

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

CATARINA LUÍZA MARIANI PEREIRA

**AVALIAÇÃO DE TURFA EM UMA BARREIRA REATIVA
PERMEÁVEL PARA A REMEDIAÇÃO DE MEIOS POROSOS
CONTAMINADOS COM NAFTALENO E TEX**

**VITÓRIA
2009**

CATARINA LUÍZA MARIANI PEREIRA

**AVALIAÇÃO DE TURFA EM UMA BARREIRA REATIVA
PERMEÁVEL PARA A REMEDIAÇÃO DE MEIOS POROSOS
CONTAMINADOS COM NAFTALENO E TEX**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Gláucia da Penha Lima

**VITÓRIA
2009**

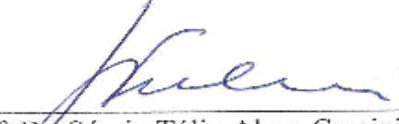


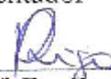
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

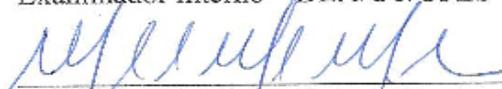
"Avaliação de turfa em barreira reativa permeável para a remediação de meios porosos contaminados com Naftaleno e TEX".

CATARINA LUIZA MARIANI PEREIRA

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini
Orientador – DEA/CT/UFES


Prof. Dr. Daniel Rigo
Examinador Interno – DEA/CT/UFES


Prof. Dr. Manoel de Melo Maia Nobre
Examinador Externo – UFAL

Coordenador do PPGEA: Prof. Dr. Julio Tomás Aquije Chacaltana

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória, ES, 26 de Fevereiro de 2009.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Roberly e Rose e ao meu irmão Victor.*

“Tudo posso Naquele que me fortalece.”

Filipenses, 4:13

Agradecimentos

A realização deste trabalho teve a colaboração de várias pessoas e instituições às quais expresso meus agradecimentos:

A Deus por ter me concedido sabedoria e forças para realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini, pela confiança, pelos ensinamentos e incentivo na concretização deste estudo.

À Prof. Gláucia da Penha Lima, pela co-orientação valiosa, pelo material bibliográfico fornecido e pelas contribuições para melhoria e enriquecimento deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora: Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini, Prof. Dr. Manoel Maia Nobre e o Prof. Dr. Daniel Rigo, pela avaliação do trabalho.

Ao Prof. Dr. Manoel Maia Nobre pelas valiosas sugestões e críticas que enriqueceram este trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo pelo aprendizado durante todas as disciplinas e pela infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento dos trabalhos de laboratório.

À Coordenação do Mestrado em Engenharia Ambiental.

Aos amigos do Laboratório de Saneamento do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo (LABSAN) em especial, Amaury, Carol, Emília, Janine, Juliana, Paula e Pedro.

Aos Alunos de Iniciação Científica: Fernanda e Adilson, pela ajuda fundamental ao desenvolvimento do trabalho.

A Junko por toda ajuda nas análises cromatográficas e amizade.

Ao Miguel, técnico do laboratório de solos, pela ajuda nas análises, disponibilidade, paciência e amizade.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais, pela disponibilidade e ajuda.

A Equipe da A-DCQ pelo apoio, especialmente, a Cinara e Karine pelos conselhos, dicas e amizade.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado e pelo financiamento do projeto.

Ao Gabriel pela ajuda, carinho e compreensão.

Aos meus pais, Roberly e Rose, e ao meu irmão Víctor pelo amor incondicional e por não medirem esforços para que eu pudesse alcançar os meus sonhos.

Obrigada a todos que estiveram comigo durante esse período.

RESUMO

O presente trabalho estudou a possibilidade do uso de barreira reativa permeável (BRP) composta de turfa e areia para a remediação de hidrocarbonetos em aquíferos utilizando quatro protótipos de aquíferos em modelos reduzidos construídos em acrílico. Os hidrocarbonetos utilizados foram Naftaleno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno. Além disso, também foi realizado um ensaio com um traçador (rodamina B) com objetivo de verificar a eficiência da BRP na retenção de contaminantes orgânicos. Foram testados três casos para o uso de BRP, no caso I foi construída uma barreira reativa permeável no aquífero composta de areia e turfa. No caso II, além da BRP, houve bioestimulação do crescimento de microorganismos do solo. E no caso III além, da BRP e da bioestimulação, foram inoculados na barreira reativa bactérias com capacidade de remediação de naftaleno, diesel e gasolina. Como controle, foi utilizado um protótipo contendo somente areia, sem BRP. Os efeitos dos diferentes tratamentos podem ser melhor observados para o naftaleno. Para o tolueno, etilbenzeno e xileno a adsorção foi o efeito mais importante na retenção do contaminante no protótipo em todos os casos com BRP. Foi constatado que houve a biodegradação no interior dos protótipos. Os experimentos tanto com contaminantes como com traçador evidenciam a capacidade de adsorção de uma BRP feita com areia e turfa e sua potencial aplicação em casos reais de campo. Destacando que barreiras de contenção da pluma de contaminação podem ser construídas usando materiais de baixo custo e que podem ser encontrados em regiões alagadas.

Palavras chave: Barreira reativa permeável, protótipos, aquífero, turfa, hidrocarbonetos aromáticos, biorremediação.

ABSTRACT

The possibility of using a mixture of peat and sand based permeable reactive barrier (PRB) for aromatic hydrocarbon remediation was investigated. The selected aromatic hydrocarbons were naphthalene, toluene, ethyl-benzene, and xylene which are ubiquitous contaminants of soil and groundwater. Four sand-filled acrylic bench-top prototypes were constructed to evaluate four situations: i) PRB without added nutrients, ii) PRB with biostimulation, iii) PRB with biostimulation and bioaugmentation, and iv) control without a PRB. A tracer test with rhodamine was performed to evaluate the efficiency of the proposed PRB in the attenuation of organic contaminants.

Attenuation of naphthalene, toluene and of the xylenes was significantly greater for all situations with PRB as compared to the control box. However, the attenuation of ethyl-benzene did not differ in any situation. Situations ii) and iii) had some evidence of biodegradation because the characteristic odor of hydrogen sulfide (H_2S) and a dark precipitate in the sand were detected. These experiments highlight the potential use of mixture of sand and peat PRB for application in field cases, using cheap, readily available material.

Key words: Permeable Reactive Barrier, prototypes, aquifer, peat, aromatic hydrocarbons, bioremediation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de uma barreira reativa permeável (PRB).....	31
Figura 2 -	Desenho esquemático de pluma contaminada sendo remediada por barreira reativa permeável contínua.....	34
Figura 3 -	Desenho esquemático de pluma contaminada sendo remediada por barreira reativa permeável do tipo <i>funnel-and-gate</i>	35
Figura 4 -	Estrutura química da rodamina WT.....	40
Figura 5 -	Estrutura química da rodamina B.....	40
Figura 6 -	Esquema do aparato experimental utilizado (20 portas de amostragem).....	41
Figura 7 -	Desenho esquemático dos protótipos contendo planta baixa, corte AA e corte BB	42
Figura 8 -	Protótipo construído	43
Figura 9 -	Retirada de amostra com auxílio de seringa	43
Figura 10 -	Permeâmetro utilizado nos ensaios de permeabilidade.....	45
Figura 11 -	Picnômetro utilizado nos ensaios de determinação do peso específico real dos grãos.....	45
Figura 12 -	Montagem dos protótipos	46
Figura 13 -	Protótipo contendo a BRP constituída por areia e turfa	47
Figura 14 -	Protótipo controle, contendo somente areia no lugar destinado a barreira reativa.....	48
Figura 15 -	Cromatógrafo utilizado nas análises dos hidrocarbonetos aromáticos.....	51
Figura 16 -	Armazenamento das amostras em vial âmbar.....	52
Figura 17 -	Massa adicionada e massa recuperada para o naftaleno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) com Barreira Reativa Permeável (caso I).	59
Figura 18 -	Variação temporal da remoção de traçador para os protótipos sem BRP (controle) e com a BRP (caso I)	60
Figura 19 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no início do experimento: (a) controle (b) com BRP....	61
Figura 20 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no após 1 dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.....	61
Figura 21 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 6º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP....	62
Figura 22 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 14º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	62
Figura 23 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 21º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	63
Figura 24 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 40º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	63

Figura 25 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 47º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	64
Figura 26 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 53º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	64
Figura 27 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 70º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	65
Figura 28 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 77º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	65
Figura 29 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 84º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP..	66
Figura 30 -	Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 104º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.....	66
Figura 31 -	Ensaio de traçador no protótipo controle no início do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	67
Figura 32 -	Bomba peristáltica após 1 dia do início dos experimentos indicando a presença no traçador no interior das tubulações.....	67
Figura 33 -	Ensaio de traçador no protótipo controle no 7º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	68
Figura 34 -	Ensaio de traçador no protótipo controle no 10º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	68
Figura 35 -	Ensaio de traçador no protótipo controle 14º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	68
Figura 36 -	Ensaio de traçador no protótipo controle 21º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	69
Figura 37 -	Ensaio de traçador no protótipo controle no 77º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	69
Figura 38 -	Ensaio de traçador no protótipo controle no 104º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.....	69
Figura 39 -	Valores de C/C_0 versus tempo para todos os contaminantes: (a) controle, (b) Caso I – com BRP.....	73
Figura 40 -	Massa acumulada e massa recuperada para o naftaleno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaumentação.....	76
Figura 41 -	Massa acumulada e massa recuperada para o tolueno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaumentação.....	77
Figura 42 -	Massa acumulada e massa recuperada para o etilbenzeno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaumentação.....	78
Figura 43 -	Massa acumulada e massa recuperada para o xileno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III -	79

com BRP e com bioestimulação e bioaumentação.....

Figura 44 -	Série histórica de remoção do contaminantes nos os quatro protótipos testados: (a) Naftaleno, (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno, (d) Xileno.....	81
Figura 45 -	Valores de C/C_0 versus tempo para todos os contaminantes: (a) Naftaleno (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno (d) Xilenos.....	83
Figura 46 -	Protótipo do Caso II (BRP e Bioestimulação) ao final do experimento.....	87
Figura 47 -	Protótipo do caso III (BRP, Bioestimulação e Bioaumentação) ao final do experimento.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos BTEX e reações estequiométricas da biodegradação aeróbia e anaeróbia.....	25
Tabela 2 - Umidade (%) e Matéria Orgânica (%) dos dois tipos de turfa testados.....	55
Tabela 3 - Valores de permeabilidade das diferentes misturas de areia e turfa comercial (solo orgânico) testados	56
Tabela 4 - Valores de permeabilidade das diferentes misturas de areia e turfa natural testados.....	56
Tabela 5 - Cálculo da porosidade da BRP - areia [95%] +Turfa [5%] e da areia nos protótipos com e sem barreira (controle).....	58
Tabela 6 - Valores máximos de C/C_0 atingidos pela rodamina nos protótipos e o tempo necessário para tanto – Controle (sem BRP), Caso I (com BRP).....	73
Tabela 7 - Valores máximos de C/C_0 atingidos em cada tratamento para cada contaminante e o tempo necessário para tanto – Controle (sem BRP), Caso I (com BRP), Caso II (com BRP e bioestimulação), Caso III (com BRP, bioestimulação e bioaumentação).....	84
Tabela 8 - Valores K_d estimados em g/Kg (g contaminante por Kg de solo) estimados a partir de correlações com K_{oc}	84
Tabela 9 - Valores experimentais para a razão de retenção contamine/solo em g/Kg (g de contaminante por Kg de solo).	85
Tabela 10- Resultados dos valores de pH.....	99
Tabela 11- Resultados dos valores de Condutividade Elétrica ($\mu S/cm$).....	99
Tabela 12- Valores de DQO (mg/L) para entrada e saída dos protótipos	100
Tabela 13- Resultados dos valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L) para as entradas e saídas dos protótipos.....	100

LISTA DE SIGLAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BRP	Barreira Reativa Permeável
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ES	Espírito Santo
LABSAN	Laboratório de Saneamento da UFES
NBR	Norma Brasileira
PAHs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
PTFE	Politetrafluoretileno
TEX	Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
USEPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Contaminação por hidrocarbonetos poliaromáticos	19
3.2	Contaminação por Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno (BTEX)	21
3.3	Contaminação e remediação de solos e de água subterrânea	26
3.4	Barreiras Reativas Permeáveis	31
3.4.1	A Turfa como material para Barreiras Reativas Permeáveis	36
3.5	Uso da técnica de traçadores em água subterrânea	38
3.5.1	Rodamina como traçador de águas subterrâneas	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1	Construção dos protótipos	41
4.2	Escolha do material a ser utilizado nos protótipos	44
4.2	Montagem dos protótipos e barreiras reativas	46
4.3	Injeção de contaminantes	49
4.4	Análises Físico-químicas	49
4.4.1	Demanda Química de Oxigênio – DQO	50
4.4.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO ₅	50
4.4.3	Potencial Hidrogeniônico - pH	50
4.4.4	Condutividade Elétrica	50
4.5	Análises das concentrações de hidrocarbonetos	51
4.6	Ensaio de traçador	53
4.7	Análise dos Dados	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Avaliação do Material Reativo	55
5.2	Ensaio com traçador	58
5.3	Análises físico-químicas	74
5.3.1	pH	74
5.3.2	Condutividade Elétrica	74

5.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	74
5.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	75
5.4 Análise das concentrações dos hidrocarbonetos	76
5.4.1 Avaliação da Massa adicionada x Massa recuperada.....	76
5.4.2 Remoção média dos protótipos	79
5.4.4 Variações para os tempos de detecção e de chegada dos contaminantes	82
5.4.5 Coeficientes de adsorção estimados	84
6 CONCLUSÃO	88
7 RECOMENDAÇÕES.....	90
8 REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE	99

1 INTRODUÇÃO

A importância da água para a manutenção de padrões aceitáveis de qualidade ambiental é indiscutível. Como produto indispensável à manutenção da vida no planeta, a água tem despertado o interesse dos mais diversos setores motivando a elaboração de modelos de uso e gestão capazes de compatibilizar as demandas crescentes com a relativa escassez do produto na qualidade desejada.

A água subterrânea é fonte de água potável para muitas pessoas em todo o mundo. O uso desordenado e a crescente ocupação do solo têm favorecido a contaminação dos aquíferos, trazendo não apenas danos ao meio ambiente, mas também sérias repercussões sócio-econômicas. Nas duas últimas décadas tem se acentuado o desenvolvimento da exploração de águas subterrâneas no Brasil.

A contaminação de aquíferos é um fato muito mais preocupante quando comparado à contaminação das águas superficiais, visto que as águas superficiais rapidamente se renovam e se recuperam após cessar o lançamento de efluentes, ao contrário dos aquíferos. No caso de contaminação de mananciais subterrâneos, a recuperação natural da qualidade da água pode ser tão demorada que, em alguns casos, não é possível os limites permitidos pela legislação ou pelos órgãos ambientais dentro de décadas.

As dificuldades tecnológicas e econômicas associadas à remediação de solos e aquíferos, juntamente com a falta de critérios de qualidade ambiental que levem em consideração fatores específicos do local contaminado, têm dificultado tanto as ações dos órgãos de controle ambiental como a das partes responsáveis pela contaminação. O principal objetivo de ações corretivas de remediação de solo e águas subterrâneas é minimizar o risco à saúde humana e o impacto ao meio ambiente considerando a melhor relação custo-

benefício. Para isso, vários métodos podem ser utilizados, envolvendo tratamentos *in situ*, através da contenção da contaminação ou adoção de metodologias baseadas na atenuação natural dos contaminantes, ou tratamentos *ex situ*, e a remoção de solo (seguida por incineração ou disposição em aterros de resíduos perigosos).

Uma das metodologias empregadas com relativo sucesso envolve uso de sistemas de contenção, imobilização e remediação da contaminação através do uso de barreiras reativas permeáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral fazer uma avaliação da utilização de barreiras reativas permeáveis no processo de remediação de aquíferos contaminados por hidrocarbonetos, enfatizando a sua aplicabilidade e limitações.

2.2 Objetivos específicos

- Testar a capacidade de retenção de contaminantes de uma barreira reativa permeável (BRP) em um protótipo de aquífero montado em laboratório;
- Definir o material a ser utilizado na construção da Barreira Reativa Permeável;
- Testar a capacidade de retenção de contaminantes da barreira reativa escolhida com um composto traçador e, dessa forma, verificar a eficiência da Barreira Reativa Permeável na retenção de contaminantes orgânicos;
- Simular contaminação por hidrocarbonetos (naftaleno, tolueno, etilbenzeno e xileno) para investigar o comportamento dos diferentes contaminantes com relação à Barreira Reativa Permeável utilizada considerando bioestimulação e bioaugmentação;
- Comparar as eficiências de atenuação de contaminantes nos protótipos de barreira reativa permeável (BRP).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminação por hidrocarbonetos poliaromáticos

A contaminação de solos por hidrocarbonetos é uma consequência da atividade antropogênica. Os hidrocarbonetos podem ser encontrados em todos os compartimentos ambientais, incluindo o solo, a água e o ar (JACQUES et al., 2007). A contaminação ocorre principalmente devido à produção industrial, em especial, a fabricação de corantes, de fibras sintéticas, à produção de carvão vegetal, à extração do carvão mineral e aos processos de extração, transporte, refino, transformação e utilização do petróleo e de seus derivados (MARIANO et al., 2007). Devido a estas atividades, o solo recebe anualmente quantidades consideráveis dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) que, em função da complexidade de sua estrutura química, da sua baixa solubilidade em água (como exemplo, a do naftaleno é de somente 32 mg/L) (JACQUES et al., 2007) e da forte tendência de sorção à fase sólida do solo, tornam-se recalcitrantes e permanecem por longos períodos no ambiente, o que aumenta a possibilidade de exposição de humanos e animais a esses compostos (MARIANO et al., 2007).

Os PAHs caracterizam-se por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. São formados durante a combustão incompleta ou pirólise de materiais contendo carbono e hidrogênio (MARIANO et al., 2007; FOENER E MARTINS, 2008; VESELA et al., 2006). PAHs são solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. De modo geral, quanto maior o peso molecular, mais baixa a solubilidade em água (MARIANO et al., 2007). Os PAHs de baixa massa molecular têm uma toxicidade aguda significativa, enquanto os PAHs de maior massa molecular apresentam potencial mutagênico e carcinogênico (FERREIRA, 2006).

Há fortes evidências que os poliaromáticos são capazes de causar câncer em peixes e moluscos. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com o formato e estrutura molecular. A forma molecular dos isômeros dos poliaromáticos está diretamente relacionada com a atividade biológica e conseqüentemente com sua toxicidade (CETESB, 2008).

Devido à sua natureza lipofílica, os PAHs podem penetrar facilmente nas membranas biológicas e se acumular nos organismos vivos (RIBEIRO, 2007).

Hidrocarbonetos aromáticos, tanto os mono ou policíclicos, apresentam ainda, recalcitrância, baixa volatilidade, resistência à biodegradação microbiana, forte afinidade por sedimentos e bioacumulação em cadeias alimentares (JACQUES, 2002). A Agência Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) já identificou 16 compostos de PAHs que são extremamente poluentes e cujo níveis em efluentes devem ser constantemente monitorados (MARIANO, 2006). No ambiente, os PAHs podem sofrer volatilização, foto-oxidação, oxidação química, bioacumulação e adsorção em partículas do solo (JACQUES et al., 2002).

O naftaleno ($C_{10}H_8$) é um composto poliaromático relativamente simples formado por dois anéis benzênicos fundidos. O naftaleno sublima facilmente em temperatura ambiente e tende a ser fortemente adsorvido pelo solo, sendo um composto que atinge rapidamente o lençol freático em caso de contaminação do solo com o mesmo. Especificamente o naftaleno pode causar diferentes efeitos no homem em casos de inalação ou ingestão como: anemia hemolítica, catarata, aumento do baço, além de danos aos rins e cérebro (ALVES, 2007).

3.2 Contaminação por Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno (BTEX)

Tolueno, etilbenzeno, xilenos (orto, meta e para) e principalmente benzeno são os principais contaminantes em toxicidade, presentes em combustíveis, em especial, a gasolina. Os derivados mais simples do benzeno possuem nomes próprios: o metilbenzeno é denominado tolueno, e os três dimetilbenzeno são denominados xilenos.

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são contaminantes ambientais frequentemente encontrados e a contaminação por esses compostos é altamente preocupante devido ao seu elevado potencial mutagênico e carcinogênico (XU et al., 2003, CHAMBERS et al., 2006).

Estudos com animais e com seres humanos demonstraram a rápida absorção dos compostos BTEX pela via pulmonar, com índices de retenção para seres humanos entre 30 a 80% (MELLO, 2007). Os BTEX sofrem modificações dentro do organismo, ou seja, o organismo apresenta um conjunto de reações catalisadas por enzimas produzidas por bactérias, conhecido como biotransformação, responsável pela conversão das substâncias lipossolúveis em hidrossolúveis, facilitando, assim, sua eliminação. A biotransformação destes compostos pode resultar tanto em produtos menos ou mais tóxicos que o precursor. Intermediários da biotransformação do benzeno podem ser mais tóxicos que o precursor (PEDROZO et al, 2002 apud RIBEIRO 2007).

O benzeno é tóxico quando introduzido no organismo por qualquer via, porém, a intoxicação comumente ocorre por inalação dos vapores, seguida pelas vias oral e dérmica. Estudos ao longo dos anos evidenciaram que o benzeno é um composto carcinogênico tanto para humanos como para animais. Os mecanismos de ação tóxica do benzeno ainda não estão totalmente esclarecidos, embora haja fortes evidências que relacionem seus efeitos à sua biotransformação, com a formação dos seus principais metabólitos: fenol, catecol, muconaldeído e hidroquinona. Muitas pesquisas laboratoriais com animais e estudos epidemiológicos em humanos mostraram a relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de doenças como a leucemia linfóide, leucemia mielomonocítica, neoplasmas

hematológicos, desordens sanguíneas, como a pré-leucemia e anemia apática. Além destas doenças, experimentos com animais comprovaram o aumento do risco de tumores em múltiplas espécies, em múltiplos órgãos (fígado, estômago, pulmões, ovários, e glândulas mamárias), desordens mentais, psiconeuróticas e de personalidade. É provável que estas 31 respostas ocorram devido a interações dos produtos metabólicos do benzeno com o DNA. Observa-se também, ligeiros transtornos digestivos e, no caso das mulheres, existem transtornos da menstruação. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (PEDROZO et al, 2002 apud RIBEIRO 2007; MELLO et al., 2006; TIBURTIUS et al., 2004).

