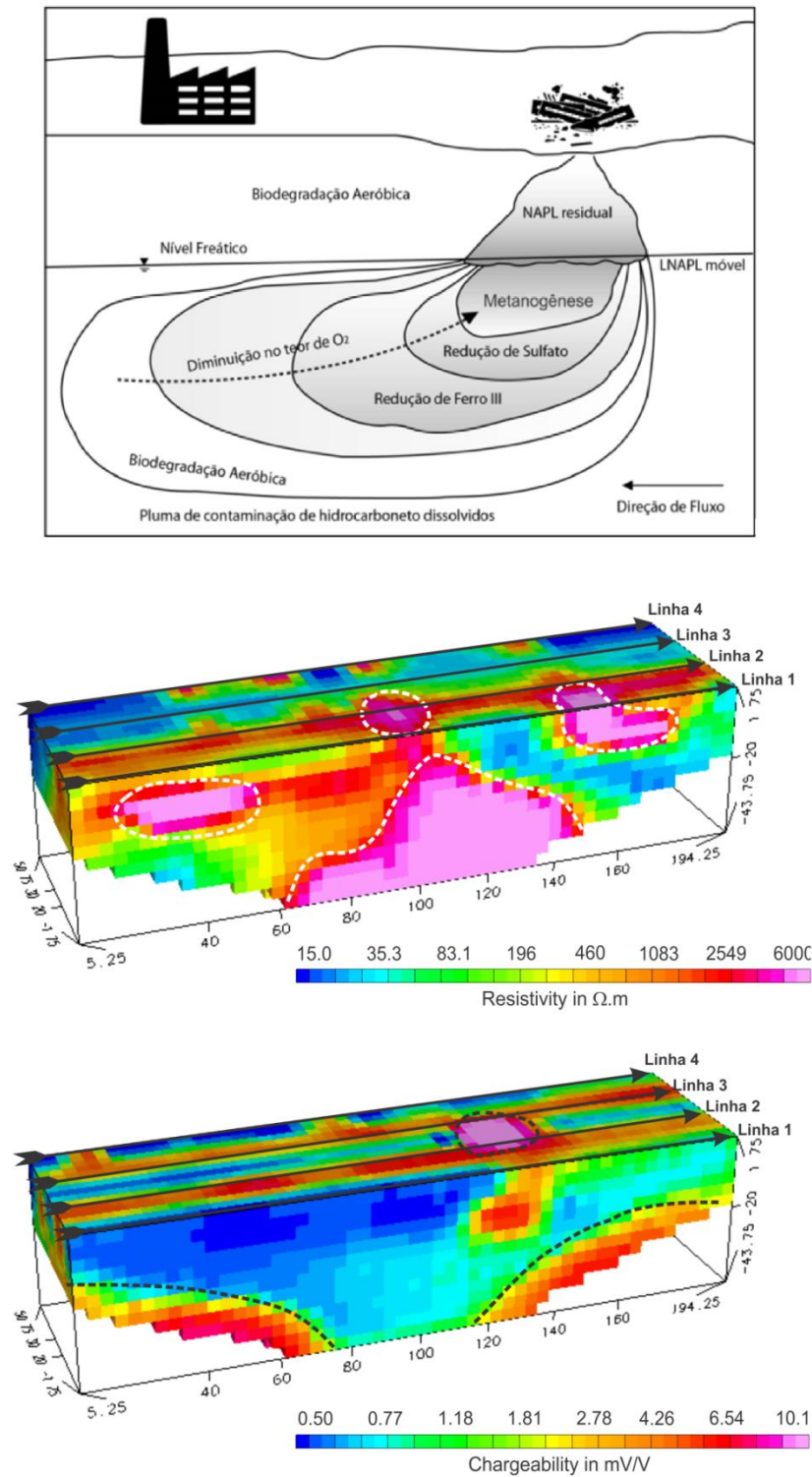
Desta forma, a análise, de que ocorreu e ainda ocorrem processos de atenuação natural da massa dos compostos contaminantes na área, pode ser fomentada devido ao comportamento hidrofóbico de compostos como os BTEX, que corroborou para o cruzamento dos dados geoquímicos de 2006 e 2007 com os dados de aquisição geofísica, coletados neste trabalho.

A tendência de acumulação e aglomeração destes compostos em partículas de granulometria fina sob a forma de película, garantiu o preenchimento dos espaços intersticiais no intervalo da zona não-saturada (Newell *et al.*, 1995) e promoveu a grande concentração de destes compostos em regiões superiores do perfil geológico, como observado nas análises de solo nos estudos de investigação complementar realizados em 2007 e na criação de anomalias de cargabilidade em regiões não muito profundas, observadas nos modelos de inversão de cargabilidade apresentados na

Diante disto, o aumento de cargabilidade do meio sob este cenário pode estar associado ao processo de degradação dos compostos por ação de bactérias com o decorrer dos anos. Portanto, a geração de subprodutos, que atualmente são encontrados dispersos em subsuperfície, promove a instalação de características ambientais que podem aumentar a polarizabilidade efetiva do meio geológico.