O tolueno é um contaminante ambiental comum, encontrado em muitos locais de despejo de resíduos. Esse composto é depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações, produz fadiga, fraqueza e confusão mental. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e diarreia. Secundariamente aos vômitos podem ocorrer manifestações de tosse, sufocação, broncoespasmo e cianose. Na inalação de seus vapores observa-se: estado de euforia, instabilidade emocional, incoordenação muscular, cefaléia, vertigens, náuseas e vômitos. Após esta fase inicial o intoxicado apresenta uma irritabilidade acentuada, cefaléia, náuseas e astenia. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado, podendo causar danos ao cérebro (PEDROZO et al., 2002 apud RIBEIRO 2007; TIBURTIUS et al., 2004). O tolueno é facilmente absorvido pelas vias aéreas de mamíferos, tendo absorção mais lenta pelo trato gastrointestinal, e é irregularmente distribuído pelo sistema nervoso. Concentra-se mais no bulbo e ponte, e menos no hipotálamo e tálamo. O mecanismo de ação tóxica do tolueno é ainda desconhecido. Identicamente a outros solventes orgânicos, apresenta uma ação predominantemente depressora do sistema nervoso central. Estudos em animais, expostos durante três dias a concentrações de 500, 1.500 ou 3.000 ppm de tolueno, demonstram aumento considerável na concentração hepática do citocromo P-450 (RIBEIRO 2007).

A exposição ao xileno resulta no aparecimento de cefaléia, transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta; também pode causar

dores de cabeça, náuseas e vômitos, além do cansaço e danos ao estômago. Os riscos à saúde por efeitos agudos podem ocorrer imediatamente ou pouco tempo após a exposição a xilenos. Nas exposições crônicas os sinais e sintomas mais importantes compreendem anemia moderada, cefaléia, anorexia, estado de fadiga, náuseas e hemorragia na mucosa nasal. Altos níveis podem causar tonteiras, delírios, desmaios e até a morte (PEDROZO et al., 2002 apud RIBEIRO 2007; TIBURTIUS et al., 2004). O xileno é facilmente absorvido pelo sistema respiratório e cerca de 95% absorvido é biotransformado e excretado, sendo que seus isômeros são capazes de induzir o sistema enzimático microsossomal de oxidases mistas que contêm o citocromo P-450, sendo facilmente absorvido pelo tegumento. Como efeito, apresenta uma atividade depressora sobre o sistema nervoso central (RIBEIRO, 2007).

Os riscos à saúde, devido à exposição aguda a etilbenzeno, são tonteiras, delírios, dores de cabeça e vômito, convulsões, coma e/ou morte. Também pode irritar os olhos, nariz e garganta. Os efeitos podem ocorrer algum tempo após a exposição ao etilbenzeno e podem permanecer por meses ou anos. A exposição repetida pode causar riscos à vida (PEDROZO et al., 2002 apud RIBEIRO 2007).

O principal problema relacionado a combustíveis derivados de hidrocarbonetos, como a gasolina, e sua liberação através do derramamento de tanques subterrâneos em aquíferos, reside na dissolução na água subterrânea dos BTEX, que se encontram em concentrações significativas na gasolina, onde sua fração em volume pode ser superior a 20% (CETESB, 2001). Os BTEX são compostos leves e que possuem considerável solubilidade em água (Tabela 1), estão entre os mais móveis e potencialmente tóxicos compostos quando liberados no ambiente podendo afetar o sistema nervoso central e causar leucemia em uma exposição crônica (MANCINI, 2002; CHAMBERS et al., 2006), conforme descrito anteriormente.

Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. A gasolina derramada, inicialmente, estará presente no subsolo como líquido leve de fase não aquosa (LNAPL). Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente. Os hidrocarbonetos

monoaromáticos (BTEX) são os contaminantes que se dissolvem mais rápido em águas subterrâneas (CETESB, 2001).

No Brasil, o valor de intervenção para o benzeno é 5 ppb. Os valores de intervenção do tolueno, etilbenzeno, xilenos e são, respectivamente, 700, 300 e 500 ppb. (CRESCÊNCIO JUNIOR, 2008).

Uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos têm sido utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos na água subterrânea. Mesmo que todos os problemas operacionais dos processos de remediação sejam resolvidos, vários anos são necessários para que os padrões de qualidade de água sejam atingidos (MACINI, 2002).

Após a contaminação do lençol freático, a pluma irá se deslocar e será atenuada por diluição, dispersão, adsorção, volatilização e degradação. A degradação, que pode ser biótica ou abiótica, é o único mecanismo natural que leva a transformação dos contaminantes, podendo inclusive transformá-los em compostos inócuos a saúde. A biodegradação dos compostos BTEX pode ser representada por uma reação química onde os hidrocarbonetos servem como doadores de elétrons que, em que em presença de nutrientes, de microorganismos e de aceptores de elétrons, são transformados em água, dióxido de carbono, e mais microorganismos (CETESB, 2001; MANCINI, 2002). Os elétrons aceptores podem ser injetados sozinhos ou em combinação. A Tabela 01 apresenta as principais reações de degradação dos monoaromáticos e algumas propriedades físico-químicas (FAHADIAN et al, 2008).

Tabela 01 - Propriedades dos BTEX e reações estequiométricas da biodegradação aeróbia e anaeróbia

Composto	Algumas propriedades	Reações de biodegradação
Benzeno C_6H_6	Peso molecular: $78,11 \text{ g/mol}$	$C_6H_6 + 7,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$ $C_6H_6 + 6NO_3^- + H^+ \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3N_2$
	Solubilidade†: 1791 ppm a 25°C	$C_6H_6 + 15Mn^{4+} + 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 15Mn^{2+}$ $C_6H_6 + 30Fe^{3+} + 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 30Fe^{2+}$
	Densidade: $0,8787 \text{ g/cm}^3$	$C_6H_6 + 3,75SO_4^{2-} + 7,5H^+ \rightarrow 6CO_2 + 3,75H_2S + 3H_2O$ $C_6H_6 + 4,5H_2O \rightarrow 2,25CO_2 + 3,75CH_4$
Tolueno C_7H_8	Peso molecular: $92,14 \text{ g/mol}$	$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$ $C_7H_8 + 7,2NO_3^- + 7,2H^+ \rightarrow 7CO_2 + 7,6H_2O + 3,6N_2$
	Solubilidade†: 535 ppm a 25°C	$C_7H_8 + 18Mn^{4+} + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 18Mn^{2+}$ $C_7H_8 + 36Fe^{3+} + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 36Fe^{2+}$
	Densidade: $0,8669 \text{ g/cm}^3$	$C_7H_8 + 5SO_4^{2-} + 9H^+ \rightarrow 7CO_2 + 4,5H_2S + 4H_2O$ $C_7H_8 + 4,5H_2O \rightarrow 2,25CO_2 + 4,5CH_4$
Etil- benzeno (B). e Xileno (X) (m-, o- e p-) C_8H_{10}	Peso molecular: $106,16 \text{ g/mol}$	$C_8H_{10} + 10,5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$ $C_8H_{10} + 8,4NO_3^- + 8,4H^+ \rightarrow 8CO_2 + 9,2H_2O + 4,2N_2$
	Solubilidade† (E): 161 ppm a 25°C	$C_8H_{10} + 21Mn^{4+} + 16H_2O \rightarrow 8CO_2 + 9,2H^+ + 21Mn^{2+}$ $C_8H_{10} + 42Fe^{3+} + 16H_2O \rightarrow 8CO_2 + 42H^+ + 42Fe^{2+}$
	Solubilidade† (X): 146-151 ppm a 25°C	$C_8H_{10} + 5,25SO_4^{2-} + 10,5H^+ \rightarrow 8CO_2 + 5,25H_2S + 5H_2O$ $C_8H_{10} + 5,5H_2O \rightarrow 2,75CO_2 + 5,25CH_4$
	Densidade (E): $0,867 \text{ g/cm}^3$	
	Densidade (X): $0,861-0,880 \text{ g/cm}^3$	

Fonte: Fahadian et al (2008)

† - em água.

3.3 Contaminação e remediação de solos e de água subterrânea

Uma vez penetrado no subsolo, o contaminante torna-se suscetível a uma variedade de processos geoquímicos e biológicos, os quais determinam a sua mobilização ou mesmo transformação no meio poroso (NOBRE; NOBRE; 2003).

Baseando-se em classificações anteriormente propostas, pode-se descrever as várias fases da contaminação no solo da seguinte forma (AZAMBUJA et al 2002 apud ANGIELLI, 2007; FREEZE; CHERRY, 1979):

- a) Fase Livre – constitui na porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água, que caso sejam mais leves que a água (LNAPL), fica sobre o topo do aquífero livre, pode ser mais espessa em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume do produto derramado;
- b) Fase residual: caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos que pode ser adsorvida aos colóides orgânicos e minerais do solo e ou retidos por forças de capilaridade nos poros do solo. Em decorrência das variações freáticas, a fase residual ocupa uma faixa sobre a extremidade da fase livre. Essa faixa pode ser mais ou menos significativa, dependendo da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático;
- c) Fase dissolvida – constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e solubilidade e que dissipa-se abaixo no nível da água subterrânea.
- d) Fase vapor – constitui uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros solo. A fase vaporizada pode estar presente em meio às demais fases, mas é mais significativa na região vadosa ou zona vadosa, que é representada pela porção não saturada com água no perfil do solo. A biodegradação da fase vapor é mais rápida do que da fase aquosa (DAY et al., 2001).

e) Fase adsorvida – pode ocorrer tanto na fase pura ou na fase dissolvida. O contaminante sofre particionamento como resultado de adsorção ou troca de íons. Como resultado, parte da massa de contaminantes fica retida pela fase sólida do solo. Eventualmente, caso não haja degradação do contaminante nessa interação (precipitação), a fase adsorvida pode sofrer dessorção e voltar à fase dissolvida.

As tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas sofreram inúmeras mudanças nas últimas duas décadas. Essas mudanças ocorreram num ritmo relativamente rápido, sobretudo como resultado de pressões exercidas pela indústria para que houvesse uma contínua melhoria da relação custo-benefício para as tecnologias disponíveis e com maior preferência no mercado (NOBRE; NOBRE; 2003). A remediação de solos contaminados pode ser um processo bastante difícil e demorado, pois sua eficiência é intrinsecamente dependente das interações dos contaminantes com o meio ambiente. Há grande dificuldade de se prever o comportamento de um xenobiótico, uma vez exposto ao meio, pois o ambiente é totalmente heterogêneo e complexo. Os compostos podem ser, de maneira geral, retidos, transformados ou transportados (ANGILELLI, 2007).

Nos solos, a degradação dos hidrocarbonetos pode ser limitada por vários fatores incluindo a incapacidade dos microrganismos autóctones em metabolizar eficientemente esses compostos, a falta de nutrientes à microbiota degradadora ou a baixa biodisponibilidade dos hidrocarbonetos aos microrganismos degradadores. Essa baixa disponibilidade é devida à sorção dos hidrocarbonetos à fase sólida mineral e orgânica do solo (MARIANO, 2006). Para superar estas limitações e promover uma eficiente remoção dos contaminantes do ambiente, podem-se utilizar técnicas de biorremediação *in situ*, como a atenuação natural, a bioaugmentação, bioestimulação, fitorremediação e “landfarming”, ou técnicas de biorremediação *ex situ*, com o uso de compostagem e de biorreatores (JAQUES et al, 2007).

Para a degradação dos hidrocarbonetos é necessário que ocorra uma reação redox em que o hidrocarboneto é oxidado (doador de elétrons) e um aceptor de elétrons é reduzido. Vários compostos atuam como aceptores de elétrons, dentre os quais se destacam oxigênio molecular (O_2), íon nitrato (NO_3^-), os óxidos de ferro III e íons sulfato (SO_4^{2-}). Bactérias aeróbias utilizam o oxigênio molecular como aceptor de elétrons e as bactérias anaeróbias utilizam os íons nitrato, sulfato, óxidos de ferro,

entre outros (LOURENÇO 2006). A introdução do oxigênio em águas subterrâneas para promover a biodegradação aeróbica, por exemplo, pode ser realizado através dos sistemas de aeração in-situ ou, por exemplo, através da adição de soluções de peróxido de hidrogênio no meio (NOBRE; NOBRE, 2003).

Tratamentos físicos separam os contaminantes do solo sem destruí-los ou modificá-los quimicamente, mas apresentam muitas limitações, destacando-se o alto custo. Quando os hidrocarbonetos percolam o solo, grande quantidade permanece sorvida na matriz (aproximadamente 50%) diminuindo com isso a eficiência de remoção (MARIANO, 2006). Processos biológicos, por outro lado, são uma tecnologia promissora para remover esses contaminantes principalmente devido à simplicidade e eficiência de custo quando comparados a outras alternativas (MARIANO, 2006).

De acordo com Alvez (2007), a escolha de uma técnica de remediação de aquíferos está ligada, principalmente, a determinadas características da área contaminada:

- Características geológicas, como aspectos estratigráficos, estruturais e litológicos da rocha/ou sedimentos que formam o aquífero.
- Características hidrogeológicas do aquífero, como relação água de superfície/água subterrânea, definição do tipo de aquífero, propriedades hidráulica (condutividade hidráulica, porosidade, transmissividade e interconexões com outros aquíferos) direção de fluxo da água subterrânea.
- Características físico-químicas do contaminante e da pluma de contaminação.

No Brasil, as principais técnicas utilizadas para remediação de aquíferos contaminados por BTEX são: bombeamento-e-tratamento, extração de vapores, extração multifásica, aspersão de ar, atenuação natural, biorremediação e bioaspersão (CETESB, 2007).

Biorremediação pode ser considerada tecnologia promissora para tratar locais contaminados mediante o uso de agentes biológicos capazes de modificar ou decompor poluentes alvos (MARIANO et al., 2007).

A biorremediação consiste na transformação ou destruição de contaminantes orgânicos por decomposição biológica, pela ação de microrganismos de ocorrência natural no solo (bactérias, fungos e protozoários). Praticamente todos os compostos

orgânicos são passíveis de biodegradação incluindo os hidrocarbonetos derivados do petróleo, os preservantes de madeira (creosoto e pentaclorofenol), os solventes halogenados e os pesticidas (MANCINI, 2002). O contaminante pode funcionar como fonte de carbono para os microrganismos, como no caso dos BTEX, sendo necessário o fornecimento de nutrientes como nitrogênio e fósforo, bem como um agente oxidante, que funcione como receptor de elétrons, além de outros nutrientes específicos para cada contaminante (GUERIN et al., 2002; MANCINI, 2002). Muitas vezes o solo possui receptores de elétrons naturais, como ferro férrico e sulfatos. O contaminante pode funcionar também como receptor de elétrons, caso dos solventes halogenados, por exemplo, o tetracloroetileno e triclouroetileno e que não podem ser usados como fonte de carbono (MAYMLO-GATELL et al., 1997).

Dentre as principais vantagens da biorremediação pode-se citar:

- Tecnologias envolvendo biorremediação são aplicáveis a um grande número de compostos orgânicos, dentre eles, gasolina, diesel, solventes não-clorados, resíduos de tratamento de madeira, alguns compostos aromáticos clorados e alguns compostos alifáticos clorados;
- A tecnologia é simples se comparada com outros métodos de remediação;
- Podem ser realizados com pouca ou nenhuma perturbação no local;
- Frequentemente requer mais tempo para realizar as metas de descontaminação que os métodos de remediação tradicionais;
- Requerem um programa de monitoramento por longo prazo;
- Se a taxa de degradação for muito baixa, a pluma poderá migrar;
- É difícil prever com alta confiabilidade o desempenho da atenuação natural;
- Os locais devem apresentar baixo risco para saúde humana e meio ambiente;
- A água contaminada deve estar a uma distância adequada dos potenciais receptores;
- Deve-se ter evidências de que a atenuação natural está de fato ocorrendo no local;
- A atenuação natural funciona melhor em locais com permeabilidade intermediária;
- É uma tecnologia de bom custo-benefício. O custo primário está relacionado aos custos da avaliação do local e monitoramento.

A biorremediação depende de alguns fatores, entre os quais:

- Temperatura
- Solubilidade
- pH
- Oxigênio dissolvido
- Potencial redox
- Concentração e natureza do substrato
- Presença de compostos tóxicos tais como metais pesados
- Efeitos sinérgicos ou antagônicos da microflora

De acordo com CETESB (2001), a biorremediação compreende duas técnicas: bioestimulação e bioaumentação. A bioestimulação é a técnica de biorremediação em que o crescimento dos microrganismos naturais, autóctones ou indígenas da comunidade do local contaminado, é estimulado por práticas que incluem a introdução de oxigênio, nutrientes, substâncias para correção do pH do meio e receptores de elétrons específicos para a degradação da contaminação. Quanto maior a população de microrganismos que degradam o contaminante dentro da área de remediação, mais rápido e mais eficiente será o processo de biorremediação (MARIANO, 2006). Em locais onde, após a contagem das bactérias heterotróficas totais e fungos, foi identificada uma insuficiência de microrganismos indígenas (ou autóctones), capazes de realizar reações necessárias a biodegradação, a aplicação de microrganismos não indígenas (alóctones) poderá ser considerada. Esta técnica consiste na “bioaumentação” ou aplicação de produtos biotecnológicos e quando bem utilizada, pode acelerar a completa biodegradação do contaminante. Para que a bioaumentação seja efetiva, em teoria, deve-se ter certeza de que os microrganismos são específicos para promover a biodegradação total do(s) contaminante(s) presentes na área de interesse até gás carbônico e água, sem acúmulo de subprodutos e metabólitos e os microrganismos aplicados devem atuar em sinergismos com as espécies indígenas do local, sem interferir nos processos biogeoquímicos naturais (CETESB, 2001; MARIANO, 2006).

3.4 Barreiras Reativas Permeáveis

Dentre as técnicas disponíveis para controle da contaminação e até mesmo indução de processos de degradação, as barreiras reativas, às vezes também denominadas barreiras reativas permeáveis, ou PRB, têm sido usadas com sucesso na remediação de água subterrânea (SCHER et al., 2000). Consistem na passagem da água subterrânea contaminada através de uma barreira permeável instalada até a subsuperfície interceptando transversalmente o sentido de escoamento da pluma (Figura 1) (CETESB, 2001).

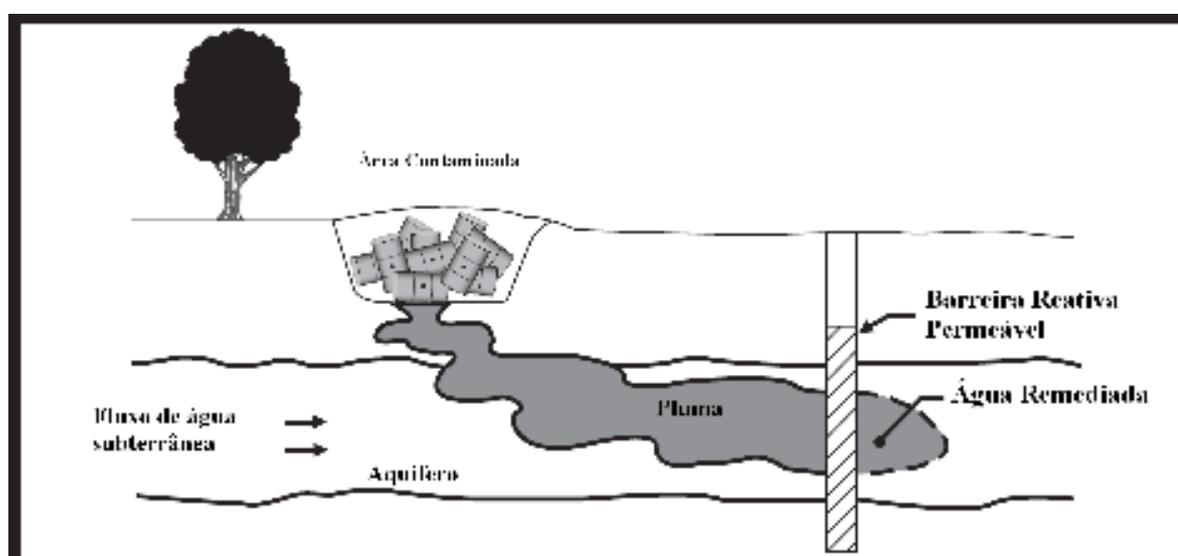


Figura 1 - Esquema de uma barreira reativa permeável (PRB).

A remediação de aquíferos contaminados utilizando BRP surgiu com a utilização de ferro de valência zero para degradação de organoclorados. Isto se deu na Universidade de Waterloo-Canadá, no início da década de 90 (REYNOLDS et al, 1990 apud CRESTENCIO JUNIOR, 2008; GILLHAM; O'HANNESIN, 1994).

As PRB são consideradas uma tecnologia promissora para o tratamento in situ de águas subterrâneas contaminadas. Uma PRB pode ser definida como uma barreira de materiais reativos projetada para interceptar uma pluma de contaminantes fornecendo fluxo preferencial com os meios reativos (SCHER et al., 2000). Uma BRP

não é uma barreira para a água subterrânea e sim para o contaminante. Teoricamente é possível remediar qualquer tipo de contaminante desde que os processos de transformação ou alteração de fase sejam conhecidos e que sejam dadas as condições geoquímicas e microbiológicas favoráveis, além do meio reativo apropriado (GUERIN et al., 2002). As barreiras podem ser implantadas em diversos tamanhos e formas, são projetadas com base em critérios hidrogeológicos específicos do sítio e nos contaminantes existentes na água subterrânea. Os processos que podem reduzir as concentrações de contaminantes incluem: adsorção, precipitação, oxidação, redução, transformações químicas e microbiológicas ou combinações destes processos (PULLS; POWEL, 1999; RODRIGUES-CRUZ et al., 2007).

As BRP constituem uma tecnologia de remediação *in situ* para águas subterrâneas que utiliza reações químicas e bioquímicas para transformar, estabilizar ou imobilizar o contaminante, que em teoria pode ser o suficiente para o tratamento durante anos e até décadas (BLOWERS et al., 2000, LI; LAWSON, 2006). O desenvolvimento das barreiras reativas permeáveis (BRP) é uma tentativa de fazer melhor uso das tecnologias naturais, de forma a acelerar as reações (NOBRE; NOBRE, 2003).

As principais vantagens da utilização das BRP são: trata-se de um tratamento realizado no próprio ambiente contaminado, é uma tecnologia de remediação confiável e é economicamente viável comparada aos tratamentos tradicionais, pois apresenta baixos custos de operação e de manutenção (BIRKE; ROSENAU, 2003; VANSTONE et al., 2005).

Contudo, as BRP apresentam algumas desvantagens entre elas o alto custo para escavação do local e instalação da barreira, o que limita a aplicabilidade a aquíferos superficiais ou a pouca profundidade, além de poucos estudos sobre o desempenho em longo prazo. O desempenho de longo prazo é um fator de grande importância já que a eficiência da barreira pode diminuir ao longo do tempo devido à redução da permeabilidade causada pela precipitação de material e a colmatação de poros (CUNNINGHAN; RENHARD, 2002).

Os principais processos de remoção dos contaminantes que ocorre em uma BRP são: transformação do contaminante em uma substância menos tóxica e imobilização do contaminante dentro da barreira (SCHER et al., 2000).

Para o processo de projeto e implantação de uma PRB deve-se fazer uma coleta de dados para caracterização do local, a elaboração de um modelo conceitual que será usado em testes de laboratório para preparação de um projeto preliminar e um teste piloto. Com base no teste piloto, é elaborado o projeto executivo para que a barreira possa ser implantada no local. A eficiência do tratamento é verificada pela interpretação de dados analíticos obtidos em amostras oriundas de sistema de monitoramento a jusante, a montante e também internamente às paredes ou trincheiras (VOGAN, et al, 1999).

Os materiais reativos das PRB podem ser misturados com cascalho ou areia para aumentar a permeabilidade e reduzir os custos. Os principais fatores que influenciam os custos do método são a condutividade hidráulica, as concentrações dos contaminantes, as taxas de degradação, as concentrações-alvo da remediação, a profundidade, largura e espessura saturada da pluma e os materiais reativos da PRB (CETESB, 2001).

Os primeiros tratamentos com barreiras reativas iniciaram-se em 1985 com a construção de unidades permanentes e semi-permanentes com o objetivo de conter uma pluma de contaminação (Mc GOVERN et al., 2002; GUERIN et al., 2002).

Desde 1995, as barreiras reativas vêm sendo utilizadas em larga escala, entre os anos de 1999 e 2002 foram construídas aproximadamente 40 barreiras reativas no mundo (BIRKE, 2003). Os principais contaminantes envolvidos eram compostos clorados e o principal meio reativo das barreiras era o ferro metálico (SCHER et al, 2000; BIRKE, 2003). Segundo Vesela e outros (2006) existem mais de 60 barreiras reativas permeáveis instaladas e em funcionamento no mundo, contudo desse total, poucas barreiras são utilizadas na remediação de contaminação por derivados de petróleo e por compostos aromáticos.

No Brasil foi instalada uma barreira reativa para tratamento de uma pluma de mercúrio, subjacente às instalações de uma unidade da Braskem, no Pólo Petroquímico de Camaçari na Bahia (NOBRE et al, 2007).

De acordo com Birke et al. (2003) há necessidade de estudos para o tratamento de compostos aromáticos como BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno) e poliaromáticos, já que a tecnologia apropriada e catalisadores abióticos efetivos ainda não foram caracterizados.

A definição de parâmetros da BRP, como a composição da mistura reativa e sua geometria, dependem fundamentalmente dos processos de eliminação e/ou transformação do contaminante mais adequado para as condições de cada local. Uma série de materiais ou componentes reativos vêm sendo analisados nos últimos anos, com o objetivo de avaliar seus potenciais de remediação/degradação para diferentes tipos de compostos inorgânicos, tais como metais pesados, e orgânicos, derivados de solventes industriais e derivados de petróleo (GUSMÃO et al., 2004).

Uma BRP pode ser construída de forma contínua - utilizando um único tipo de material - ou como um sistema do tipo *funnel-and-gate* (Figuras 2 e 3) (Mc GOVERN et al., 2002). Esse sistema é normalmente executado com dois materiais distintos, ou seja, um trecho confinante com reduzida condutividade hidráulica, que tem o objetivo de induzir o fluxo em direção à porção reativa da BRP; e uma porção reativa, constituída de material mais permeável, com o objetivo de proporcionar os processos de eliminação/transformação do contaminante na mesma (GUSMÃO et al., 2004).

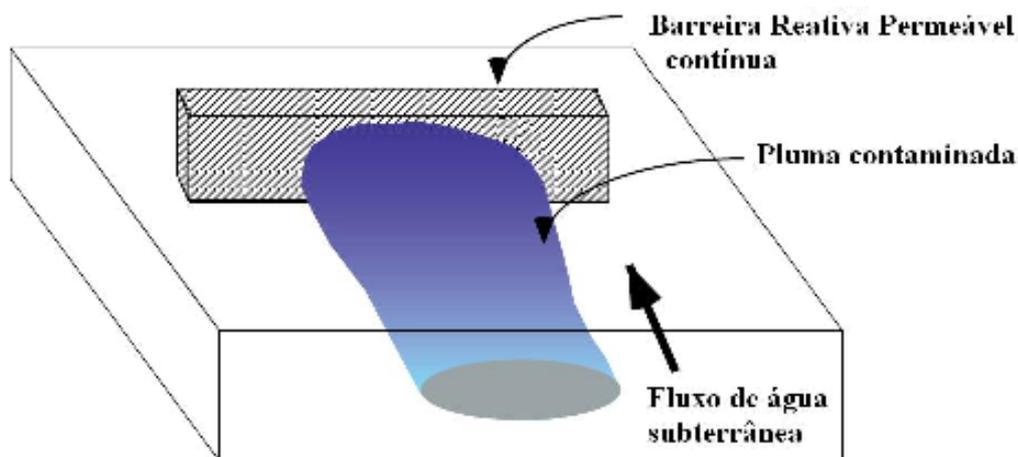


Figura 2 - Desenho esquemático de pluma contaminada sendo remediada por barreira reativa permeável contínua.

Fonte: USEPA (1998).

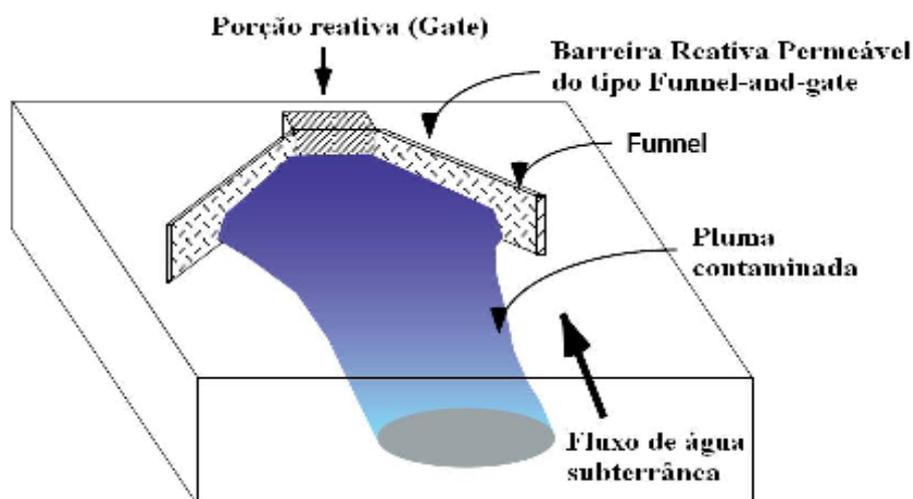


Figura 3 - Desenho esquemático de pluma contaminada sendo remediada por barreira reativa permeável do tipo *funnel-and-gate*.

Fonte: USEPA (1998).

Sistemas de tratamento através de barreiras reativas devem ser projetados para permanecer efetivos enquanto houver dissolução de contaminantes nas fontes residuais. Desta maneira, a vida útil do sistema de tratamento deve ser compatível com a duração da dissolução dos contaminantes nas fontes secundárias (GUSMÃO, 1999).

A seleção do material a ser utilizado na célula reativa de uma barreira permeável deve obedecer alguns critérios básicos, conforme Gavaskar (1999):

- Ser reativo o suficiente para que as reações químicas degradem o contaminante durante um tempo de residência economicamente viável.
- Ser capaz de manter sua reatividade sob as condições geoquímicas específicas do aquífero por um tempo que seja também economicamente viável.
- Ser disponível em larga escala por um preço viável.
- Capacidade de manter a condutividade hidráulica do meio ao longo do tempo, evitando a formação de precipitados e uma conseqüente colmatação do reator.
- Os produtos gerados pelas reações químicas entre o material do reator e o contaminante devem ser ambientalmente compatíveis.

3.4.1 A Turfa como material para Barreiras Reativas Permeáveis

A turfa, abundante em regiões subtropicais, é utilizada para remediar solos ou sistemas aquáticos atingidos por derramamento de petróleo ou derivados, na agricultura como fertilizante, além do uso como combustível. (VECCHI, 2006). Trata-se de um sedimento orgânico recente, em geral de idade holocênica, formado a partir da decomposição de matéria orgânica vegetal em ambiente anóxico, úmido e ácido. Corresponde ao estágio inicial do processo de transformação natural de restos de vegetais em carvão mineral (PEDRONI; PIRES, 2000). Sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso, altamente polar, com elevada capacidade de adsorção, principalmente para metais de transição e moléculas orgânicas polares (COUILLARD, 1994). A turfa é um recurso mineral encontrado em todo o território brasileiro (VECCHI, 2006).

Considerando os materiais que podem ser utilizados na composição da barreira reativa, a turfa possui diferentes características que a fazem uma ótima candidata para a sua aplicação: é rica em carbono que é uma fonte essencial de energia para os processos de biodegradação, é relativamente fácil de ser encontrada e é um

material considerado barato, age como um doador de elétrons e tem alta capacidade de sorção de compostos orgânicos (BROWN et al 2000; KAO; LEI, 2000). De acordo com Scher et al (2000) e Brown et al (2000), a turfa e outros materiais húmicos têm alta capacidade de retenção de compostos orgânicos apolares e metais pesados. Su e Puls (2007) destacaram a importância da turfa na remoção de nitrato em água subterrânea. McGovern et al (2002) constataram, em campo, que barreiras reativas permeáveis constituídas por turfa são eficientes na retenção de hidrocarbonetos derivados de petróleo, principalmente etil-benzeno, tolueno, xileno e as frações C6-C9. A composição básica da turfa é carbono (50 a 60%), oxigênio (30 a 45%), hidrogênio (5 a 6%) e nitrogênio (1 a 2%) segundo Kao e Lei (2000) e Kao e outros (2001).

Guerin et al. (2002) confirma que materiais contendo substâncias húmicas como a turfa tem alta capacidade de sorção de hidrocarbonetos derivados de petróleo. Em seus estudos com barreiras reativas do tipo *funnel-and-gate*, concluíram que turfa é capaz de remover de 63 a 96% de hidrocarbonetos aromáticos dissolvidos em águas subterrâneas contaminadas.

Vogan et al. (1999), Kao e Lei (2000) e Kao et al. (2001) demonstraram através de protótipos que barreiras reativas permeáveis compostas por turfa também têm grande eficiência na remediação de compostos clorados em solos. Essa eficiência é aumentada quando são adicionados microorganismos aeróbios selecionados a barreira. Blowers et al. (2000) reforça a idéia de que barreiras utilizando a biodegradação são consideradas mais eficientes.

Vesela et al. (2006) em seus experimentos laboratoriais com barreiras reativas compostas de substâncias húmicas conseguiram alcançar uma remoção de aproximadamente 99,9% de BTEX e 57,3% de naftaleno da água subterrânea contaminada.

Sea e Bishop (2008) testaram a biodegradação de naftaleno em protótipos de aquíferos com barreiras reativas compostas por material orgânico vegetal e alcançaram altas taxas de remediação.

3.5 Uso da técnica de traçadores em água subterrânea

Quando se deseja estudar as características do perfil de deslocamento de fluidos em sistemas simples ou complexos, a técnica mais indicada é a de traçadores que consiste em adicionar um material previamente marcado no sistema e observá-lo se deslocando no meio (RAMOS, 2006)

Traçadores artificiais são utilizados em larga extensão nos estudos dos parâmetros que afetam o movimento das águas subterrâneas (TURCEK, 1990).

Ahmad et al. (2007) ressaltam a importância do uso de traçadores para a determinação de parâmetros hidrodinâmicos do aquífero. Com o uso de traçadores não conservativos esses parâmetros podem ser determinados com auxílio da equação diferencial unidimensional do transporte por advecção/difusão.

A escolha do traçador é de crucial importância, assim é necessário o estudo detalhado das características de cada traçador assim como as propriedades do meio em que o mesmo será injetado (RAMOS, 2006).

Segundo Ramos (2006), para que o traçador seja considerado ideal para o uso em diversos sistemas, as seguintes condições são requisitos importantes:

- Não deve produzir reações com o meio que venham interferir em sua posterior identificação
- Não deve ser absorvido e/ou adsorvido pelo material do meio;
- No caso de traçadores iônicos não devem ser produzidos fenômenos de troca com os átomos do mesmo tipo existentes no meio;
- A quantidade de traçador a ser usada em uma experiência não deve modificar de forma significativa as características do meio, tais como: densidade, viscosidade e temperatura, para não modificar alterações no fluxo natural;
- O meio não deve ter quantidades detectáveis do traçador a ser adicionado;
- Deve ser facilmente solúvel no meio;
- Deve ser detectável em concentrações baixas;

- Não deve contaminar o meio por longos períodos, evitando, dessa forma, interferências em experiências futuras;
- Deve ser de baixo custo, de fácil manipulação, de fácil detecção e inócuo para os seres vivos.

Traçadores artificiais são normalmente empregados em estudos de pequenas regiões ou em ensaios de curta ou média duração, sendo a injeção do traçador feita de forma intencional e controlada. A medição do traçador é normalmente fácil de ser realizada no campo e no laboratório, porém, o custo financeiro do traçador pode ser significativo (NICANOROV; TRUNOV, 1993). Os principais tipos de traçador utilizados para estudos ambientais são: os químicos (não isotópicos), os corantes fluorescentes e os radioativos (RAMOS, 2006).

O uso de traçadores químicos não isotópicos consiste em adicionar uma quantidade de compostos com propriedades específicas do meio e através de análises físico-química identificá-los, na medida em que se deslocam pelo sistema estudado (MEIGS; BAHR, 1993). Um dos traçadores químicos mais utilizados é o cloreto de sódio, pois a retenção do íon cloreto em sedimentos sólidos é praticamente inexistente, constituindo assim num traçador ideal (RAMOS, 2006).

A utilização de traçadores fluorescentes é baseada na adição de uma quantidade mensurável de corantes com propriedades fluorescentes no meio. As amostras devem ser coletadas e utilizando técnicas fluorimétricas deve-se medir a concentração do traçador em cada amostra (NICANOROV; TRUNOV, 1993). A fluoresceína de sódio (uranina) é o corante mais empregado (RAMOS, 2006).

Nicanorov e Trunov (1993) confirmam a eficiência de traçadores fluorescentes em estudos do comportamento de águas subterrâneas.

Os traçadores radioativos, devido às propriedades de penetração da radiação, são os mais utilizados quando se trabalha com sistemas de difícil acesso. O uso desse traçador é baseado na adição de um radioisótopo no meio e após uma certa distancia é registrada a passagem da nuvem radioativa, sem a necessidade de se coletar amostras, por meio de um detector de radiação (TURCEK, 1990; RAMOS,2006).

Os ensaios com traçadores conservativos (ou seja, que não interagem quimicamente com o meio envolvente) permitem determinar os parâmetros de físicos do escoamento, como velocidade e a dispersividade. Os ensaios não-conservativos por seu lado permitem analisar a componente química do transporte dos contaminantes (LEITÃO et al, 2000).

3.5.1 Rodamina como traçador de águas subterrâneas

A rodamina é um corante sintético fluorescente com coloração que vai vermelho ao rosa e pode ser utilizado como traçador em águas (EWERS; KANWAR, 1993).

Os principais tipos de rodamina utilizadas como traçadores em águas são a rodamina WT (Figura 4) e rodamina B (Figura 5) (KASNAVIA; SABATINI, 1999).

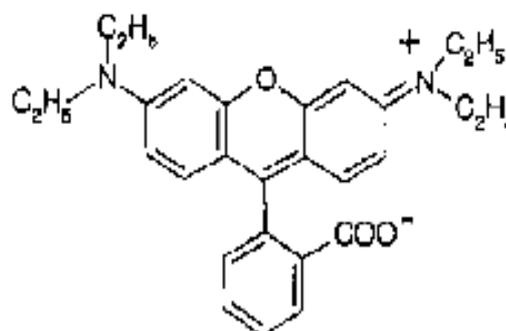
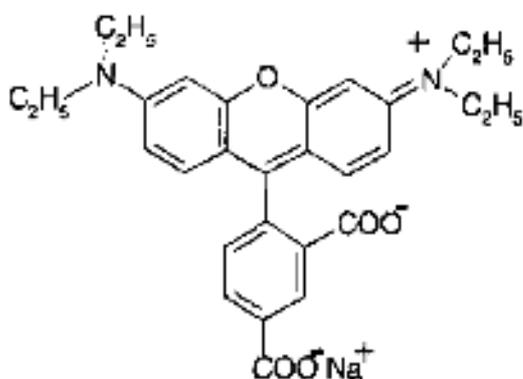


Figura 4: Estrutura química da rodamina WT.

Figura 5: Estrutura química da rodamina B.

A rodamina é recomendada como marcador de águas por ser solúvel em água, não reativa, não tóxica e detectável em concentrações muito baixas (VANSULEVAN et al, 2001).

Gethener al. (2003) utilizaram rodamina WT como traçador em estudos da estrutura de drenagem subterrânea em um aquífero cárstico.

Rose e Adams (1994), ressaltaram a rodamina WT como um excelente marcador conservativo para estudos em um reservatório geotérmico uma vez que ela apresentou-se estável a elevadas temperaturas testadas em laboratório.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Construção dos protótipos

Os ensaios de laboratório foram realizados em protótipos de aquíferos feitos em acrílico soldado construídos em modelos reduzidos de 50 cm de altura, 75 cm de comprimento e 5 cm de largura. O esquema do experimento encontra-se nas Figuras 6 e 7 e o protótipo montado é apresentado na Figura 8. Há 20 portas de amostragem em uma das laterais do modelo espaçadas igualmente que foram utilizadas para a retirada de amostras líquidas. As portas de amostragem possuíam septos de borracha com revestimento interno por PTFE permitindo amostragem com utilização de seringas (Figura 9).

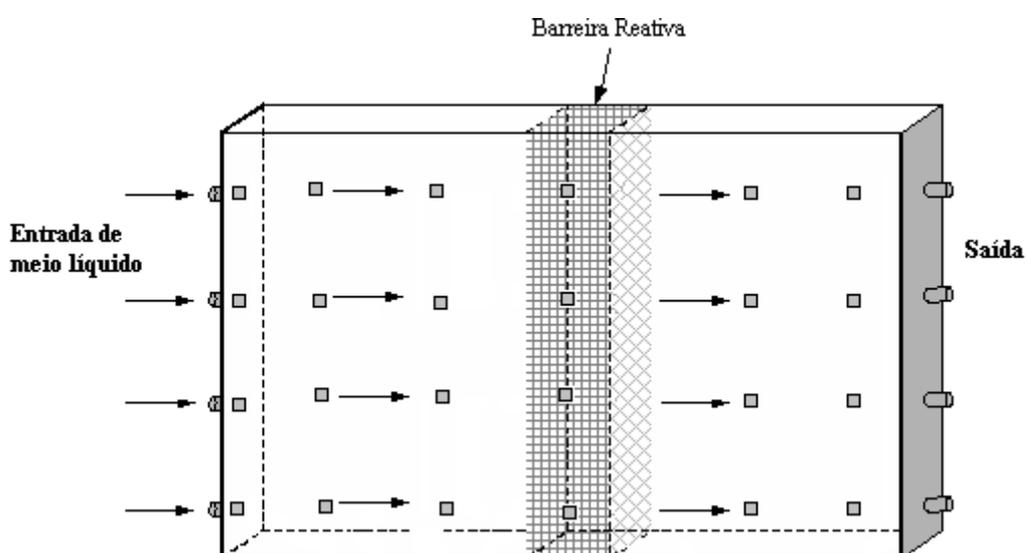


Figura 6 – Esquema do aparato experimental utilizado (20 portas de amostragem).