A existência, mesmo que residual, de hidrocarbonetos na região estudada, após uma década do acidente, pode estar associada à presença de etanol juntamente com os derivados de petróleo derramados na área. O etanol em mistura com os hidrocarbonetos pode retardar a degradação dos mesmos. Estudos como o de Corseuil e Alvarez, 1996 e Corseuil *et al.*, 1998, confirmam que a degradação, sob condições de atenuação natural destas área contaminadas, do etanol é priorizada em relação aos hidrocarbonetos presentes no ambiente geológico. Desta forma, o tempo de permanência destes contaminantes aumenta e colabora para o a expansão da pluma dissolvidas dessas substâncias.

De forma integrada, é possível observar na **Figura 28** a interação das fases de atenuação natural na degradação dos hidrocarbonetos do modelo conceitual e da área estudada, com espacialidade proporcionada pela aquisição de dados geofísicos.



**Figura 28.** Integração do modelo conceitual com as fases de degradação de hidrocarbonetos na área de estudos.

Diante dos blocos apresentados, as fases sequenciais de redução de sulfato, com as biomineralizações de sulfeto, e metanogênese, com a degradação de hidrocarbonetos e produção de metano, são representadas pelos blocos de cargabilidade e resistividade, respectivamente.

Para Vencelides *et al.*, 2007; Schreiber *et al.*, 2004; e Colombiani *et al.*, 2009, a metabolização do hidrocarboneto pode ocorrer em inúmeros estágios, de forma que haja, ao menos, energia de ativação específica para cada um dele. Assim, a atuação simultânea de duas ou mais reações de biodegradação pode ocorrer de forma natural e concomitante, como observado na área de estudos, pois os potenciais redox são praticamente equivalentes para sulfato e dióxido de carbono (Wiedemeier *et al.*, 1995).

Uma vez que a disponibilidade de elétrons é limitada em ambiente anaeróbio, a bactéria sulfato redutora compete com o processo de metanogênese na disputa por substrato. Desta forma, é possível associar a presença da fase final da degradação, metanogênese, na região mais central da área impactada por caracterizar uma zona com maior esgotamento dos substratos necessários para o processo de biomineralização de sulfetos. Em virtude disso, a redução de sulfato atua nas regiões mais externas e em profundidade em relação ao centro de massa, como pode ser observado nos modelos de inversão, blocos 3D e isosuperfícies que representam a cargabilidade.

Diante disto, os dados geofísicos integrados e associados auxiliaram na consolidação das informações propostas pelo modelo conceitual, nas quais garantem a atuação da biodegradação em estágio final como principal mecanismo de redução de massa de contaminantes na área estudada. A partir de processos físicos, químicos e biológicos em condições favoráveis, a atenuação natural configura e assegura a contínua reabilitação da área em velocidade variada, de acordo com os processos atuantes, porém em um período de tempo aceitável, sem intervenção humana e o mais importante, sem a caracterização de risco à saúde humana.

## 8 CONCLUSÕES

Contaminações decorrentes de derramamentos de derivados de petróleo são de ocorrência comum e, de forma dependente, estão alinhadas com o intenso avanço tecnológico, industrial e sua logística falha de transporte e armazenamento de tais produtos. Desta forma, a recorrência de contaminações e os prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente são justificativas para avanços no conhecimento científico acerca de técnicas de diagnóstico e monitoramento.

Os resultados provenientes da investigação de vários níveis, desde preliminar a detalhada, e avaliação de risco de uma área potencialmente contaminada constitui o ponto inicial para a definição de sistemas de remediação, já que tal área representa risco para a saúde pública e segurança pública. Diante disto, este trabalho segue as diretrizes elaboradas pela CETESB em seu manual de gerenciamento de áreas contaminadas para o desenvolvimento de uma investigação geofísica da área de estudos.

Os indicadores geofísicos e geoquímicos permitem afirmar inexistência de fatores representativos nas formas de Risco Social e Risco Individual na área de estudos, que afetam a saúde e qualidade de vida da comunidade e daqueles que trabalham nas plantações de café instaladas na área.

De forma geral, os procedimentos de contenção do vazamento em superfície, remoção de solo superficial e a construção de valas para a retirada da fase livre do contaminante aplicados na época do acidente, foram positivas e atuaram de forma eficaz na redução do volume de poluente infiltrado e mobilizado em subsuperfície. O incêndio ocorrido durante o acidente contribui no consumo de grande parte dos hidrocarbonetos voláteis e, de certa forma, proporcionou a redução do aporte de contaminantes no ambiente geológico.