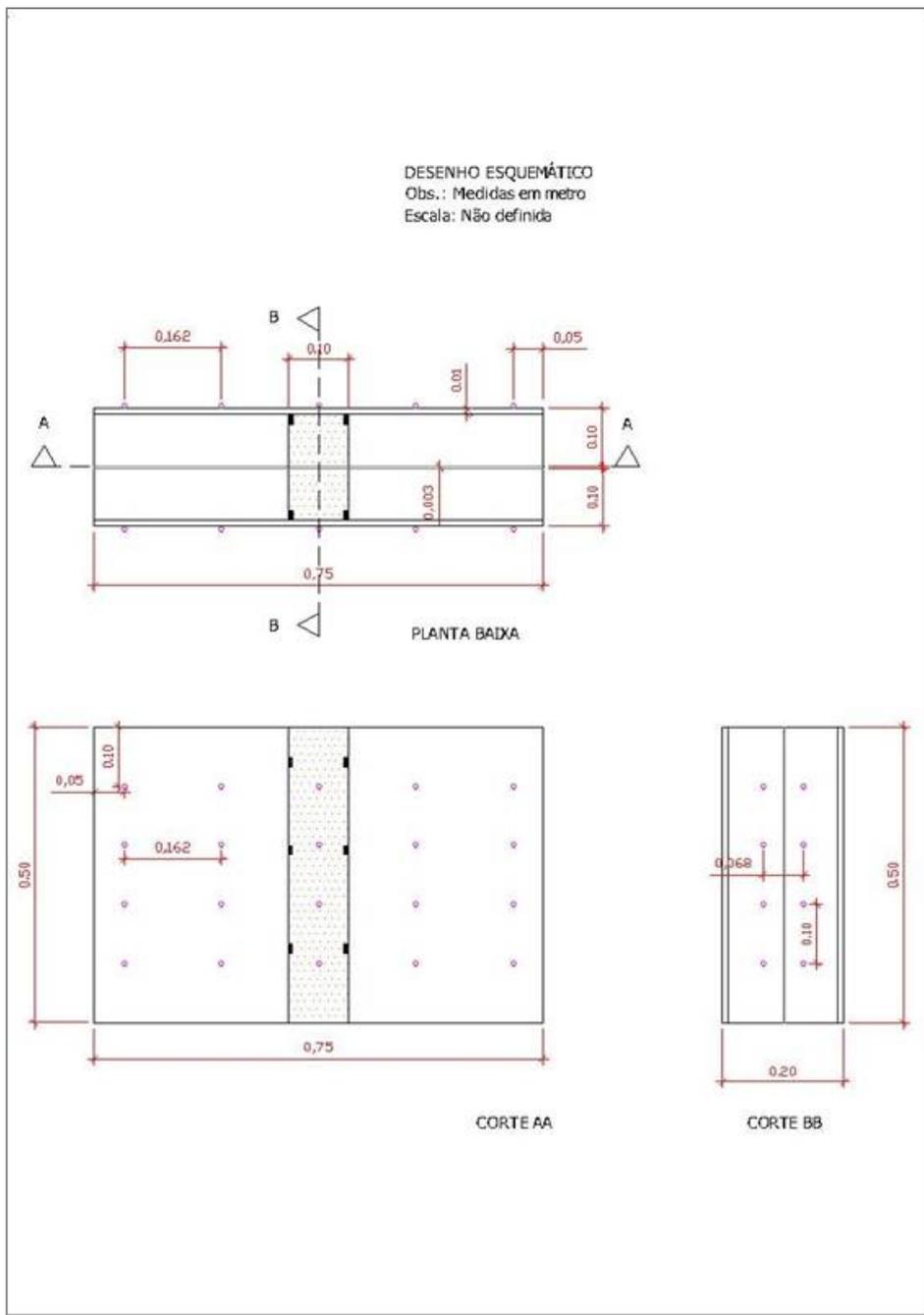


Figura 7 - Desenho esquemático dos protótipos contendo planta baixa, corte AA e corte BB.



Figura 8 - Protótipo construído

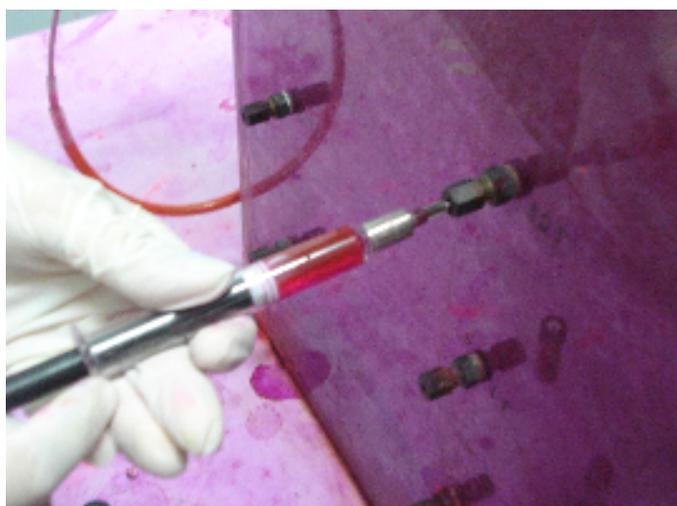


Figura 9 - Retirada de amostra com auxílio de seringa

4.2 Escolha do material a ser utilizado nos protótipos

Os protótipos foram preenchidos com areia quartzosa limpa de granulometria média cor amarela, com condutividade hidráulica média de 10^{-2} cm/s. Na parte central, como indicado na Figura 7, foram construídas as barreiras reativas.

Foram testados dois tipos de turfa para a escolha do material da barreira reativa. A primeira turfa foi a turfa vendida comercialmente com o nome de “solo orgânico” e a segunda foi a turfa natural retirada do município de Viana/ES.

A turfa foi caracterizada quanto ao teor de umidade natural de acordo com a norma NBR 6457/1986 e teor de matéria orgânica por queima a 440°C de acordo com a norma NBR 13600/1996 que também foi feito para a areia.

A areia e a turfa utilizadas foram passadas na peneira número 10 (abertura de malha de 2 mm). A areia foi lavada com água da torneira e seca em estufa a 105°C por 24h, antes da montagem dos experimentos. A proporção entre os componentes da mistura da barreira reativa (areia e turfa) foi definida tendo como base de ensaios de permeabilidade utilizando permeâmetro de carga variável conforme a norma NBR 14545/2000 (Figura 10).

Além disso, foi determinado o peso específico real dos grãos conforme norma NBR 6508/84 (Figura 11).



Figura 10- Permeômetro utilizado nos ensaios de permeabilidade.



Figura 11 - Pícnômetro utilizado nos ensaios de determinação do peso específico real dos grãos.

4.2 Montagem dos protótipos e barreiras reativas

Os protótipos foram construídos com a mistura escolhida de areia e turfa na porção destinada à barreira reativa e o restante foi preenchido com areia.

Durante a construção, o protótipo foi dividido em três partes separadas por placas de acrílico, a parte do meio foi destinada à barreira reativa e as duas partes externas foram preenchidas de areia de modo a simular um aquífero (Figura 12). Após o total preenchimento dos protótipos, as placas de acrílico foram retiradas e a camada superior foi vedada com bentonita.



Figura 12 - Montagem dos protótipos

Após a montagem dos protótipos os mesmos foram preenchidos com água destilada a fim de saturar o meio.

Em todos os casos a alimentação do protótipo foi feita através das portas de entrada indicadas na Figura 6. O fluxo de entrada foi de 10 ml/hora, que é um fluxo típico de águas subterrâneas em meios arenosos, e foi mantido constante através do uso de bombas peristálticas.

Contudo não foi possível que os protótipos se mantivessem totalmente saturados durante todo o experimento. Ficando dessa forma inviável as coletas na altura de 40 cm de todos os protótipos.

Durante a realização dos experimentos três casos foram investigados:

- **Caso I:** Aquífero de areia limpa e barreira de areia/turfa (Figura 13)



Figura 13 - Protótipo contendo a BRP constituída por areia e turfa.

- **Caso II:** Aquífero e barreira como em I incluindo bioestimulação. A bioestimulação foi feita através da adição de meio mínimo de nutrientes e substratos para estimulação do crescimento da microflora natural do solo e da barreira reativa (turfa).

- **Caso III:** Aquífero e barreira como em I incluindo bioestimulação e bioaugmentação. A bioaugmentação foi feita através de inoculação de cultura de microorganismos com capacidade comprovada para biodegradação naftaleno, gasolina e diesel, verificada por Pedroti (2007) o qual enriqueceu esses organismos no LabSan/UFES a partir de amostras de solos da região da Grande Vitória. A cultura era inoculada em meio mínimo líquido e agitada durante 5 dias para o seu desenvolvimento. Após esse tempo, o meio contendo os microorganismos era injetado nas quatro portas de amostragem

onde se localizava a barreira reativa com auxílio de seringa. As injeções com essa suspensão foram feitas quinzenalmente.

Como controle, foi utilizado um protótipo sem a barreira reativa, contendo apenas a areia de granulometria média utilizada nos demais protótipos (Figura 14).

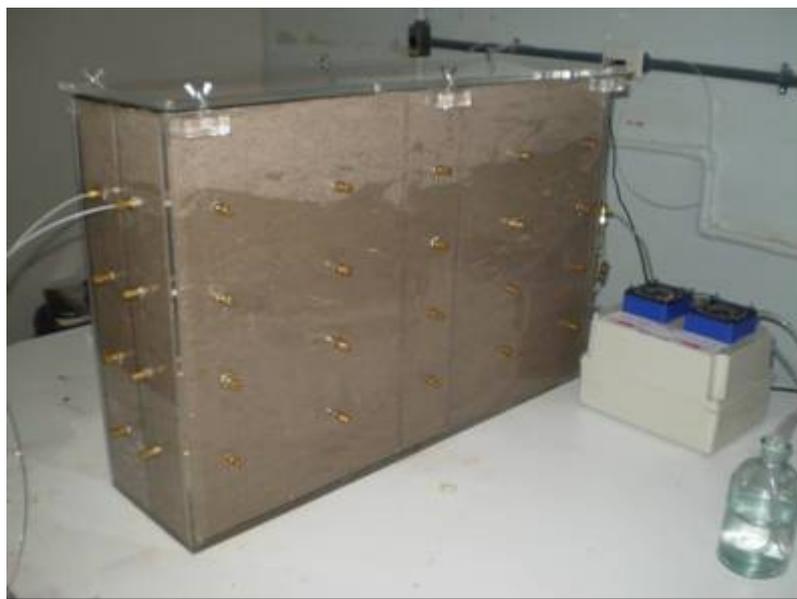


Figura 14 - Protótipo controle, contendo somente areia no lugar destinado a barreira reativa.

Os protótipos foram mantidos durante todo o experimento em ambiente escuro como forma de evitar a fotodegradação e com temperatura controlada de 25°C.

4.3 Injeção de contaminantes

Foram utilizados como contaminantes os seguintes hidrocarbonetos aromáticos: Naftaleno, Etilbenzeno, Tolueno e Xileno. Por questões de segurança, benzeno não foi adicionado devido à sua alta toxicidade e por ser comprovadamente carcinogênico (US-EPA, 1992).

Para o Caso I e controle, a alimentação foi feita com uma solução de “água subterrânea sintética” baseada em Seo e Bishop (2007) composta de 64 mg NaNO_3 , 20 mg NH_4Cl , 80 mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 mg KH_2PO_4 , 2.8 mg CaCl_2 , 7.6 mg MgSO_4 , 1.3 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0224 mg MnSO_4 , 0.0014 mg CuSO_4 , 0.0008 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0.024 mg $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para 1L de água destilada. A essa solução foram adicionados os hidrocarbonetos. A solução injetada não continha nenhum outro nutriente ou substrato. Nos Casos II e III, a alimentação se constituiu de meio mínimo (MM) contendo os hidrocarbonetos. O Meio Mínimo tinha a finalidade de estimular o crescimento dos microorganismos era constituído por 1g NaCl , 5g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 6,2g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,9g KH_2PO_4 , 0,3g MgSO_4 ; 15g de Agar para cada litro de água destilada.

As amostras coletadas eram armazenadas em vials âmbar com tampas contendo septos de silicone/PTFE e eram acondicionadas em geladeira por no máximo 7 dias.

Foram realizadas 11 amostragens e a duração dos experimentos foi de 111 dias.

4.4 Análises Físico-químicas

Foram monitoradas semanalmente a demanda bioquímica de oxigênio (DBO); demanda química de oxigênio (DQO) e pH das amostras de entrada e saída de todos os protótipos de acordo com metodologia do Standard Methods (APHA, 1999).

4.4.1 Demanda Química de Oxigênio – DQO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio foi determinada de oxidação por dicromato de potássio em meio ácido. As leituras eram realizadas em espectrofotômetro HACH CR/2000. Todas as vezes que era preparada solução de Dicromato de potássio foram feitas novas curvas de calibração. A determinação de DQO das amostras era feita imediatamente após as coletas.

4.4.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO₅

As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) foram feitas através de método respirométrico. Foi utilizando oxímetro digital Digimed DM4 que era calibrado semanalmente. O início das análises se deu imediatamente após as coletas.

4.4.3 Potencial Hidrogeniônico - pH

O Potencial Hidrogeniônico (pH) foi determinado por método eletrométrico com uso de pHgâmetro Digimed, modelo DM 20, imediatamente após a coleta. O eletrodo do aparelho era submerso na amostra e a leitura realizada após a estabilização do mesmo. Antes da realização das leituras o aparelho era calibrado com solução tampão 4,0 e 7,0.

4.4.4 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica foi determinada através de um condutivímetro digital Digimed, modelo DM 31 imediatamente após a coleta. O sensor do aparelho era submerso e a leitura realizada após a estabilização do aparelho, calibrado antes da realização das medições.

4.5 Análises das concentrações de hidrocarbonetos

A determinação das concentrações dos compostos naftaleno, tolueno, etilbenzeno e xileno foi realizada através de cromatografia líquida. As análises foram realizadas em um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência (HPLC), da marca Shimadzu conectado a um detector Arranjo Diodos – PDA (Photo Diode Array) modelo CG 437-B (Figura 15). A coluna utilizada foi a C18 fase reversa de 250 mm, diâmetro interno de 4,6 mm da marca Phenomenex. Junto ao sistema, estava acoplado um microcomputador que monitorava a resposta de saída da coluna cromatográfica através de um programa de aquisição de dados LabSolutions.



Figura 15 - Cromatógrafo utilizado nas análises de hidrocarbonetos aromáticos.

A fase móvel escolhida foi metanol e água filtrada em aparato Milli-Q[®] em proporção de 80:20. Todos os solventes utilizados eram grau HPLC e foram previamente filtrados em membrana de PTFE com diâmetro de 47 mm e poro de 0,45 μm .

A vazão da fase móvel foi de 0,8 mL/min. O comprimento de onda utilizado no detector PDA foi 254 nm.

As amostras foram retiradas utilizando seringas de vidro em passadas através de filtros de seringa de PTFE com poros de 0,45 μm . As amostras foram

então acondicionadas em vials âmbar de 1,5 ml com tampas contendo septos de PTFE/silicone (Figura 16). As análises foram feitas através de injeção por amostrador automático. O volume injetado era de 20 μL . O tempo de análise de cada amostra foi de 40 minutos.



Figura 16 - Armazenamento das amostras em vial âmbar.

Para obtenção das curvas de calibração foram utilizados padrões dos hidrocarbonetos Naftaleno, Tolueno, Etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno grau HPLC com no mínimo 5 concentrações diferentes que variavam de 0,5 a 25 ppm. Para cada ponto obteve-se a leitura da área sob a curva do cromatograma correspondente à concentração da amostra. Com os valores obtidos, elaborou-se um gráfico da área *versus* a concentração do composto, obtendo-se a curva de calibração para cada um dos compostos estudados. De posse da curva de calibração, a concentração dos compostos pode ser determinada. Os compostos o-xileno, m-xileno e p-xileno apresentaram o mesmo tempo de retenção, não sendo possível diferenciá-los sendo chamados em conjunto de Xileno.

4.6 Ensaio de traçador

Os ensaios com traçador foram realizados no protótipo controle (sem BRP) e no protótipo do caso I (com BRP). Esse ensaio teve como objetivo de testar a capacidade de retenção de contaminantes da barreira reativa para um composto traçador. O traçador escolhido foi a rodamina B que apresenta propriedades conservativas e pode ser comparado com alguns contaminantes comuns no solo

A rodamina foi injetada nos protótipos em uma concentração de entrada de 500 ppm. Foram feitas amostragens nos pontos do protótipo com altura inferior a 30cm, não foram realizadas amostragens nos pontos da altura de 40 cm. A concentração do traçador foi determinada através de análise espectrofotométrica imediatamente após a retirada das amostras utilizando espectrofotômetro HACH CR/2000 com leituras no comprimento de onda de 430nm. Foi feita uma curva de calibração utilizando oito concentrações de rodamina que variavam de 5 a 500ppm.

Foram realizadas 20 coletas e o ensaio teve duração de 104 dias.

4.7 Análise dos Dados

Com o objetivo de comparar os efeitos do tempo e do tratamento sobre a eficiência, foram feitas estatísticas, gráficos de linhas e além disso foi feita uma análise variância para medidas repetidas. Na análise de variância foi considerado que as medições remoção dos contaminantes são independentes entre si e foi adotado 5% de significância no teste F, ou seja, se o p-valor associado ao teste for menor que 0,050 é possível afirmar que o fator exerce efeito estatisticamente significativo sobre a remoção.

Nos casos em que os tratamentos tiverem um efeito significativo, foi feito o teste Post-Hoc de Duncan para verificar a possível formação de subgrupos homogêneos de tratamentos.

Recursos computacionais utilizados:

- Word 2003
- Excel 2003
- SAEGD 9.1
- STATISTICA 6.0
- SURFER 8.0

Técnicas estatísticas utilizadas:

- Estatística Descritiva
- Gráficos de Médias
- ANOVA
- Teste de Duncan

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados. Primeiramente é discutida a questão da escolha do material para a montagem das barreiras reativas permeáveis. Em seguida, apresenta-se uma discussão sobre o experimento com traçador (rodamina B) realizado durante 104 dias. Segue-se apresentando os resultados do ensaio com contaminantes (Naftaleno e TEX) que teve duração de 111 dias, onde foram avaliados parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, DQO e DBO₅) e a quantificação das concentrações desses hidrocarbonetos nas entradas e saídas dos protótipos. Foram estimados os valores dos coeficientes de adsorção dos contaminantes no solo e comparados com os valores experimentais para a razão de retenção contaminante/solo. Os resultados estão apresentados na forma de tabelas e gráficos massas acumuladas, série histórica de retenção do traçador e dos contaminantes e na forma de curvas de isoconcentração.

5.1 Avaliação do Material Reativo

Foram avaliados o teor de umidade e teor de matéria orgânica em dois tipos de turfa (Tabela 2). Verificou-se que o teor de umidade da turfa natural é muito superior ao da turfa comercial, e também o teor de matéria orgânica da turfa natural é superior ao da turfa comercial (solo orgânico).

Tabela 2 - Umidade (%) e Matéria Orgânica (%) dos dois tipos de turfa testados

Material	Umidade (%)	Matéria Orgânica (%)
Turfa Comercial (solo orgânico)	41,4 ± 0,6	13,7 ± 0,12
Turfa natural	391,8 ± 11,6	60,4 ± 0,56
Areia	Seca em estufa	0,09 ± 0,01

Também foram realizados ensaios de condutividade hidráulica com os dois tipos de turfa, natural e comercial, com a finalidade de obter uma condutividade hidráulica ideal para o experimento (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3 - Valores de condutividade hidráulica das diferentes misturas de areia e turfa comercial (solo orgânico) avaliados.

Proporção de turfa comercial (% em peso seco)	Condutividade hidráulica (cm/s)
100	$1,06 \times 10^{-6} \pm 3,45 \times 10^{-7}$
50	$3,78 \times 10^{-3} \pm 1,14 \times 10^{-4}$
25	$3,84 \times 10^{-2} \pm 3,12 \times 10^{-5}$
0	$1,28 \times 10^{-2} \pm 3,55 \times 10^{-3}$

Tabela 4 - Valores de condutividade hidráulica das diferentes misturas de areia e turfa natural avaliados.

Proporção de turfa natural (% em peso seco)	Condutividade hidráulica (cm/s)
100	$1,25 \times 10^{-6} \pm 6,57 \times 10^{-8}$
50	$2,03 \times 10^{-6} \pm 2,46 \times 10^{-7}$
30	$3,78 \times 10^{-6} \pm 2,74 \times 10^{-7}$
15	$5,79 \times 10^{-6} \pm 3,64 \times 10^{-7}$
10	$1,05 \times 10^{-5} \pm 8,89 \times 10^{-7}$
5	$1,74 \times 10^{-3} \pm 3,45 \times 10^{-2}$

De acordo com GUSMÃO (1999), a permeabilidade da barreira reativa deve ser a maior possível, para fazer com que a pluma contaminante seja induzida a percolar através da mesma. Por outro lado, a permeabilidade não pode ser muito alta, pois é necessário um certo tempo de retenção para que ocorra a remediação da pluma.

Gavascar et al (1999) afirma que a permeabilidade do reator deve ser 10 vezes maior do que a do meio ao seu redor.

Os valores de condutividade hidráulica para os dois tipos de turfa sem adição de areia são muito baixos (Tabelas 3 e 4), não sendo satisfatórios para adoção de barreira com 100% de turfa. Esse fato também foi observado por Crestêncio Junior (2008) que avaliou turfás encontradas no Estado de São Paulo. Optou-se, então,

por uma mistura de turfa com areia a fim de se obter valores de permeabilidades aceitáveis.

McGovern et al (2002) afirmam que ao se adicionar turfa a uma mistura, a condutividade hidráulica resultante pode ser até 10 ordens de grandeza menor que a anterior dependendo do tipo de turfa e da fração adicionada.

Considerando que se a proporção entre turfa e areia for muito baixa, a capacidade de adsorção da barreira reativa permeável ficaria comprometida, a faixa de permeabilidade da ordem de 10^{-3} cm/s pode ser considerada satisfatória para o estudo.

As misturas de 50% de turfa comercial com 50% de areia e de 5% de turfa natural e 95% de areia foram as que atingiram valores de permeabilidade da ordem de 10^{-3} cm/s, dessa forma essas proporções testadas estão aptas para utilização nos experimentos.

Optou-se por utilizar a turfa natural na proporção 5:95 (turfa:areia), uma vez que a turfa natural apresentou maior teor de matéria orgânica e apresenta custos menores uma vez que o material é facilmente encontrado em grande quantidade na região onde foi coletado (Município de Viana, ES). Além da garantia de se tratar de solo turfoso sem misturas de outros materiais.

A determinação do peso específico real dos grãos foi realizada para a mistura de turfa e areia escolhidas. Esse teste foi feito para que se pudesse calcular a porosidade da areia limpa e da barreira reativa nos protótipos. O valor específico real dos grãos da mistura foi $2,60 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ e para a areia foi $2,65 \text{ g/cm}^3$. Os resultados estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Cálculo da porosidade da Barreira Reativa Permeável (BRP) - areia [95%] +Turfa [5%] e da areia nos protótipos com e sem barreira (controle).

	Areia: Protótipo sem BRP	Areia: Protótipo com BRP	BRP
Peso específico real [g/cm ³]	2,65	2,65	2,60
Volume areia e vazios (L)	27,54	27,77	4,31
Volume de sólidos (L)	18,47	17,75	2,33
Volume de vazios (L)	9,06	10,02	1,98
Porosidade	0,33	0,36	0,46

A vazão de saída dos protótipos foi medida durante os experimentos e o valor médio encontrado para o protótipo controle foi $8,97 \pm 0,09$ ml/h e para o protótipo com BRP foi de $9,88 \pm 0,12$ ml/h. De posse da vazão, da área total dos protótipos e da porosidade foi possível calcular a velocidade média de percolação pela barreira reativa e pela parte contendo areia que foi em média de 0,07 cm/h e 0,05 cm/h, respectivamente.

5.2 Ensaio com traçador

O ensaio com traçador foi realizado com o objetivo de testar a capacidade de retenção de contaminantes da barreira reativa. O composto escolhido como traçador foi a rodamina B que, por ter características não conservativas, pode ter o comportamento similar ao de um contaminante orgânico em meio porosos como nos protótipos.

Nos resultados apresentados (Figura 17) pode-se verificar que na fase inicial do experimento a retenção do traçador pelo protótipo controle e protótipo com BRP possuem comportamento similar, em que a massa recuperada nos dois casos é muito inferior ao valor da massa adicionada. Uma estimativa inicial para o tempo que o traçador levaria caso, fosse conservativo, para atravessar o protótipo controle resulta em uma média de 51 dias e para o protótipo com BRP em uma média de 48,5 dias. A partir de aproximadamente 40 dias foi possível verificar que no protótipo controle as concentrações de traçador recuperadas na saída tem um crescimento

contínuo ao longo do tempo, ao contrário do protótipo com BRP em que o comportamento da massa recuperada na saída não apresenta crescimento significativo com o tempo, indicando a retenção do traçador na barreira reativa.

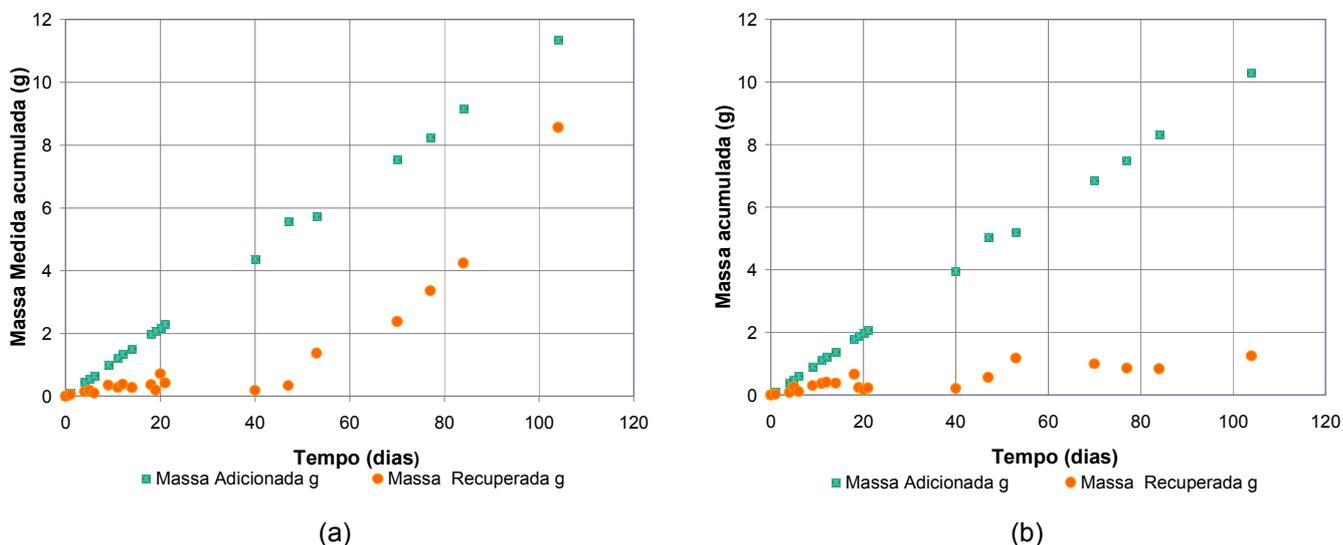


Figura 17 - Massa adicionada e massa recuperada para o naftaleno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) com Barreira Reativa Permeável (caso I).

A retenção do traçador em porcentagem (Figura 18) em cada protótipo foi calculada tendo como base os valores de saída e entrada. Observa-se uma queda na retenção do traçador no protótipo controle a partir do 40^o dia, o que poderia ser um indicativo de que a capacidade de adsorção da areia foi atingida, permitindo que a massa adicionada seja recuperada na saída do protótipo. No protótipo com BRP as retenções são praticamente constantes durante todo o experimento, não havendo diferença estatisticamente significativa de retenção durante todo o período de análise. Contudo, há diferenças estatisticamente significativas (p -valor $<0,050$), entre as médias de retenção entre o protótipo sem BRP e com BRP, o que pode ser uma indicação que o traçador foi adsorvido pelo material da BRP.

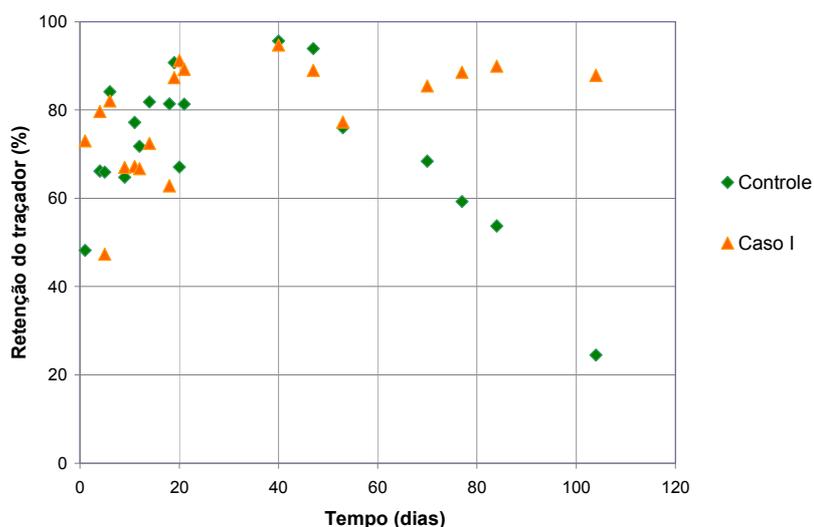


Figura 18 - Variação temporal da remoção de traçador para os protótipos sem BRP (controle) e com a BRP (caso I)

Os resultados são também ilustrados através de curvas de iso-concentração do traçador no interior dos protótipos e sua evolução ao longo do tempo (Figuras 19 a 30) e podem ser visualizados através das fotografias tiradas dos protótipos ao longo do tempo (Figuras 31 a 38). No tempo inicial as concentrações representadas não se tratam do traçador, na verdade são interferentes na leitura das concentrações, o que pode ser constatado pelas altas variâncias apresentadas. Após o 6^o dia, é possível notar a presença do traçador nos primeiros 10 cm da entrada dos protótipos, esse fato está mais bem evidenciado no protótipo com BRP. A partir do 14^o dia nota-se um aumento das concentrações na região de entrada tanto do protótipo controle quanto do protótipo com BRP e formação de um gradiente na região entre a entrada do protótipo e da barreira reativa. A do 21^o dia nota-se um gradiente de concentração mais intenso na porção anterior à BRP que na mesma porção do protótipo controle, no qual é possível visualizar uma maior dispersão do traçador. No 70^o dia do experimento observa-se no protótipo controle que o traçador já se dispersou por todo o protótipo, enquanto que no protótipo que contem a BRP observa-se um retardamento do traçador, que está provavelmente sendo adsorvido fortemente ao material da barreira reativa. No 77^o, 84^o e 104^o dias o comportamento do traçador é semelhante. Já se encontra totalmente disperso pelo protótipo controle e no protótipo com BRP verifica-se o efeito de contenção do traçador pela barreira reativa.

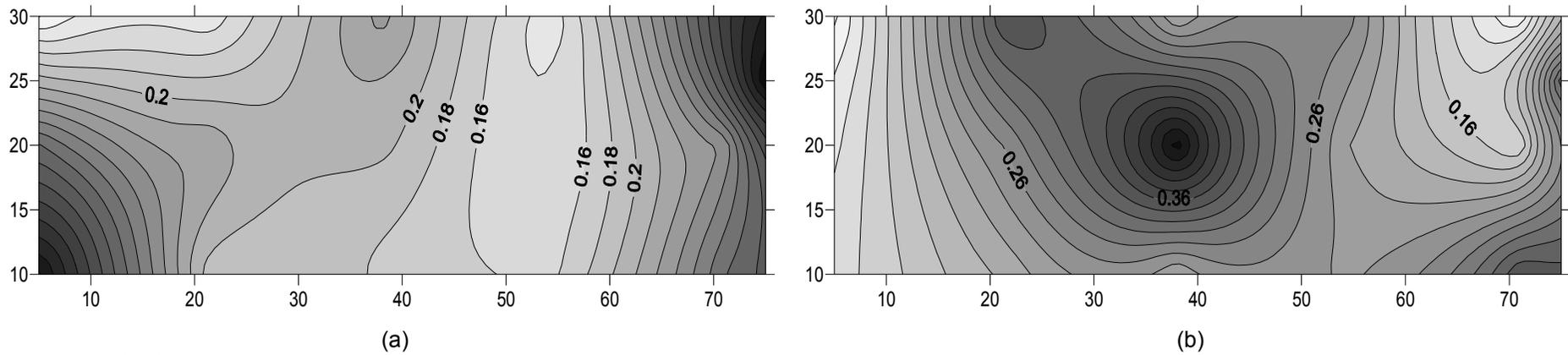


Figura 19: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no início do experimento: (a) controle (b) com BRP
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

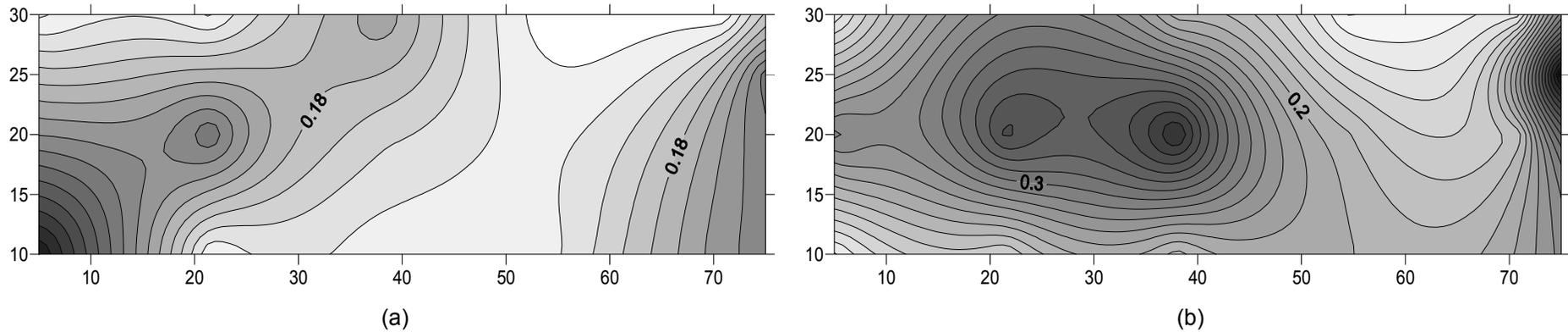


Figura 20: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no após 1 dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

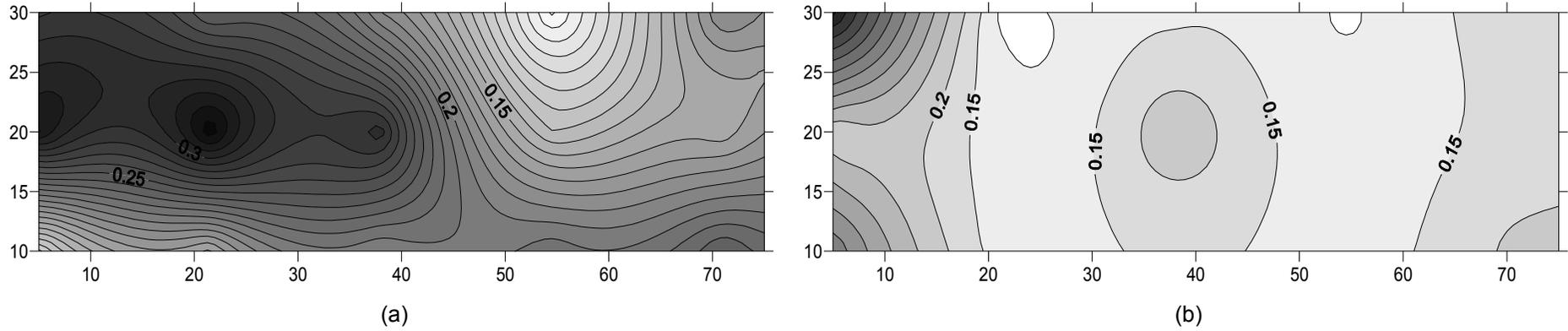


Figura 21: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 6º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

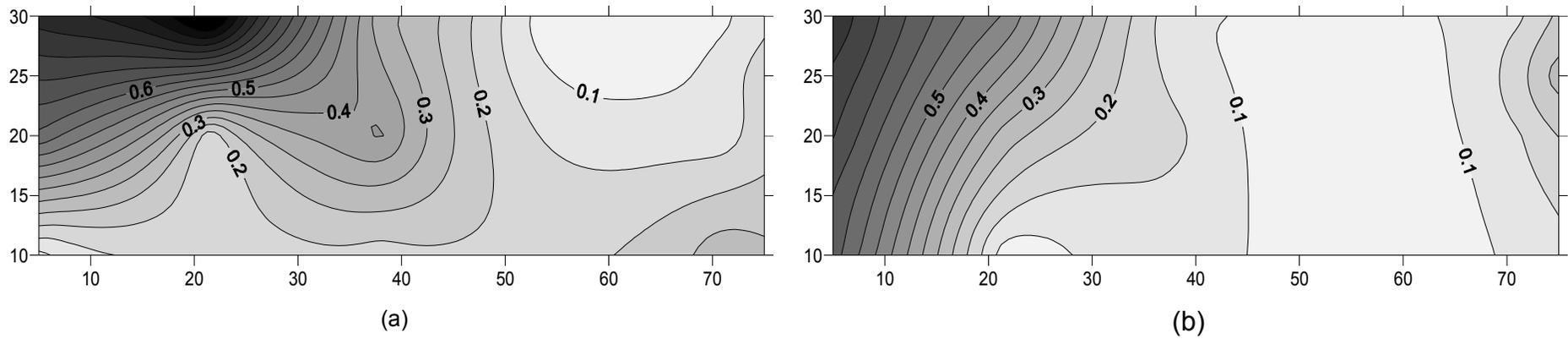


Figura 22: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 14º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

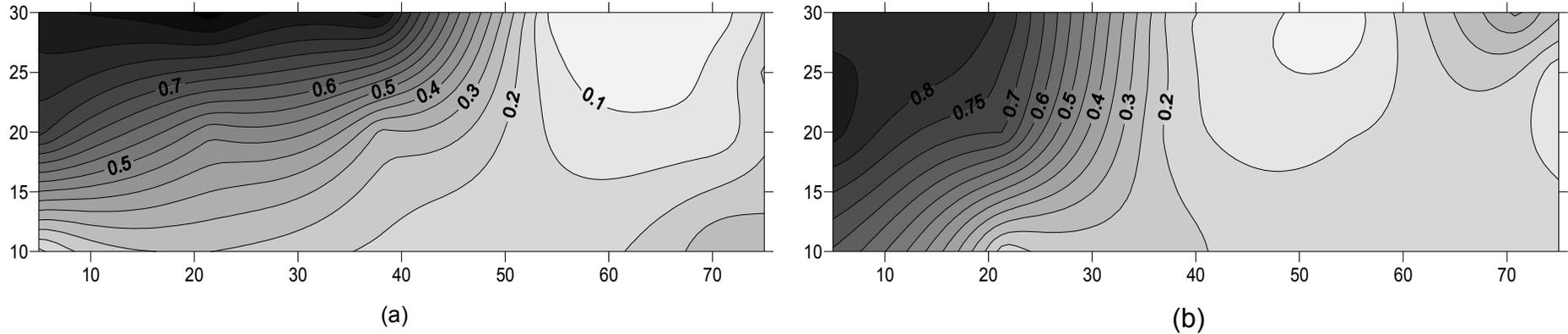


Figura 23: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 21º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

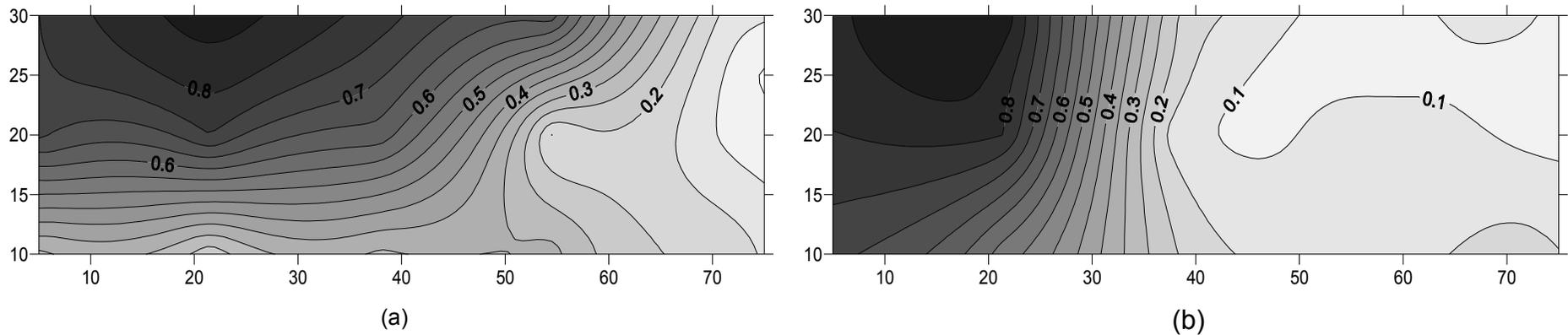


Figura 24: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 40º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

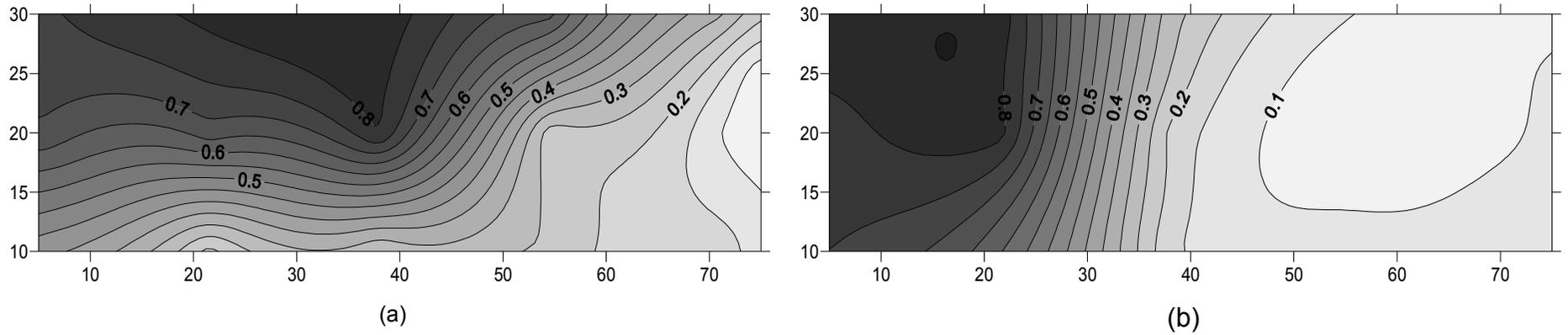


Figura 25: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 47º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

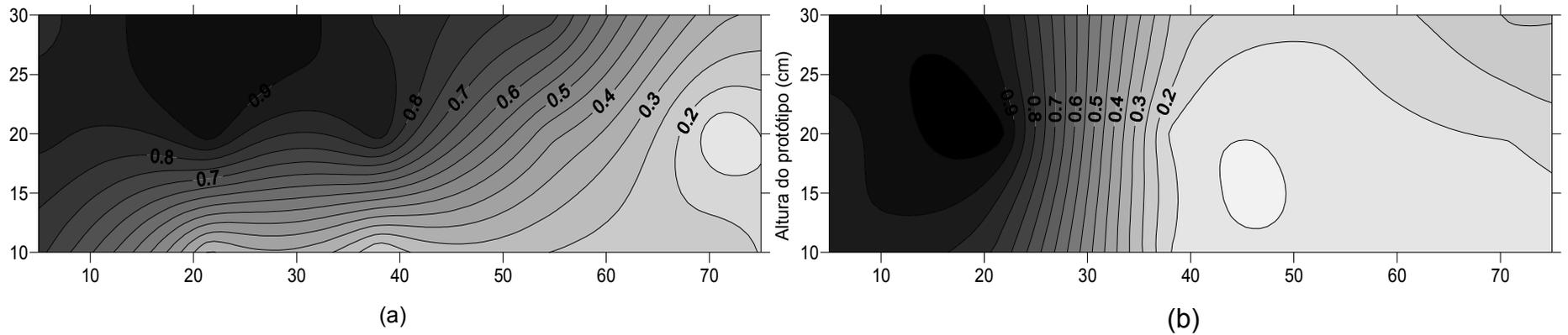


Figura 26: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 53º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