Os resultados geofísicos revelam zonas de alta cargabilidade na área estudada, concomitantemente a zonas de resistividade moderada, que podem refletir o avançado estado de atenuação natural dos hidrocarbonetos e indicadores da instalação de condições redutoras a ação de redução de sulfatos em sulfetos (fase intermediária de atenuação natural). Neste sentido, as zonas de alta cargabilidade refletem mineralizações em sulfetos e um subproduto da degradação de hidrocarbonetos.

Os contrastes de resistividade elétrica observados entre área contaminada e ambiente natural pode ser um claro indicativo de avançado estado de atenuação natural, e consequente estágio final de consumo destes contaminantes, a metanogênese. Assim,

as zonas com alta resistividade, localizada na região central da área impactada podem ser caracterizadas com zonas metanogênica com produção de metano como subproduto principal.

Diante disto, o uso integrado dos métodos geofísicos de eletrorresistividade e da polarização induzida é altamente relevante no diagnóstico de áreas com contaminações bastante antigas, onde a ação de processos físicos e químicos, aliado a dinâmica de fluxo hidrogeológico torna o poluente móvel e com características temporalmente mutáveis. Os alvos definidos por aplicação dos métodos geoeletricos devem servir para amostragem direta de solo e água subterrânea e comprovação do grau de descontaminação da área. Além destes alvos provavelmente não exista contaminações em fases residuais ou dissolvidas.

O produto de modelagem 3D de dados geofísicos contribuiu de forma positiva e enriquecedora diante da possibilidade de estimativa volumétrica de alvos com probabilidade de contaminação residual, e conseqüentemente, para o gerenciamento racional e objetivo de áreas contaminadas.

A aplicação das ferramentas geofísicas de forma conjunta e colaborativa atua de forma diferenciada e avança no entendimento e sedimenta a importância da relação entre a utilização de métodos geofísicos e estudos ambientais, principalmente no diagnóstico de áreas contaminadas, como exemplo este trabalho. A complementação com análises geoquímicas de solo e água subterrânea da área de estudos tendem a fomentar as suposições geofísicas realizadas neste estudo e, garantir um diagnóstico final mais fundamentado.

Portanto, o diagnóstico ambiental promovido por esta pesquisa, pôde auxiliar na compreensão da instalação e acompanhamento da eficiência destes processos de remediação, de forma a colaborar com o entendimento dos aspectos biológicos e das condições de controle e monitoramento da área impactada. Assim, os processos de atenuação natural são eficientes e conclusivos em áreas contaminadas por hidrocarbonetos em um prazo de tempo aceitável. Para adequação e reabilitação da área em um menor período de tempo, os mesmos podem ser combinados e associados a outros processos de engenharia que visam reduzir os riscos e aprimorar as taxas efetivas de remediação.

## 9 BIBLIOGRAFIA

ABEM – Terrameter LS, Instruction Manual, 2012.

ALMEIDA, F. F. M. de. Fundamentos geológicos do relevo paulista. São Paulo: IG/USP, 1974 (Série Teses e Monografias, 14).

ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; BISTRICHI, C.A.; PONÇANP, W.L.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F.F.M. 1980. Geologia do Oeste Paulista e áreas fronteiriças dos estados de Mato Grosso do Sul e Paraná. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Camboriú, Anais, 5:2799-2812.

ANA. Agência Nacional de Águas. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2010. Brasília. [s.n.], 2010.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F.. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. Eclet. Quím., São Paulo, v. 35, n. 3, p. 17-43, Setembro, 2010.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis, 2008. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2007.

ATEKWANA, E. A.; ATEKWANA, E. A.; ROWE, R.S.; WERKEMA, D.; LEGALL, F. D. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. Journal of Applied Geophysics, vol 56, p. 281-294, 2004

ATEKWANA, E.A.; WERKEMA, D.D.; ATEKWANA, E.A. 2006. Biogeophysics: The Effects of microbial processes on geophysical properties of the shallow subsurface. In: Science Series. Applied Hydrogeophysics. 1 st ed. Holanda, Springer. 2006. Capítulo 6, 161–193. DOI:10.1007/978-1-4020-4912-5.

AYOLABI, E. A.; FOLORUNSO, A. F.; IDEM, S. S. Application of Electrical Resistivity Tomography in Mapping Subsurface Hydrocarbon Contamination. Earth Science Research, Vol. 2, n. 1, 2012, Canada.

BANIA, G.; CWIKLIK, M. 2D Electrical Resistivity Tomography interpretation ambiguity – example of field studies supported with analogue and numerical modelling. Geology, Geophysics & Environment. Vol. 39. nº 4. P.331-339. 2013.

BEAR, J. Dynamics of Fluids in Porous Media. American Elsevier Publishing Company, Inc., U.S., 764p.,1972.

BEDIENT, P. B., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J., 1994. Ground Water Contamination: Transport and Remediation. Practice - Hall PTR, NEW JERSEY

BENSON AK, PAYNE KL & STUBBEN MA. 1997. Mapping ground-water contamination using dc resistivity and VLF geophysical methods - A case study. Geophysics, 62(1): 80-86.