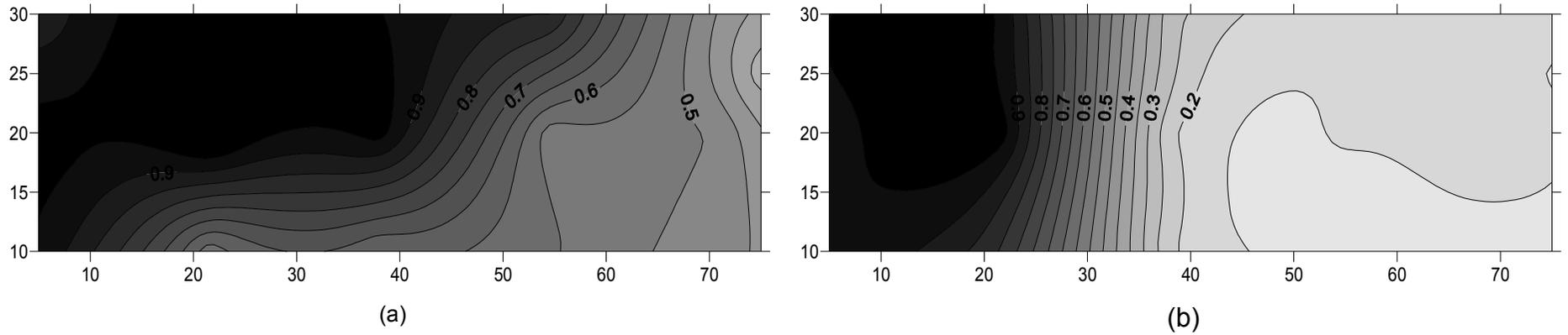


Figura 27: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 70º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

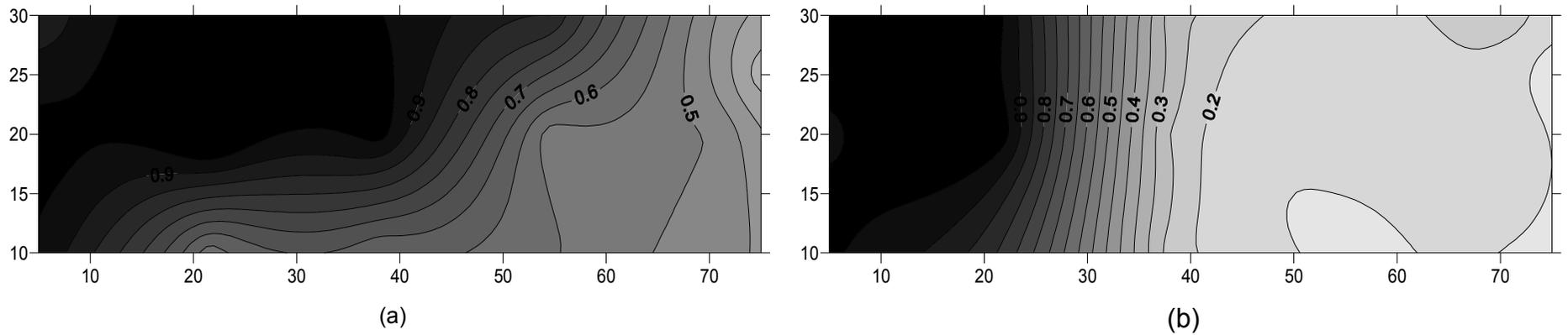


Figura 28: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 77º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

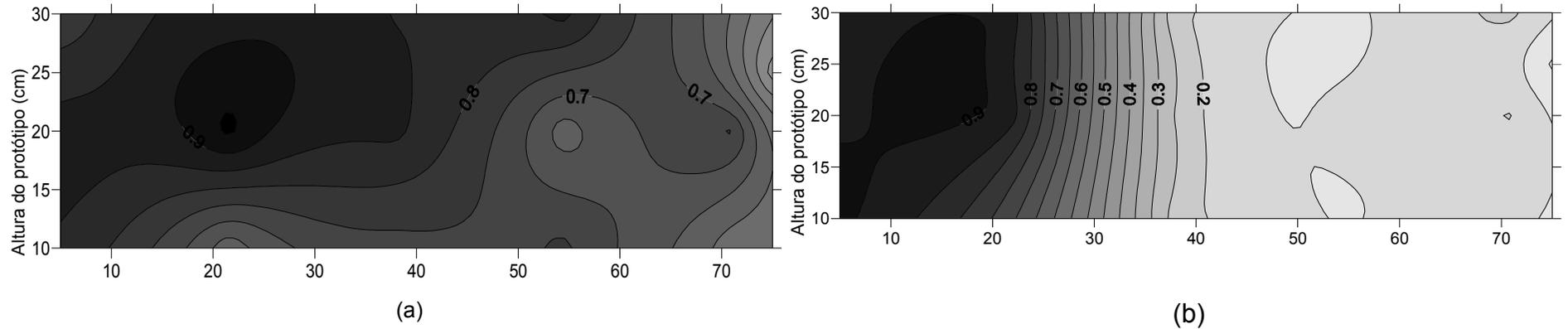


Figura 29: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 84º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo

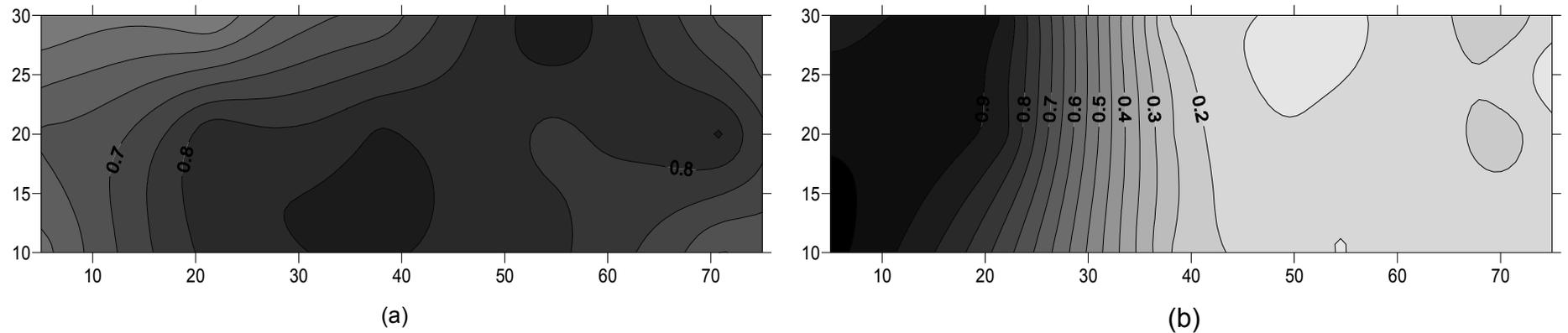
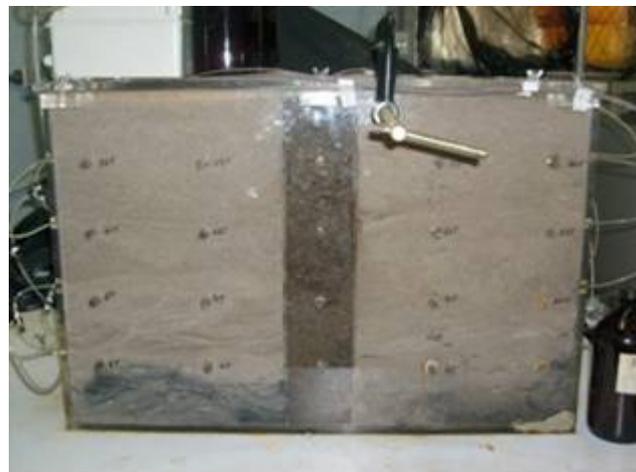


Figura 30: Gráfico de concentrações do ensaio de traçador para os protótipos no 104º dia de experimento: (a) controle (b) com BRP.
Eixo x – Comprimento do protótipo Eixo y – Altura do protótipo



(a)



(b)

Figura 31 - Ensaio de traçador no protótipo controle no início do experimento: (a) controle (b) com BRP.



Figura 32 - Bomba peristáltica após 1 dia do início dos experimentos indicando a presença do traçador no interior das tubulações.



(a)

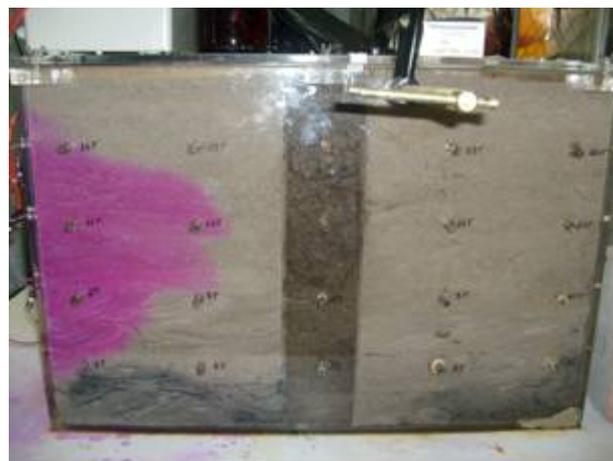


(b)

Figura 33 - Ensaio de traçador no protótipo controle no 7º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.



(a)



(b)

Figura 34 - Ensaio de traçador no protótipo controle no 10º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.



(a)

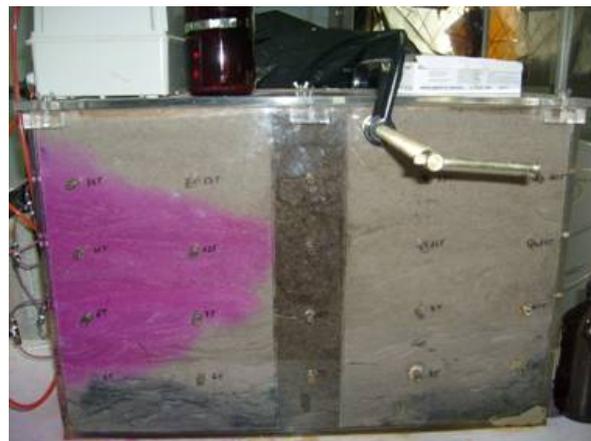


(b)

Figura 35 - Ensaio de traçador no protótipo controle 14º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.



(a)

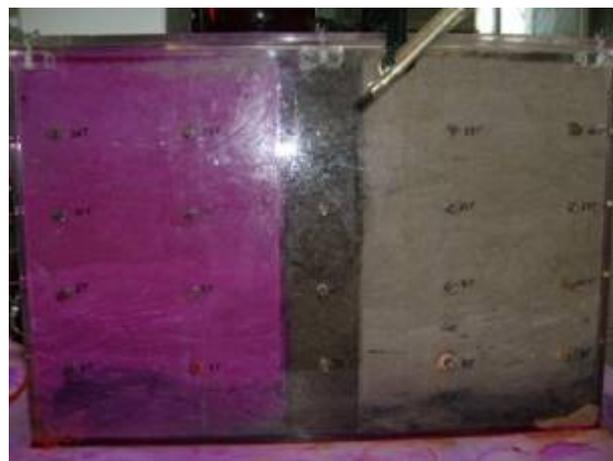


(b)

Figura 36 - Ensaio de traçador no protótipo controle 21º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.



(a)



(b)

Figura 37 - Ensaio de traçador no protótipo controle no 77º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.



(a)



(b)

Figura 38 - Ensaio de traçador no protótipo controle no 104º dia do experimento: (a) controle (b) com BRP.

Entre o 70^o e o 77^o dias houve breakthrough do traçador no protótipo controle, em que as concentrações de saída atingiram 50% do valor da concentração de entrada ($C/C_0 = 0,5$). Quando o experimento foi finalizado, o valor de C/C_0 era 0,8. Portanto, o sistema não atingiu o equilíbrio de concentrações ($C/C_0 = 1,0$). Para o protótipo com BRP, o valor de C/C_0 ao final dos 104 dias de ensaio foi de apenas 0,2 (em média), não atingindo nem o ponto de breakthrough.

O efeito de contenção do traçador pela BRP pode ser explicado pela adsorção do traçador na barreira reativa. Considerando a rodamina um traçador não conservativo e com comportamento similar ao de um contaminante orgânico, os valores esperados de coeficientes de distribuição (K_d) entre a fase líquida e a sólida em meios porosos são bastante elevados, conforme reportado por Kasnavia e Sabatini (1999).

Para que se pudesse avaliar o efeito da adsorção sozinho, podendo dessa forma explicar a retenção da rodamina pela BRP, estimou-se o valor de K_d a partir do valor teórico do coeficiente de adsorção de carbono normalizado (K_{oc}) e a porcentagem de carbono orgânico obtida na turfa (f_{oc}) segundo a equação:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (1)$$

Para a rodamina, assim como para todos os compostos mono e poli aromáticos:

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21 \quad (2)$$

Foi citado por Kasnavia e Sabatini (1999) o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) da rodamina B é 190.

De posse dos valores do teor de matéria orgânica (Tabela 2) da areia e turfa, a porcentagem de matéria orgânica foi dividida por 1.724, fator de conversão para obtenção da Fração de carbono orgânico (f_{oc}) conforme proposto por Lyman e Rosenblatt (1982), o valor de K_d da rodamina B esperado para 100% de turfa seria

48,84 g/g¹ (gramas de rodamina por grama de turfa), considerando o mesmo cálculo para a areia o valor de K_d seria 0,07 g/g (gramas de rodamina por grama de areia) para a mistura de areia turfa seria 2,5 g/g (gramas de rodamina por grama de mistura areia/turfa).

Considerando a massa de rodamina injetada nos protótipos, e também se assumindo que 104 dias sejam suficientes para que o sistema entre em equilíbrio, e assumindo que a diferença entre a massa adicionada e a massa recuperada de rodamina seria atenuada por adsorção apenas, pode-se estimar um valor experimental da massa de rodamina retida pela massa de solo em cada protótipo, que seria uma razão de retenção rodamina/solo em cada protótipo. O valor da massa de rodamina adicionada para o protótipo sem BRP (controle) foi de aproximadamente 11,34 g de rodamina, e para o protótipo com BRP 10,29 g. Enquanto que os valores recuperados na saída para os dois protótipos foram: 8,56 g e 1,25 g, respectivamente. Logo, a massa adsorvida para cada protótipo foi de 2,78 g para o protótipo controle (sem BRP) e 9,04 g para o protótipo com BRP. Portanto, o valor para a razão de retenção rodamina/solo dos ensaios de traçador para o protótipo sem BRP, que contém apenas areia, seria 0,07 g/Kg de areia, valor cerca de 3 ordens de magnitude inferior ao valor de K_d estimado que foi de 0,08 g/g. Esse resultado é também inferior ao valor de K_d encontrado por Kasnavia e Sabatini (1999) que foi de 1,53 g/g rodamina B para 100% sílica.

Já para o protótipo com BRP, o valor da razão de retenção rodamina/BRP seria de 1,36 g/Kg (g de rodamina por kg de mistura areia/turfa), já descontando o que ficou retido na areia antes e depois da BRP. Esse valor também é cerca de 3 ordens de magnitude inferior que o valor estimado de K_d , que foi 2,9 g/g.

É possível que os valores calculados para a retenção de rodamina/solo para a areia e para a BRP resultem em números inferiores aos esperados das correlações de K_d com K_{oc} porque o tempo de 104 dias em que se injetou o traçador não foi suficiente para se atingir o equilíbrio de concentrações entre as fases sólida e líquida dentro dos protótipos. Para esclarecer essa questão seria necessária a realização de

¹ A equação (2) resulta em K_d em cm³/g. Em todos os valores estimados, as unidades foram convertidas em g/g usando a densidade da Rodamina B como sendo 0,79.

ensaios para determinação experimental de K_d da rodamina para os solos utilizados nos protótipos.

Contudo, apesar da potencial capacidade da areia e da BRP reterem toda a rodamina no interior do protótipo, o traçador pôde ser detectado nas amostras de saída, esse fato seria um indicativo da existência de caminhos preferenciais de fluxo.

Por outro lado, as eficiências de retenção observadas aos 104 dias de 24,5% e 87,9% da massa total adicionada de rodamina para o protótipo controle e para o protótipo com BRP, respectivamente, evidenciam a capacidade de adsorção de uma BRP feita com areia e turfa e sua potencial aplicação em casos reais de campo. Especificamente, em casos em que o contaminante seja um composto poliaromático, por exemplo pesticidas, barreiras de contenção da pluma de contaminação podem ser construídas usando materiais baratos e que podem ser encontrados em regiões alagadas. Em engenharia, solos orgânicos de baixa capacidade de suporte são vistos como problema. Neste caso eles podem ser a solução.

Na Figura 39 estão representadas os valores de C/C_0 versus tempo para a rodamina considerando os valores das concentrações médias medidas na saída divididos pela média na entrada dos protótipos.

O valor C/C_0 de 0,50 representa o tempo de chegada (*breakthrough*). O tempo de detecção seria o tempo necessário para que o contaminante seja detectado pela primeira vez. Para o protótipo controle esse tempo de chegada foi alcançado aproximadamente aos 84 dias, enquanto que para o protótipo contendo a barreira reativa esse tempo não foi atingido.

Para o protótipo controle, a rodamina atingiu o valor máximo aos 104 dias ($C/C_0 = 0,75$) que foi o último dia de avaliação não alcançando o equilíbrio ($C/C_0 = 1,0$). Já para o protótipo contendo a BRP o valor máximo atingido foi aos 18 dias e estranhamente esse valor decaiu após esse período chegando ao final do experimento com um valor de ($C/C_0 = 0,12$). A Tabela 7 a seguir apresenta os valores máximos de C/C_0 atingidos em cada protótipo para a rodamina e o tempo necessário para tanto.

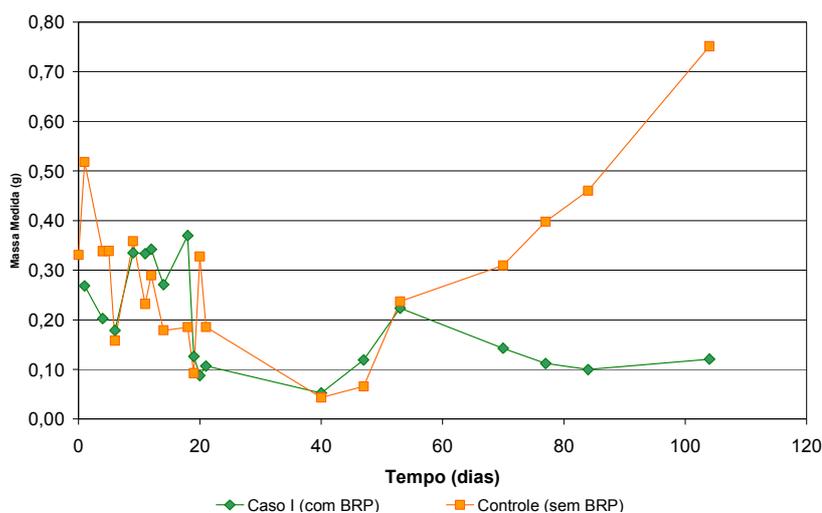


Figura 39 - Valores de C/C_0 versus tempo para todos os contaminantes: (a) controle, (b) Caso I – com BRP

Tabela 6 - Valores máximos de C/C_0 atingidos pela rodamina nos protótipos e o tempo necessário para tanto – Controle (sem BRP), Caso I (com BRP),

Traçador	Controle (sem BRP)		Caso I (com BRP)	
	C/C_0	Tempo (dias)	C/C_0	Tempo (dias)
Rodamina	0,75	104	0,37	18

Um ponto importante é o fato de que a adição de turfa reduz a condutividade hidráulica em no mínimo uma ordem de magnitude. A condutividade hidráulica da BRP foi cerca de 10 ordens de grandeza inferior a do restante do aquífero. A barreira reativa além de ter capacidade de retenção dos contaminantes por adsorção (devido à afinidade dos contaminantes pela matéria orgânica da turfa), funcionou também como uma barreira hidráulica, restringindo o fluxo através da mesma. Numa situação de campo, uma construção desse tipo causaria desvio do fluxo da água subterrânea, e a pluma de contaminantes não seria capturada pela barreira. A pluma então atingiria regiões não contaminadas e o problema não seria eficazmente controlado. Uma solução para esse problema seria a tomada de medidas de projeto para evitar o desvio do fluxo da água subterrânea com a utilização de sistemas de *funnel-and-gate*, em que a água subterrânea é forçada a passar pela barreira.

5.3 Análises físico-químicas

5.3.1 pH

O pH foi monitorado em amostras coletadas na entrada e saída de todos os protótipos. Verificou-se que o pH das amostras é neutro tendendo ao ácido para todos os protótipos (APÊNDICE). Não houve variação significativa entre as amostras de entrada e saída de nenhum dos protótipos em nenhuma das amostragens.

5.3.2 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é um importante parâmetro nos processos de biodegradação uma vez que sais podem afetar também dos fenômenos de sorção, pois podem deslocar cátions da matriz de troca (solo + turfa), alterando assim a afinidade existente. Determinou-se a condutividade elétrica em amostras da entrada e da saída em todos os protótipos ao longo do tempo. Foi verificado que tanto nas entradas como nas saídas dos protótipos do caso II e III a condutividade elétrica foi maior do que os das entradas e saídas do protótipo controle e do protótipo do caso I. Isso se deve ao fato de que nas entradas dos protótipos do caso II e III é injetado meio mínimo líquido, o qual contém maior concentração de sais do que na água subterrânea sintética injetada nos protótipos controle e caso I (APÊNDICE).

Contudo não pode ser observada variação significativa dos valores de condutividade elétrica ao longo do tempo em nenhum dos protótipos.

5.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) mede o conteúdo de materiais orgânicos oxidáveis e também de outras substâncias que consomem oxigênio tais como Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , entre outros (KRIEGER, 2000). O parâmetro DQO informa o consumo de oxigênio dissolvido em função da oxidação química da matéria orgânica, sendo assim dito indireto quanto à medição da quantidade de matéria orgânica (AVELAR, 2007).