BERTOLA, C. H.; COROA, C.; DELMUTTE, F.; ROQUE, G. Áreas contaminadas por combustíveis derivados de petróleo: criando diretrizes para a requalificação de solo através da descontaminação por biorremediação. In: CONGRESSO TÉCNICO CIENTÍFICO DA

ENGENHARIA E DA AGRONOMIA, 2016, Foz do Iguaçu. Paraná: Semana Oficial da Engenharia e da Agronomia, 73.

BORGES, W. R. Caracterização Geofísica de Alvos Rasos com Aplicações no Planejamento Urbano e Meio Ambiente: Estudo sobre o Sítio Controlado do IAG/USP. Tese (Doutorado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), 2007.

BRAGA, A. C. de O; MOREIRA, C. A.; CARDINALI, M. T. Variação temporal da resistividade elétrica em contaminação por gasolina. Rev. Geociências, UNESP, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 517-525, 2008.

CAMPOS, H.C.N.S. Contribuição ao estudo hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. 1987. 158p. Dissertação (Mestrado), IGc – USP. São Paulo. 1987.

CAMPOS, H.C.N.S. 1993. Caracterização e cartografia das províncias hidrogeológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, Tese (Doutorado), IGc - USP. 177p.

CAMARERO, P.L. & MOREIRA, C.A. Geophysical investigation of earth dam using the electrical tomography resistivity technique. REM - International Engineering Journal, vol. 70, nº1, 47-52, 2017.

CARVALHO, M. R. L. Modelagem direta de dados de eletrorresistividade 3D. 2014. 45p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Pará – UFPA. São Paulo. 2014.

CENPES – CENTRO DE PESQUISAS PETROBRAS. Caracterização de uma amostra de gasoline commercial brasileira contend 22% de Etanol. Resultado analítico. Petrobras, 1997.

CHAPELLE, F. H. Ground-water Microbiology and Geochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1993.

CHEREMISINOFF, P.N. Storage Tanks: Advances in Environmental Control Technology Series. 1. ed. Texas: Gulf Publishing Company, 1996. 303 p

CHIOU, C. T., MALCOLM, R. L., BRINTON, T. I., AND KILE, D.E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. Environ. Sci. Technol. 20, 502–508. 1986.

CHOSSON, P.; LANAU, C.; CONNAN, J. & DESSORT, D. 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. Nature, 351: 640-642.

COIMBRA, A.M. 1976. Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas fonte. São Paulo. 2v. (Dissertação de Mestrado, IGc/USP).Pedologia

COLOMBIANI, 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.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: [s.n.], 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Relatório técnico. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2005a.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Estudo Confirmatório do potencial de contaminação dos solos e água subterrânea da área impactada por vazamento de combustíveis decorrente de acidente ferroviário, no distrito de Toledo, Botucatu/SP. Bottura Consultoria Ltda. São Paulo, 2005b

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Estudo Complementar do potencial de contaminação dos solos e água subterrânea da área impactada por vazamento de combustíveis decorrente de acidente ferroviário, no distrito de Toledo, Botucatu/SP. Biotech Ambiental Ltda. São Paulo, 2007a.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Investigação para Remediação - Capítulo X. São Paulo: CETESB, 2007b.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. 2015. Texto explicativo. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Disponível em: < <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/relacao-de-areas-contaminadas/> >. Acesso em 06/05/2016.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO MÉDIO PARANAPANEMA - CBH-MP. Caracterização da UGRHI-17. 2007. Disponível em < <http://paranapanema.org/ugrh/comites/sp/cbhmp/caracterizacao/> > Acesso em 12/01/2017.

CORSEUIL, H.X., ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixture. *Revista de Microbiologia*, v. 27, n. 1, p. 19- 26, Jan/Mar. 1996.

CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S, SANTOS, R.C.F. *et al.*, The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation. *Water Research*, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, Jul. 1998.

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

CÔRTEZ, A. R. P. 2015. Integração de dados geofísicos e geológicos na caracterização morfológica de ocorrência de cobre na borda norte da Bacia do Camaquã (RS). 2015. 107 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/138496>>.

COZZARELLI, I. M. 2006. Impact of organic contaminants on the evolution of aquifer geochemistry. Disponível em: [http://water.usgs.gov/ogw/pubs/ofr0289/imc\\_organic.htm](http://water.usgs.gov/ogw/pubs/ofr0289/imc_organic.htm)

COSTA, C. N. Da. Disciplina de Fundamentos de Geotecnia - Capítulo 8: Solos e Águas Contaminadas. Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Engenharia 101 Civil. Lisboa, 2007, p. 52. Esteves, 2012

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – Mapa Geológico do Estado de São Paulo – Escala 1:750.000 – São Paulo, 2006.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – Mapa de Domínios/Subdomínios Hidrogeológicos do Brasil – Escala 1:2.500.000, 2011

CRUZ, G. F. da; MARSAIOLI, A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. Quím. Nova, São Paulo, v. 35, n. 8, p. 1628-1634, 2012

DAEE. Estudos de Águas Subterrâneas, Regiões Administrativas 06, 07, 08, 09, 10 e 11. Divisão de Planejamento de Recursos Hídricos, São Paulo, 2005.

DÍAZ, E. 2004. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. International Microbiology, 7: 173-180.

EDWARDS, E A., REINHARD, W.M. & GRBIC-GALIC, D. 1992. Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions. Environ. Sci. Technol. Vol. 58, n.03. p. 794 - 800.

EDWARDS, E. A. & GRBIC-GALIC, D. Anaerobic Degradation of Toluene and oXylene by a Methanogenic Consortium. Applied and Environmental Microbiology: American Society for Microbiology, vol 60, nº 1, p. 313 – 322, 1994.

EMBRAPA. Mapa Pedológico do Estado de São Paulo – Escala 1:500.000. Campinas: IAC/EMBRAPA, 1999.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. – Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2006.

EPA - United States Environmental Protection Agency. 1999b. Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of contaminants in the Subsurface. Ada, Oklahoma, EPA/540/S-99/001. Acessado em <http://www.epa.gov>, em agosto/2003.

EPA - United States Environmental Protection Agency. 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Washington DC, EPA/600/R-98/128. Disponível em <<http://www.epa.gov>

FACHIN, S.J.S. Ensaio geoeletricos 2D no antigo lixão de Ribeirão Preto-SP: Avaliação de parâmetros de aquisição e monitoramento ambiental de problema. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Departamento de Geofísica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FERNANDES A. L.; COIMBRA M. A. Revisão Estratigráfica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). Universidade Federal do Paraná - Departamento de Geologia, Centro Politécnico - Curitiba, Paraná, 2000.

FERNANDES L.A. 1998. Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 216 p. (3 mapas).

FERNANDES, M., CORSEUIL, H. X. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: efeito co-solvência. In: SIMPÓSIO ÍTALOBRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3 1996, Gramado. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico. *Geociências*, v. 17, n. 2, p. 527 – 557, 1998

FERROBAN. FERROVIAS BANDEIRANTES S. A. – Relatório de atendimento a acidente ferroviário em São Manuel, São Paulo, 2005.

FINOTTI, Alexandra Rodrigues et al . Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro , v. 14, n. 4, p. 443-448, Dec. 2009.

GANDOLFO, O.C.B. Um estudo do imageamento geoeletrico na investigação rasa. 2007. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

Geotomo Software. (2004) RES2DINV e RES3DINV. versão.2.53, 69 pp

GESICKI, A.L.D. Evolução diagenética das formações Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquífero Guarani) no estado de São Paulo. 2007. 175 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GÜNTHER, W. M. R. Áreas contaminadas no contexto da gestão urbana. São Paulo em Perspectiva. São Paulo, v.20, n.2, 2006. p. 105-117.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física. 4. ed. Wiley & Sons, Inc., 1993

HASUI, Y.; HARALYI, N.L.E.; MIOTTO, J.A.; SAAD, A.R.; CAMPANHA, V.A.; HANZA, V.M.; FRANGIPANI, A.; PULEGHINI, F.P. Compartimentação estrutural e evolução tectônica do Estado de São Paulo. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Relatório 27.394, 1989, 2 v., 210 p

HIRATA, R C. A.; BASTOS, C. R .A.; ROCHA G. A.; GOMES, D. C; IRITANI, M. A; 1999. Groundwater pollution risk and vulnerability map of the State of São Paulo, Brazil. *Wat. Sci. Tech.*, 24: 159-169

HIRATA, R.; ROSA, A.R.; PUGA, F.R.; SAVOY, V.L.T. Variação da toxicidade do diazinon devido a produtos de sua degradação. *Arq. Inst. Biol.*, São Paulo, v.66, n.1, p.113-115, 1999.

HOPPER, D.J. 1991. Aspects of the Degradation of Aromatics by Microorganisms. In: Betts, W.B. (org), *Biodegradation: Natural and Synthetic Materials*. London. Spring-Verlang Limited. p. 69 -89.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA -IBGE. Manual Técnico de Pedologia. Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais. 2. Ed.- Rio de Janeiro: IBGE, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Base cartográfica ao Milionésimo – Escala 1:100.000, 2014

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo – Escala 1:1.000.000 - São Paulo, 1981.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT.  
Relatório Anual. 2014. Relatório Técnico. Acesso em 18 de maio de 2016.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R. Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada. Revista eletrônica Mestr. Educ. Ambient. ISSN 1517-1256, V. 12. 2004.

JAQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Ciência Rural, Santa Maria, v.37, n.4, p.1192-1201, 2007.