Foi verificada diferença estatisticamente significativa entre as amostras de entrada e saída dos protótipos indicando uma queda da DQO durante a percolação do meio injetado através dos protótipos, contudo não há diferenças significativas entre controle e nenhum dos tratamentos (APÊNDICE). Portanto, não se é possível afirmar que houve remoção de DQO com maior ou menor eficiência entre os tratamentos e o controle.

5.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

O parâmetro DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio), assim como o parâmetro descrito no item 5.3.3, está relacionado à quantidade de matéria orgânica presente em corpos d'água. Entretanto, este parâmetro destina-se a uma parcela mais específica da matéria orgânica: a fração biodegradável.

DBO₅ é assim chamada devido à convenção metodológica que define como padrão que à temperatura de 20°C, num volume determinado, é aferida a concentração inicial e final de oxigênio dissolvido buscando determinar a quantidade de oxigênio consumido pelo metabolismo bacteriano. A DBO₅ é uma medida de pouco interesse em hidrogeoquímica (KRIEGER, 2000).

Foi monitorada a DBO₅ das amostras de entrada e saída de todos os protótipos (APÊNDICE). Não foi possível verificar variação significativa entre entrada e saída em nenhum dos protótipos e nem variação ao longo do tempo.

5.4 Análise das concentrações dos hidrocarbonetos

5.4.1 Avaliação da Massa adicionada x Massa recuperada

Para o Naftaleno, todos os protótipos apresentaram massas recuperadas semelhantes no período inferior ao de 57 dias (Figura 40), valor próximo ao tempo de retenção dos experimentos. A partir dos 57 dias, pode ser observado que massa recuperada em todos os casos é menor que a massa recuperada do controle. Ou seja, no controle houve menor retenção do contaminante do que nos três casos testados. Isso se deve provavelmente a adsorção do contaminante pelo material da barreira reativa. É observado também que a massa recuperada no protótipo do Caso III (BRP, bioestimulação e bioaugmentação) é inferior a dos outros tratamentos.

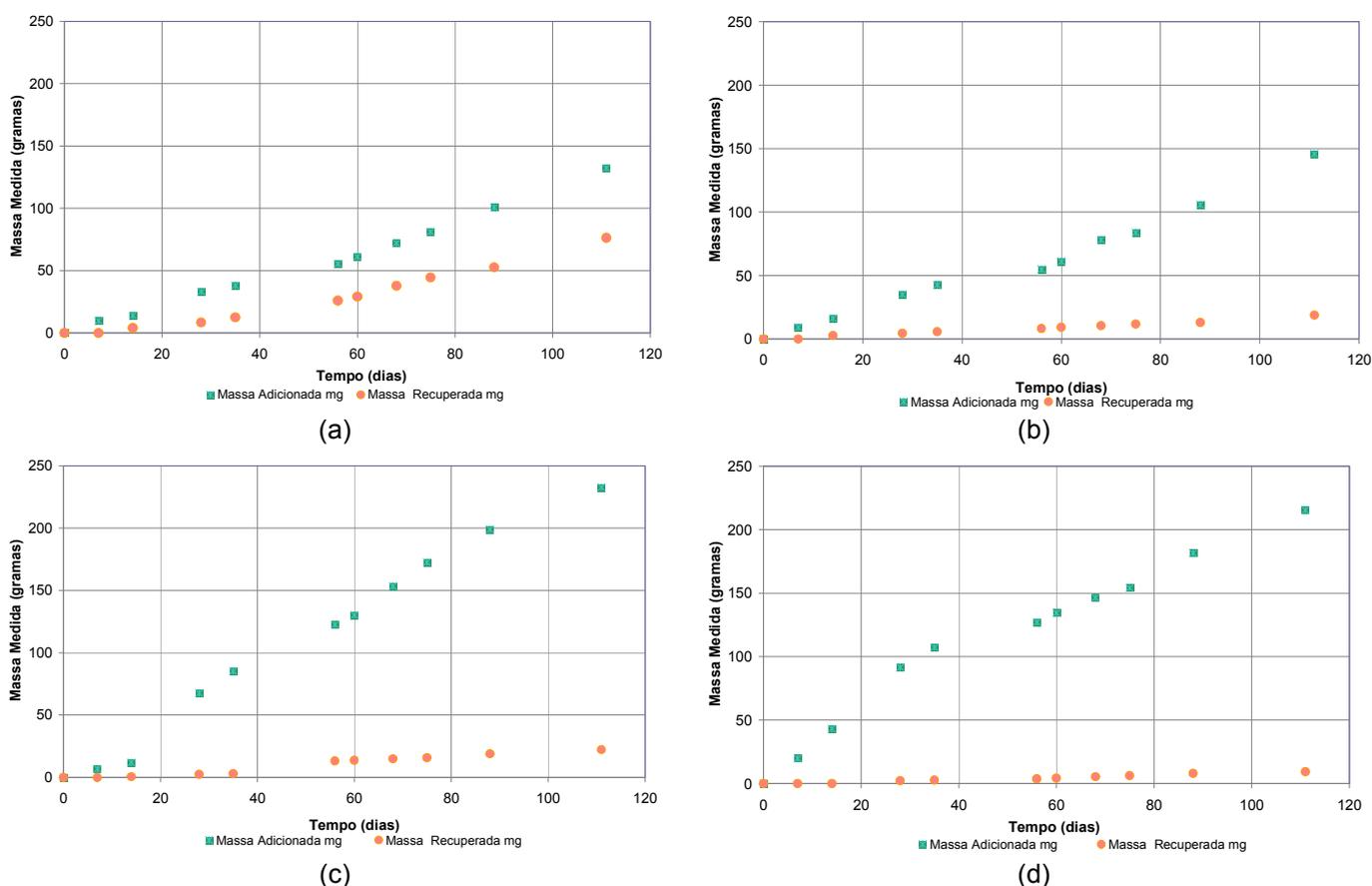


Figura 40 - Massa acumulada e massa recuperada para o naftaleno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaugmentação.

Similarmente ao caso do naftaleno, todos os protótipos apresentam massas recuperadas de tolueno semelhantes no período inferior ao de 57 dias (Figura 41). A partir dos 57 dias é possível observar um aumento da massa recuperada do controle, do protótipo do Caso I e do protótipo do Caso III. A massa recuperada no Caso I é menor do que a do protótipo controle. Para o protótipo do Caso II, foram encontrados os menores valores de massa recuperada, é possível que esteja ocorrendo além da adsorção pelo material da barreira, a biodegradação anaeróbia do composto tendo em vista que ele não é encontrado em altas concentrações nas saídas.

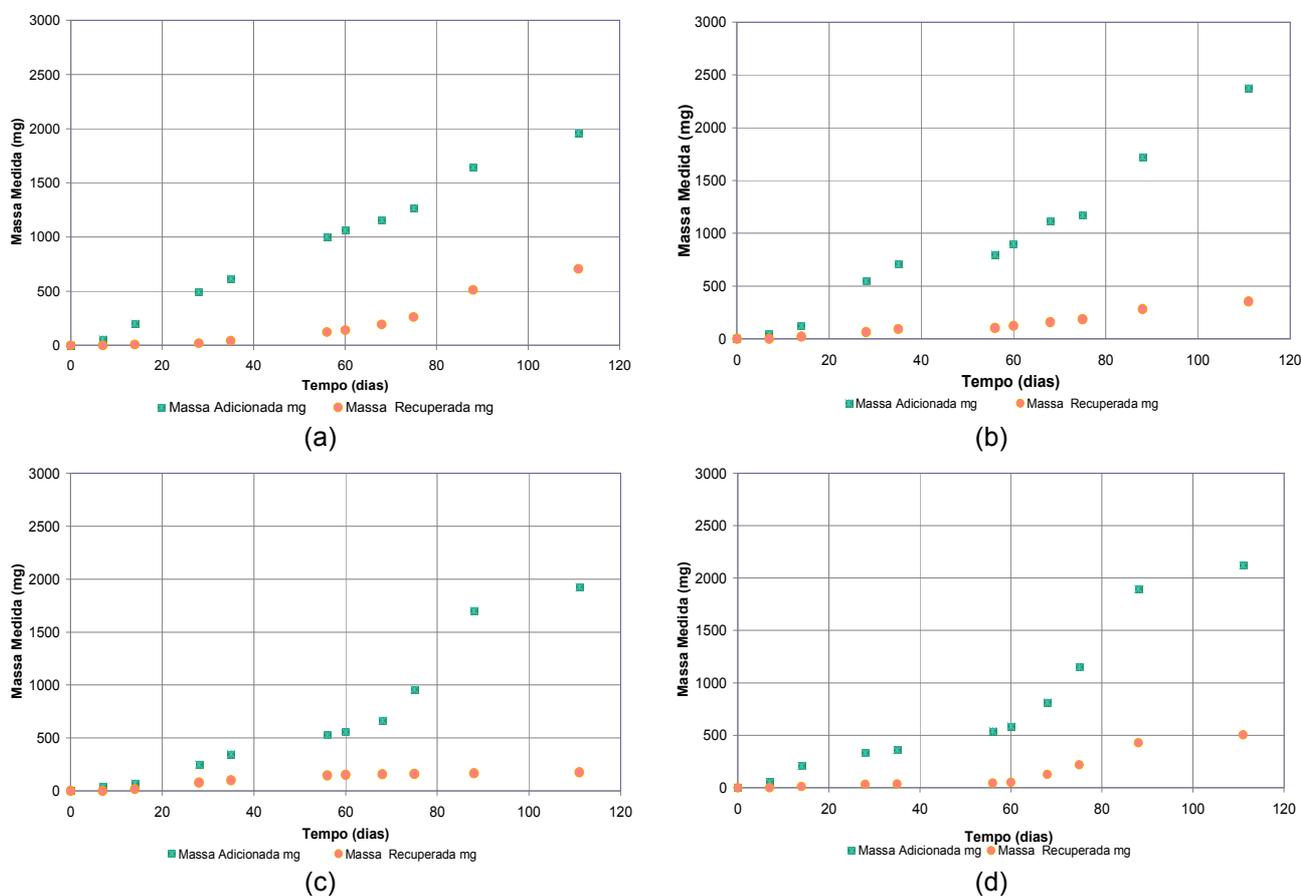


Figura 41 - Massa acumulada e massa recuperada para o tolueno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaugmentação.

Para o etilbenzeno, as massas recuperadas na saída dos protótipos foram semelhantes em todos os tempos para todos os protótipos (Figura 42). Provavelmente todo o contaminante está sendo adsorvido pelo solo, uma vez que, mesmo com o crescimento da massa adicionada, não ocorrem mudanças detectáveis na massa recuperada na saída.

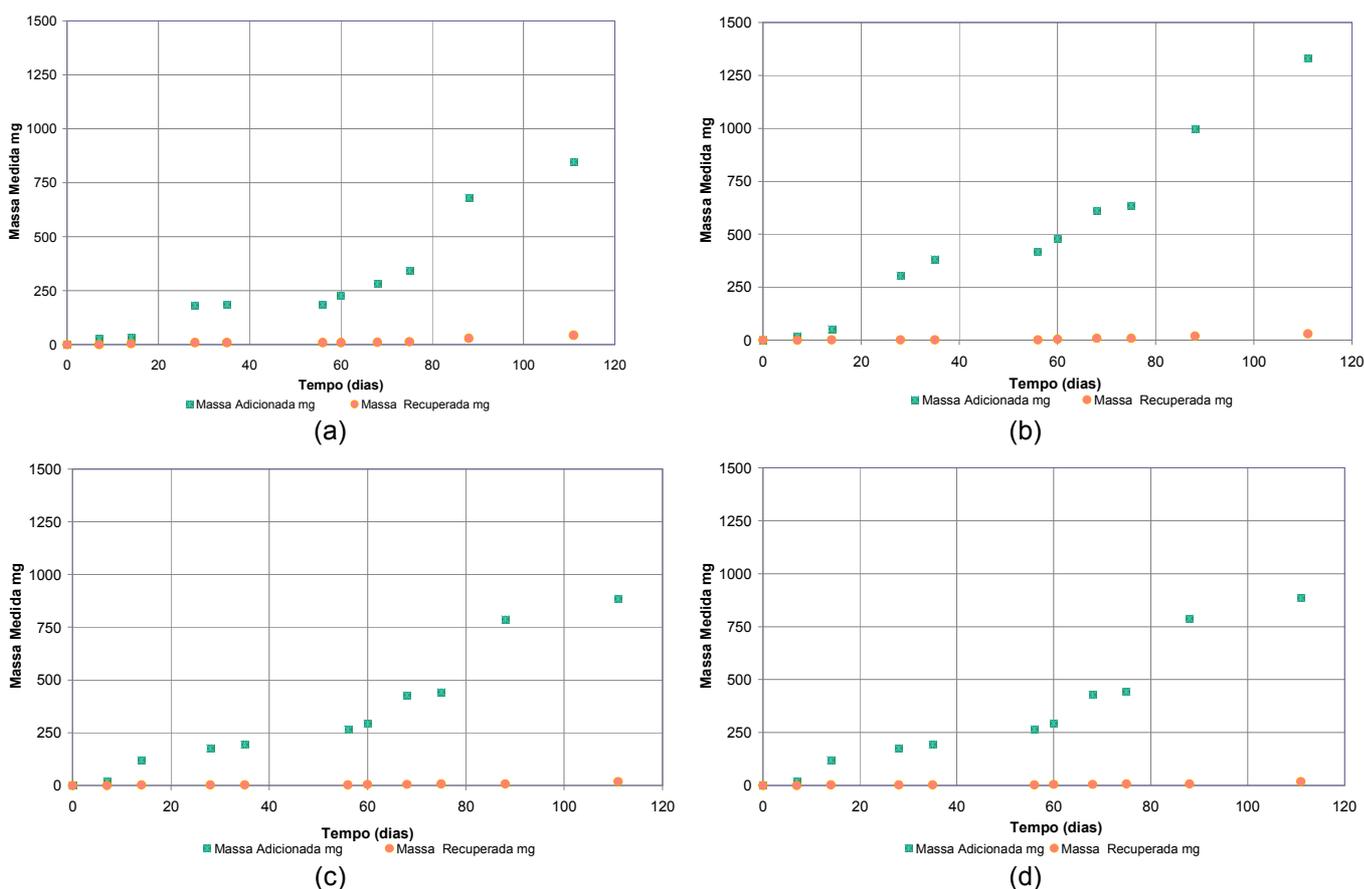


Figura 42 - Massa acumulada e massa recuperada para o etilbenzeno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaugmentação.

Para o xileno, o tempo para a saída do composto foi maior que para os demais contaminantes, sendo que para o controle e o protótipo do Caso III o contaminante só começou a ser detectado nas saídas a partir do 68^o dia (Figura 43). Para o Caso I, a primeira detecção do contaminante na saída foi no 75^o dia e para o Caso II foi apenas no 88^o dia. Verificou-se também que a massa recuperada na saída do protótipo controle foi superior no controle que nos três tratamentos.

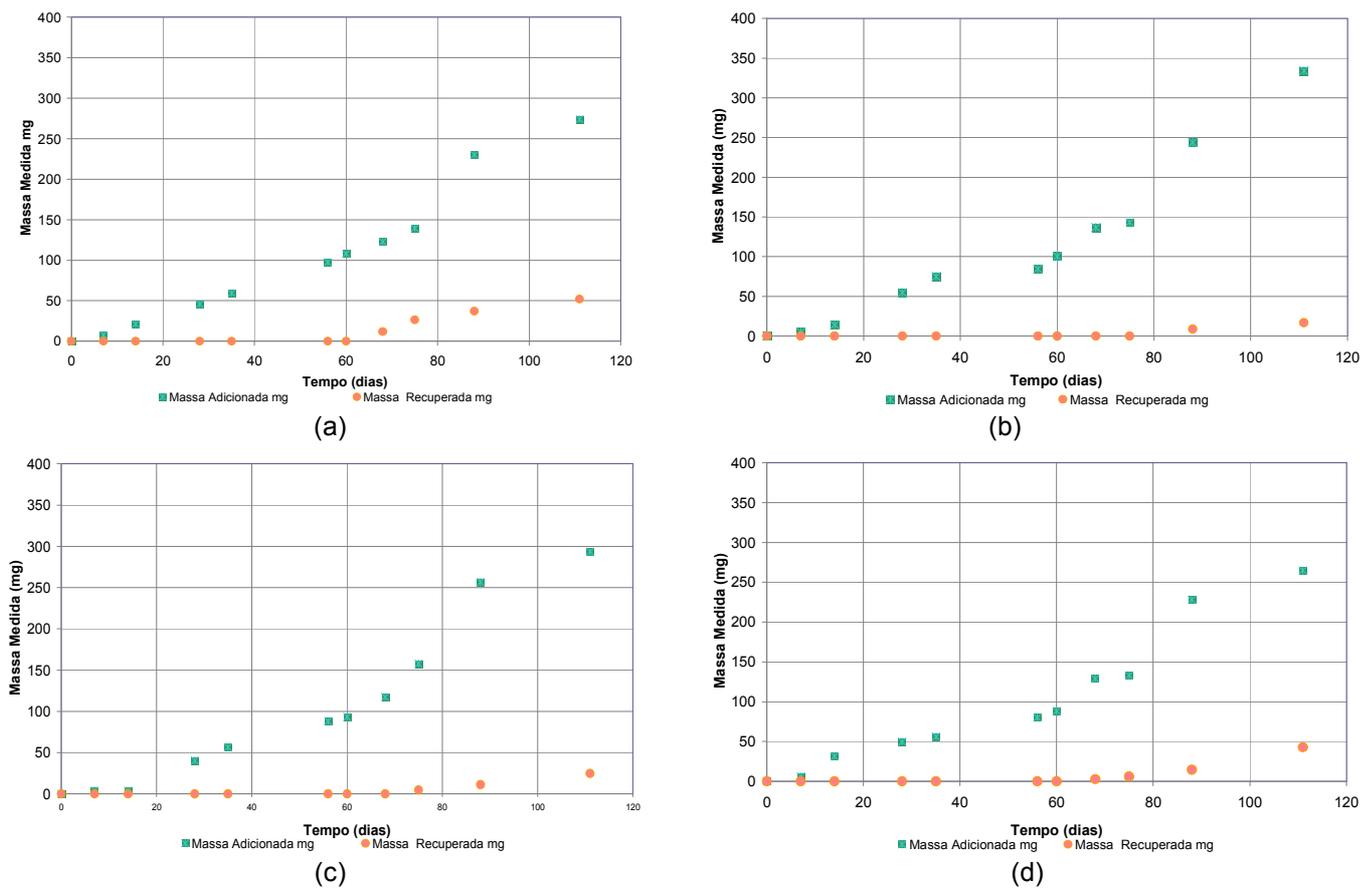


Figura 43 - Massa acumulada e massa recuperada para o xileno ao longo do tempo para os protótipos: (a) controle, (b) Caso I – com BRP, (c) Caso II - com BRP e com bioestimulação, (d) Caso III - com BRP e com bioestimulação e bioaumentação.

5.4.2 Remoção média dos protótipos

Ao analisar o gráfico com as médias de remoção do naftaleno ao longo do tempo é possível verificar que a média de remoção do controle foi menor que a dos tratamentos em todos os tempos (Figura 44). Sendo o controle estatisticamente diferente (p -valor $<0,050$) dos três casos analisados.

As médias dos Casos I, II e III apresentaram-se relativamente próximas ao longo do tempo, contudo esses grupos são estatisticamente diferentes entre si (p -valor $<0,050$), sendo o Caso III o que apresentou melhor remoção média de todos os tratamentos. Provavelmente, as diferenças entre o Caso I e os Casos II e III se devem principalmente ao efeito de biodegradação promovido pelos microorganismos

que tiveram seu crescimento estimulado. Para o naftaleno, o Caso III teve o efeito melhor uma vez que houve inoculação de microorganismos específicos para a biodegradação de naftaleno.

Os três efeitos considerados na análise foram significativos (p -valor $<0,050$), ou seja, tanto o tratamento, quanto o tempo exercem influência sobre a eficiência e, além disso, a interação tempo-tratamento também é significativa, assim pode-se dizer que com “passar do tempo”, protótipos com tratamentos diferentes reagem de forma diferente.

Para o tolueno, foi possível observar que a retenção do contaminante é decrescente ao longo do tempo e a partir do 57 dias esse decréscimo se acentua confirmando o que foi relatado anteriormente. As médias de remoção do contaminante para o controle são estatística e significativamente (p -valor $<0,050$), menores do que para todos os três casos, confirmando que há efeito da barreira reativa na contenção desse contaminante. Também foi observado que as médias dos protótipos dos 3 casos testados são semelhantes contudo não é possível afirmar que há diferenças estatisticamente significativas entre os protótipos dos Casos 1, 2 e 3. Provavelmente a adsorção foi o efeito predominante na retenção dos contaminantes nesses casos.

Assim como para o naftaleno, para o tolueno os três efeitos considerados na análise foram significativos (p -valor $<0,050$), ou seja, tanto o tratamento, quanto o tempo exercem influência sobre a eficiência e, além disso, a interação tempo-tratamento também é significativa.

Em relação a remoção do etilbenzeno pelos protótipos tem-se poucas conclusões a fazer, uma vez que, o etilbenzeno foi detectado poucas vezes nas saídas de todos os protótipos num mesmo tempo de coleta, provavelmente por esse composto ter o limite de detecção (1mg/L) superior ao dos outros contaminantes (0,5mg/L). Portanto, não foi possível a realização de análise estatística para os resultados desse contaminante.

Para os xilenos, foi verificado que a média de remoção do protótipo controle foi inferior aos demais, indicando maior saída do contaminante. De acordo com as comparações para os dias em que foi possível detectar o composto em todas as

saídas, os tratamentos são todos estatisticamente diferentes entre si (p -valor $<0,050$). Com exceção do Caso I, a remoção dos contaminante diminuiu ao longo do tempo. Assim como para o naftaleno e tolueno, para o xileno os três efeitos considerados na análise foram significativos (p -valor $<0,050$), ou seja, tanto o tratamento, quanto o tempo exercem influência sobre a eficiência e, além disso, a interação tempo-tratamento também é significativa.