KARTHIKEYAN, R.; BHANDARI, A. Anaerobic Biotransformation of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Microcosms: a Review. Journal of Hazardous Substance Research. Kansas. v. 3. p. 1-19, 2001.

KEAREY, P.; BROOKS, M.; HILL, I. An introduction to Geophysical Exploration. 3. ed. London: Blackwell Science, 2002

KENNEDY, L.G., J.W. EVERETT, T. DEWERS, W. PICKINS, and D. EDWARDS. Application of mineral iron and sulfide analysis to evaluate natural attenuation at fuel contaminated site. J. Environ. Eng. v.125, n.1, p. 47-56, 1999

KENNISH, M.J. 1996. Practical handbook of estuarine and marine pollution. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL.

KNÖDEL, K.; LANGE, G.; VOIGH, H. J. Environmental Geology – Handbook of fields methods and case studies. [S.l.]: Springer, 2007. 1357 p.

KNOP, A. 2004. Estudo dos fenômenos de transporte em solos. Relatório regido para a disciplina Novos Mateirias Geotécnicos, curso de doutoramento PPGEC/UFRGS. 19 p.

LAGO, A. L. Investigação geofísica 2D e 3D com aplicação em meio ambiente: estudo sobre uma área de disposição de resíduos de óleo lubrificante no município de Ribeirão Preto-SP. Tese (Doutorado) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo (USP), 2009.

LAGO, A. L. ; ELIS, Vagner Roberto ; Borges, Welitom Rodrigues ; Penner, Giovanni Chaves . Geophysical investigation using resistivity and GPR methods: a case study of a lubricant oil waste disposal area in the city of Ribeirão Preto, São Paulo, Brazil. Environmental Geology (Berlin), v. 58, p. 407-417, 2009.

LOKE, M. H.; BAKER, R. D., Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by quasi-Newton method. Geophysical Prospecting, v. 44, p. 131-152, 1996.

LOVLEY, D. R. Dissimilatory Fe(III) and Mn (IV) Reduction. Microbiological Reviews: American Society for Microbiology. vol 55, nº 2, p. 259 - 287, junho/1991.

MACKAY, D.; ROBERTS, P. V.; CHERRY, J. A. Transport of organic contaminants in groundwater. Environmental Science and Technology, v. 19, n.5, 384-392, 1985.

MARIANO, A. P. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Rio Claro, SP. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2006.

- MARIANO, A. P.; ANGELIS, J. F.; BONOTTO, D. M. Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel. Eng. Sanit. Ambient. [online], v. 12, n.3, p. 296-304, 2006.
- MARIANO, A. P.; *et al.*, Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. Brazilian Journal of Microbiology, v. 38 (2), p. 346-353, 2007.
- MARTINS, C. P. Avaliação da biodegradação de compostos bt da gasolina, com e sem a adição de etanol, em solos residuais de gnaiss por meio de ensaios em colunas. 2015.140. Dissertação (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2015.
- MAZZUCO, Lilian M. Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- MENDONÇA, J.L.G.; GUTIERRE, T.M.C. (2000) O Potencial Hidrogeológico no Estado de São Paulo. I Congresso Internacional de Água Subterrânea. Fortaleza - Brasil. CD ROM.
- MILSON, J. & ERIKSEN, A. Field Geophysics – The geological field guide series. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 4ª edição, 297 p. 2011.
- MINOZZO, M. Métodos geofísicos aplicados na avaliação ambiental em uma indústria química na cidade de São Paulo - SP. Revista Brasileira de Geofísica, vol. 28, p. 742-742, 2010.
- MONDELLI, G.; GIACHETTI, H. L.; HAMADA, J. Avaliação da contaminação no entorno de um aterro de resíduos sólidos urbanos com base em resultados de poços de monitoramento. Engenharia Sanitária e Ambiental (Online), v. 21, p. 169-182, 2016.
- MONDELLI, G.; GIACHETTI, H. L.; HOWIE, J. Interpretation of Resistivity Piezocone Tests in a Contaminated Municipal Solid Waste Disposal Site. Geotechnical Testing Journal, v. 33, p. 102561, 2010.
- MOREIRA, C. A. Aplicação do método eletromagnético transiente em área contaminada sob atenuação natural. 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2005.
- MOREIRA, C. A.; DOURADO, J. C.; BRAGA, A. C. de O. Aplicação da técnica de caminhamento elétrico em área contaminada por derivados de petróleo. Rev. Bras. Geof., São Paulo, v. 24, n. 3, p. 383-392, 2006.
- MOREIRA, C. A.; DOURADO, J. C. Monitoramento da Atenuação Natural de pluma de contaminação pelo método de Radar de Penetração no Solo (PR). Revista Brasileira de Geofísica, v. 25, n. 4, p. 389-398, 2007.
- MOREIRA, C. A & BRAGA, A. C. O. Aplicação de métodos geofísicos no monitoramento de área contaminada sob atenuação natural. Engenharia Sanitária e Ambiental, 14, 2, p. 257-264, 2009.
- MOREIRA, C. A.; BORGES, M. R.; VIEIRA, G. M. L.; MALAGUTTI FILHO, W.; MONTANHEIRO, M. A. F. Geological and geophysical data integration for delimitation of

mineralized areas in a supergene manganese deposits. *Geofísica Internacional*, 53, 2, 201-212. 2012

MOREIRA, C. A., LAPOLA, M. M., CARRARA, A. 2016. Comparative analyzes among electrical resistivity tomography arrays in the characterization of flow structure in free aquifer. *Geofísica Internacional*, 55, 2, 119 – 129.

MUSSET, A.E. & KHAN, M.A. *Looking into the Earth - An Introduction to Geological Geophysics*. New York: Cambridge University Press, 2009. 493 p.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. *Journal of Petroleum Science and Engineering. Sci. and Eng.*, v.26, p. 169-178, 1999.

NEWELL, C.J.; ACREE, S.D.; ROSS, R.R.; HULING, S.G. *Light Nonaqueous Phase Liquids*. U.S.EPA. Ground water Issue, EPA/540/S-95/500. 1995.

NWANKWO, C. N.; EMUJAKPORUE, G, O. 2012. Geophysical Method of Investigating Groundwater and Sub-Soil Contamination: A Case Study. *Environmental Research Journal*, 6: 124-129.

OLIVEIRA, L. I. Postos distribuidores de combustíveis em Belo Horizonte: caracterização do problema ambiental em potencial. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999. p.122.

ORELLANA, E. *Prospeccion Geoelectrica en Corriente Continua*, Biblioteca Técnica Philips, Madrid: Paraninfo, 523 p, 1972.

PAULA E SILVA, F., Chang H.K. & Caetano-Chang M.R. 2003. Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Geoc.*, 22(número especial):21-32.

PAULA E SILVA, F. *Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 166 p. 2003.

PASQUALINO, J.C.; MONTANÉ, D.; SAVARÓ, J. , Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass & Bioenergy*, Aberdeen, v. 30, p. 874-879, 2006.

PENTEADO, M. M. *Geomorfologia do Setor Centro-Occidental da Depressão Periférica Paulista*. 1976. 86 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1976. (Série Teses e Monografias, n. 22).

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S.A. 2006. Avaliação de tecnologias in-situ para a remediação de hidrocarbonetos de petróleo na Fazenda Experimental da Ressacada. Relatório Final. Florianópolis, SC. 2006, 386p.

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S.A. 2015. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FIPSQ, 2015.

- PIROLI, E. L. Geoprocessamento na Determinação da Capacidade e Avaliação do uso da Terra no Município de Botucatu-SP. Tese. Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP. Botucatu – SP. 2002. 108 f.
- POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; COURSEUIL, H. X; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *CRC Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.31, n.1, p-79-123, 2001.
- RABUS, R.; HEIDER, J. Initial reactions of anaerobic metabolism of alkylbenzenes in denitrifying and sulfate-reducing bacteria. *Archives of Microbiology*, v. 170, p. 377-384, 1998.
- RIYIS, M. T.; GIACHETI, H. L.; DERRITE, R. M.; RIYIS, M. T. Comparação entre ferramentas de amostragem de solo “Direct Push” em investigações geoambientais de áreas contaminadas. In: Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo, III, 2013, São Paulo.
- ROBINSON, E. S. Basic Exploration Geophysics. John Wiley & Sons Inc., 1988.
- ROSS, J. L. S.; MOROZ, I. C. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. Laboratório de Geomorfologia. São Paulo: Departamento de Geografia – FFLCH –USP/Laboratório de Cartografia Geotécnica – Geologia Aplicada – IPT/FAPESP (Fundação do Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), 1997.
- SHERIFF, R. E. Geophysical Methods. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989
- SANTOS, R. M.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. L. Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas – escala piloto. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. Anais... Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- 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.
- SHARMA, P. V. 2002. Environmental and engineering geophysics. Cambridge University Press, 500 p.
- SILVA, R.B.G, 1983. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo. São Paulo, IG-USP, 133 p. (Tese de Doutorado)
- SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N E BRILHANTE O. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde publica no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Carderno de Saude Publica*, v.18, n. 6, 1599 – 1607, 2002a.
- SILVA, R. L. B.. Contaminação de Poços Rasos no Bairro Brisamar, Ítaguai, RJ, por Derramamento de Gasolina: Concentração de BTEX e Avaliação da Qualidade da Água Consumida pela População. 2002. Tese (Doutorado na Área de Ciências da Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002b.

- SILVA, M. R. O. *et al.*, Seleção de linhagens, isoladas e em consórcios, com potencialidade para degradar óleo diesel. In: FIRST BRAZILIAN SYMPOSIUM ON PETROLEUM BIOTECHNOLOGY, Natal – RN, Brasil, 2005.
- SMITH, M.R. 1990. The biodegradation of aromatics hydrocarbons by bacteria. *Biodegradation*, 1: 191-206.
- SOARES, P.C., LANDIM, P.M.B., FULFARO, V.J. e NETO, A.F.S., Ensaio de caracterização estratigráfica do cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.10, n.3, pg 170-185, setembro, 1980.
- SORIANO JUNIOR, R. Avaliação da presença de vapores no solo em antiga área industrial contaminada por hidrocarbonetos: concentrações medidas e simuladas. 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2009.
- SRACEK, O. & HIRATA, R. Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, v. 10, p. 643-655, 2002.
- SUGUIO, K. Fatores paleoambientais e paleoclimáticos, e subdivisão estratigráfica do Grupo Bauru. In: A FORMAÇÃO BAURU NO ESTADO DE SÃO PAULO E REGIÕES ADJACENTES - MESA REDONDA. *Coletânea de Trabalhos e Debates...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1980, p. 15-30 (Publicação Especial, n. 7).
- STOKSTAD, E. Factory study shows low levels of benzene reduce blood cell counts. *Science*, v.306, n.5702, p.1665, 2004.
- SUMNER, J.S. Principles of induced polarization for geophysical exploration. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 277 p. 1976.
- TELFORD, W. M. W.; GEDART, L. P.; SHERIFF, R. E. *Applied Geophysics*. London, UK: Cambridge University Press - Second Edition, 1990. 792 p.
- TERRAMOTO, E. H. Estudo da efetividade da atenuação natural de compostos BTEX em área contaminada por querosene de aviação. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), 2015.
- THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no solo. II Simpósio Nacional de uso da água na agricultura, 2006, Passo Fundo, Universidade de Passo Fundo, p.1-12.
- TONINI, R. M. C W.; REZENDE, C. E.; GATIVOL, A D. Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: revisão. *Oecologia Australis*, vol. 14, Dezembro, 2010.
- VAN HAMME, J.D.; SINGH, A. & WARD, O.P. 2003. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 67 (4): 503-549
- 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.

- VIEIRA, L. B.; MOREIRA, C A ; CORTES, A. ; LUVIZZOTO, G. L. . Geophysical modeling of the manganese deposit for Induced Polarization method in Itapira (Brazil). *Geofísica Internacional*, v. 55, p. 107-117, 2016.
- ZHANG, X.; PETERSON, C.; REECE, D.; MOLLER, G.; HAWS, R.(1998) Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. *Transactions of ASAE*. Vol 41. P. 1423-1430 (doi: 10.13031/2013.17277)
- ZOGALA, B.; DUBIEL, R.; ZUBEREK, W. M.; RUSIN-ZOGALA, M.; STEININGER, M. Geoelectrical investigation of oil contaminated soils in former underground fuel base: Borne Sulnowo, NW Poland *Environmental Geology Journal*, 58:1–9, 2009.
- WARD, O. S. H. & HOFMANN, G. W. *Electromagnetic Theory for Geophysical Applications*. IN: *Electromagnetic methods in applied geophysics. Investigations in Geophysics*, vol. 1, chapter 4, 1987.
- WARD, O. S. H. 1990. *Resistivity and Induced Polarization Methods. Geotechnical and Environmental Geophysics, Volume 1: Review and Tutorial*. Society of Exploration Geophysics, Tulsa, OK, p. 147-189.
- WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P. & TEEL, A.L. A foundation for the risk-based treatment of gasolinecontaminated soils using modified Fenton's reactions. *J. Hazard. Mater.*, 76:73-89, 2000.
- WEBER J.W.J.; MCGINLEY, P.M.; LYNN, E.K. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 1991, 499-528p.
- WEINER, J. M. & LOVLEY, D. R. Rapid Benzene Degradation in Methanogenic Sediments from a Petroleum-Contaminated Aquifer. *Applied and Environmental Microbiology: American Society for Microbiology* , vol 64 , nº 5, p. 1937 – 1939, 1998.
- WIEDEMEIER, T.H., SWANSON, M.A. & NEAVILLE, C.C. 1995. Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons in groundwater at the Phoenix Pipeline terminal Arizona. In: *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention. Detection and Remediation. Conference and Exposition*. Texas.
- Wiedemeier, T. H., Wilson, J. T., Kampbell, D. H, Miller, R. N., and Hansen, J.E., 1995. "Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation With Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel BIOSCREEN 1.4, Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks AFB, Texas, Nov., 1995
- WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. *et al.*, Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater. San Antonio, Texas: Brooks AFB, 1999. v.1.
- WINEGARDNER, D. L. *An Introduction to soils for environmental professionals*. New York: CRC Press, 1996. 270 p.
- WISÉN, R., AUKEN, E.; TORLEIF, D. Combination of 1D laterally constrained inversion and 2D smooth inversion of resistivity data with a priori data from boreholes. *Near Surface Geophysics*, p.71-79. 2005.