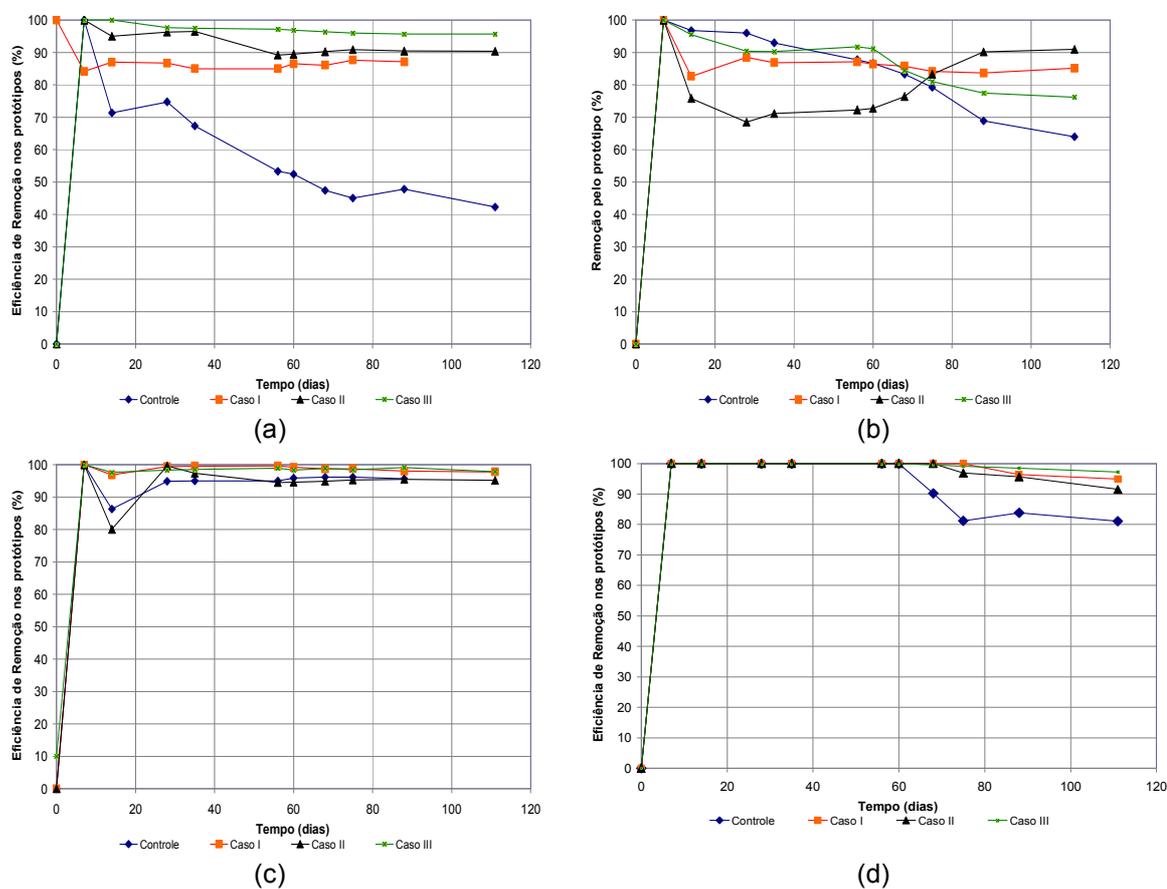


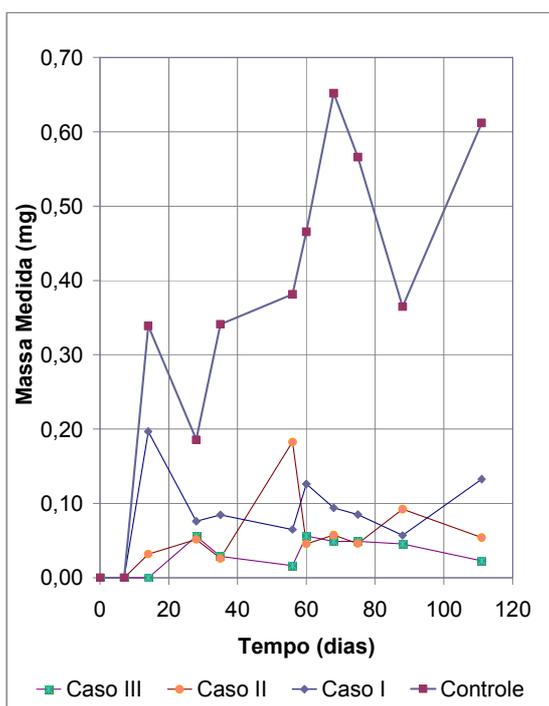
Figura 44 - Série histórica de remoção do contaminantes nos os quatro protótipos testados: (a) Naftaleno, (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno, (d) Xileno.

5.4.4 Variações para os tempos de detecção e de chegada dos contaminantes

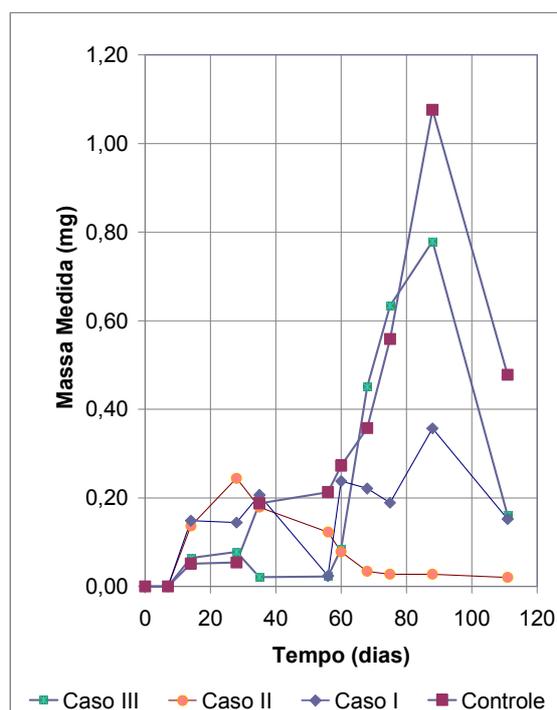
Na Figura 45 estão representadas os valores de C/C_0 versus tempo para todos os contaminantes considerando os valores das concentrações médias medidas na saída divididos pela média na entrada dos protótipos.

O valor C/C_0 de 0,50 representa o tempo de chegada (*breakthrough*). O tempo de detecção seria o tempo necessário para que o contaminante seja detectado pela primeira vez. Para o naftaleno e tolueno esse tempo foi de aproximadamente 14 dias, para o xileno entre 56 e 68 dias e para o etilbenzeno 14 dias. Apesar do etilbenzeno ter apresentado tempos de detecção parecidos com o tolueno e naftaleno, ele não evoluiu nas concentrações medidas e voltou a valores baixos para o restante do experimento.

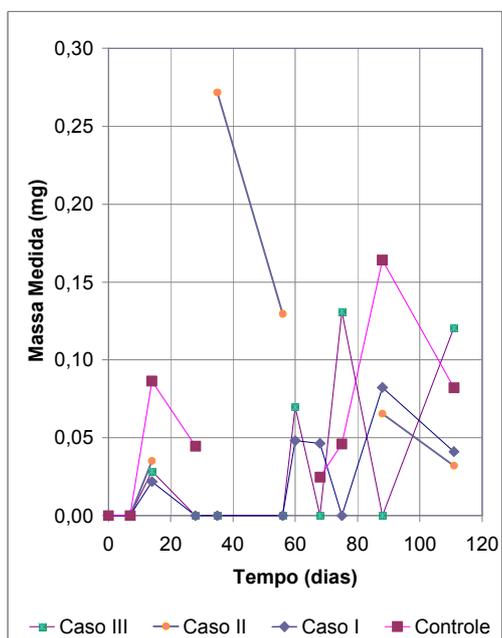
Para o protótipo controle, o tolueno foi o que atingiu C/C_0 maiores, alcançando o equilíbrio ($C/C_0 = 1,0$) no protótipo controle aos 88 dias, mas estranhamente, o valor caiu na medição seguinte. O xileno atingiu 0,86 em 75 dias. O naftaleno atingiu C/C_0 máximo de 0,65 em 68 dias e o etilbenzeno atingiu 0,16 em 88 dias. A Tabela 7 a seguir apresenta os valores máximos de C/C_0 atingidos em cada tratamento para cada contaminante e o tempo necessário para tanto. Para o Caso I, onde não houve bioestimulação, os valores máximos de C/C_0 ficaram entre 0,20 e 0,28, com exceção do Etilbenzeno que ficou em 0,08. Os TEX necessitaram de mais tempo para passar pela BRP que o naftaleno nesse caso.



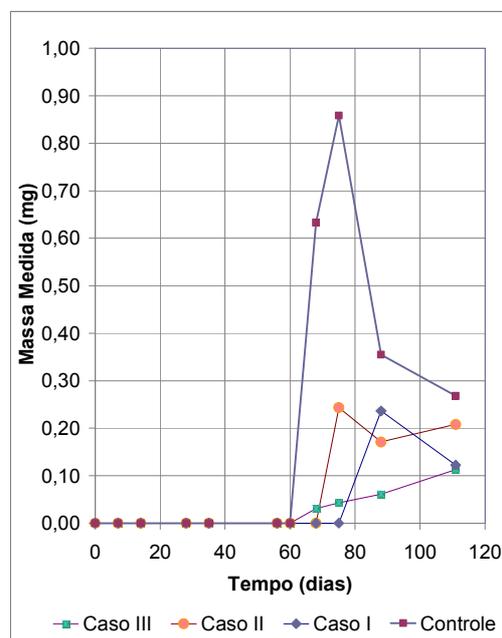
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 45 - Valores de C/C_0 versus tempo para todos os contaminantes: (a) Naftaleno (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno (d) Xilenos.

Tabela 7 - Valores máximos de C/C_0 atingidos em cada tratamento para cada contaminante e o tempo necessário para tanto – Controle (sem BRP), Caso I (com BRP), Caso II (com BRP e bioestimulação), Caso III (com BRP, bioestimulação e bioaugmentação)

Contaminante	Controle		Caso I		Caso II		Caso III	
	C/C_0	Tempo (dias)	C/C_0	Tempo (dias)	C/C_0	Tempo (dias)	C/C_0	Tempo (dias)
Naftaleno	0.65	68	0,20	14	0.18	56	0.06	60
Tolueno	1.08	88	0.35	88	0.24	28	0.78	88
Xileno	0.86	75	0.28	88	0.24	75	0.12	111
Etilbenzeno	0.16	88	0.08	88	0.27	35	0.13	78

Para os casos com bioestimulação (Caso II) e também bioaugmentação (Caso III), existe uma tendência de uma melhora (menores C/C_0 máximos) em favor do Caso III, com exceção do tolueno. No caso do tolueno, a bioaugmentação não se mostrou melhor que a simples bioestimulação.

5.4.5 Coeficientes de adsorção estimados

A Tabela 8 apresenta os valores estimados do coeficiente de adsorção, ou de distribuição, (K_d) estimados a partir nos valores do coeficiente de carbono normalizado (K_{oc}) de cada um dos hidrocarbonetos e nos valores da fração de carbono orgânico obtidos a partir da porcentagem de matéria orgânica determinadas para a turfa e para a areia utilizadas nos ensaios (Tabela 2). Os valores de $\log K_{oc}$ foram obtidos de Young (2000) e são, para o naftaleno ($\log K_{oc} = 3.25$), para o tolueno ($\log K_{oc} = 2.06$), para o etil-benzeno ($\log K_{oc} = 2.3$) e para o xileno (médio para os três isômeros) ($\log K_{oc} = 2.11$). Os cálculos foram feitos utilizando a equação (1) apresentada anteriormente.

Tabela 8 - Valores K_d estimados em g/Kg (g contaminante por Kg de solo) estimados a partir de correlações com K_{oc} .

Naftaleno			Tolueno			Etilbenzeno			Xileno		
Areia	Turfa	BRP	Areia	Turfa	BRP	Areia	Turfa	BRP	Areia	Turfa	BRP
1,21	712,63	35,78	0,060	34,83	1,80	0,100	60,54	3,13	0,06	39,52	2,04

A Tabela 9 apresenta os valores calculados para a razão de retenção contaminante/solo para cada contaminante em todos os protótipos.

Verifica-se que para todos os contaminantes, os valores calculados para a razão de retenção são inferiores aos valores de K_d por um fator de até duas ordens de grandeza.

Tabela 9 - Valores experimentais para a razão de retenção contaminante/solo em g/Kg (g de contaminante por Kg de solo)

Contaminante	Controle Areia	Caso I BRP	Caso II com bioestimulação BRP	Caso III com bioestimulação e bioaumentação BRP
Naftaleno	0,0014	0,0162	0,0334	0,3256
Tolueno	0,032	0,193	0,137	0,109
Etilbenzeno	0,020	0,125	0,036	0,035
Xileno	0,006	0,025	0,016	0,006

Considerando os valores da massa dos contaminantes injetada e o valor de K_d estimado para a areia, o protótipo controle deveria ter retido completamente o contaminante, uma vez que possuía capacidade de adsorção superior à massa injetada. Contudo, o valor atenuado do contaminante foi inferior ao estimado uma vez que o tempo de 111 dias em que os contaminantes foram injetados não foram suficientes para atingir o equilíbrio de concentrações entre as fases sólida e líquida no interior dos protótipos.

Mas caso fosse considerado que 111 dias fossem suficientes para se alcançar o equilíbrio de concentrações, o valor de K_d estimado a partir de K_{oc} seria inadequado para a areia. Também pode ser levantada a hipótese da existência de caminhos preferenciais de fluxo no interior dos protótipos, uma vez que os contaminantes foram detectados nas saídas dos protótipos mesmo com a potencial capacidade de total adsorção dos contaminantes na areia.

Para esclarecer essa questão seria necessária a realização de ensaios para determinação experimental de K_d para todos os contaminantes para os solos utilizados nos protótipos.

A massa retida de contaminantes poderia ser totalmente retida nas BRP por adsorção ou por retenção física, considerando-se o valor de K_d estimado para a mistura de areia e turfa. Apesar disso, a existência de atividade microbiana se estabeleceu nos protótipos com bioestimulação verificada pela mudança de coloração do solo (Figuras 46 e 47) e pelo odor agressivo (característico da produção de sulfeto de hidrogênio, HS^-) que exalava da sala onde os experimentos foram realizados e das amostras retiradas podem ser evidências de que ocorreu biodegradação. O sulfeto de hidrogênio é produzido a partir da atividade anaeróbia de bactérias sulfato-redutoras, em sulfato (SO_4^{-2}) é transformado em HS^- em presença de um doador de elétrons. Todos os hidrocarbonetos injetados nos protótipos do presente estudo podem ser utilizados como doadores de elétrons, formando pares com o sulfato disponível nos solos em reações de oxidação-redução mediadas por bactérias sulfato redutoras. Supõe-se então que parte da remoção observada pode ter ocorrido também devido à biodegradação dos hidrocarbonetos.

Mariano (2006), verificou que a técnica de bioestimulação de microorganismos com nutrientes e surfactante dobrou o efeito de biorremediação de BTEX em amostras de solo comparados ao solo sem essa estimulação. Contudo no mesmo trabalho, a técnica de bioaumentação, mesmo com a adição de microorganismos com comprovada capacidade de degradação de óleo diesel, não teve diferença significativa para a técnica de bioestimulação. Esse último efeito pode ter ocorrido para o contaminante tolueno em que não foi possível afirmar que as médias de remoção nos protótipos caso II e III são diferentes. Assim como não é possível diferenciar o caso I do caso III. De acordo com Trigueiros (2008), dentre os BTEX, o tolueno é o composto mais passível a degradar sob condições anaeróbias. Porém esse fato não foi observado uma vez que provavelmente a adsorção foi o fator predominante na retenção desse contaminante. Os efeitos de biorremediação foram mais evidentes para o contaminante naftaleno, uma vez que houve diferença estatisticamente significativa ($p\text{-valor} < 0,05$) nas médias de remoção entre os protótipos contendo apenas a barreira reativa (caso I) para os protótipos em que além da BRP houve bioestimulação (caso II) e bioaumentação (caso III).



Figura 46: Protótipo do Caso II (BRP e Bioestimulação) ao final do experimento.



Figura 47: Protótipo do caso III (BRP + Bioestimulação + Bioaugmentação) ao final do experimento.

Assim como para o tracador, a BRP aqui ensaiada funcionou também como uma barreira física na contenção dos contaminantes, uma vez que a condutividade hidráulica da barreira reativa permeável foi uma ordem de grandeza inferior a do restante do aquífero dos protótipos.

6 CONCLUSÃO

O tempo de experimento não foi suficiente para atingir o equilíbrio de concentrações entre as fases sólida e líquida dentro dos protótipos, tanto para o ensaio de traçador, como para o ensaio de contaminantes. Os valores para a razão volume total percolado pelo volume de poros em cada protótipo foi de 2,02 (com BRP) e 2,42 (controle) para os ensaios de traçador e entre 2,14 e 2,37 para os ensaios com os contaminantes. Para o sistema de fluxo bi-dimensional dos protótipos e considerando que todos os compostos testados (traçador e contaminantes) são adsorvidos ao material dos protótipos, seria necessária a condução dos experimentos até que fossem atingidos valores muito maiores para a razão volume total percolado pelo volume de poros.

O tempo de chegada (breakthrough) para o ensaio com traçador ($C/C_0 = 0,5$) para o protótipo controle foi de 70 a 77 dias, mas o protótipo com BRP $C/C_0 = 0,5$ não foi atingida. Considerando que a curva C/C_0 versus tempo seja simétrica ao ponto correspondente ao tempo de chegada, seriam necessários outros 70 a 77 dias para que no protótipo controle o tempo para que $C/C_0 = 1,0$ fosse atingido. Para o protótipo com BRP não é possível estimar-se esse tempo.

Para o caso dos contaminantes apenas o etilbenzeno não alcançou o tempo de breakthrough ($C/C_0 = 0,5$). No entanto, para todos os outros tratamentos (com BRP) C/C_0 foi sempre inferior a 0,5, indicando boa remoção dos contaminantes pela BRP mesmo sem bioestimulação e bioaumentação.

Esta capacidade de remoção dos contaminantes, refletida nas eficiências de remoção e na tendência geral de queda nos tempos de chegada para os casos com BRP está associada a adsorção dos contaminantes pelo material da BRP tanto para os contaminantes como para a rodamina.

Para o etilbenzeno não houve diferença entre os tratamentos.

Os efeitos dos diferentes tratamentos podem ser melhor observados para o naftaleno, uma vez que há diferenças significativas entre a remoção pela BRP

(Casos II e III) e sem bioestimulação (Caso I), e ainda há diferenças entre os casos com bioestimulação (Caso II) e bioestimulação com bioaumentação (Caso III). Provavelmente essa diferença é devida a biodegradação uma vez que há evidências de que ela ocorreu no interior dos protótipos.

Para o tolueno, o efeito de adsorção foi provavelmente importante na retenção do contaminante no protótipo em todos os casos com BRP. No entanto, a bioestimulação se mostrou melhor que a bioaumentação. Isso indica que é possível se alcançar remoções significativas de contaminantes em casos reais sem que haja a necessidade de se injetar colônias de microorganismos enriquecidos em laboratório. A microbiota natural dos solos e da água subterrânea tem capacidade de se adaptar aos contaminantes adicionados e degradá-los. Cabe as agências reguladoras o monitoramento para assegurar que os níveis desejados de tratamento sejam atingidos.

Para o xileno, apesar do efeito da BRP ser evidente na eficiência de remoção, os Casos I a III não mostram um ganho significativo de eficiência.

As análises físico-químicas pH, Condutividade elétrica, DQO e DBO5 não são bons parâmetros para a avaliação da eficiência da BRP nesse caso.

Foi observada a presença caminhos preferenciais de fluxo e esses foram determinantes nos resultados.

Apesar da BRP poder ter funcionado como uma barreira hidráulica, restringindo o fluxo de contaminantes através da mesma, os resultados confirmam o potencial para a utilização de misturas de areia e turfa em BRP.

7 RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos por meio das análises descritas no presente trabalho, foi possível elaborar algumas recomendações para desenvolvimento de futuras pesquisas. Essas sugestões estão descritas abaixo:

- Avaliar outros materiais para a BRP tais como pó de serra, escória, etc;
- Realizar testes com outros tipos de contaminantes, incluindo situações reais tais como gasolina, diesel e outros;
- Realizar testes em que o material do aquífero tenha condutividade hidráulica inferior ao material da BRP. Isso poderia ser feito aumentando a granulometria do solo da BRP ou reduzindo a granulometria das regiões externas a BRP;
- Garantir a entrada uniforme de água no sistema;
- Realizar análise numérica, modelagem e validação dos resultados de concentrações no interior do protótipo para a obtenção de parâmetros que possam medir a extensão dos vários processos que ocorreram no interior dos protótipos, que sejam, advecção, adsorção, difusão e biodegradação;
- Realizar ensaio com traçador conservativo para determinar parâmetros de fluxo no interior dos protótipos e dos coeficientes de retardamento dos contaminantes;
- Evitar o uso da rodamina B como traçador em solos uma vez que esse composto é facilmente adsorvido no solo;
- Avaliação por um período de tempo mais longo até que o tempo de experimento seja suficiente para atingir o equilíbrio de concentrações entre as fases sólida e líquida dentro dos protótipos;
- Realizar a determinação experimental dos coeficientes de distribuição.

8 REFERÊNCIAS

AHMAD, F. et al. Remediation of RDX- and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 90, p. 1–20, 2007.

ALVES, B. M. G. **Biodegradação de Naftaleno em solos contaminados por petróleo em Caratinga** – MG. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Sustentabilidade). Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente e Sustentabilidade. Centro Universitário de Caratinga, 2007.

ANGIELLI, K. **Fotodegradação de Naftaleno em água residual contendo surfactante e peróxido de hidrogênio**. Dissertação (mestrado em química). Programa e pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Londrina, 2007.

APHA Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. Lenore S. Clescerl Greenberg, A. E.; Eaton ,A.D. (Editores), American Public Health Association; 20 ed., 1999.

AVELAR, J. C. **Avaliação de leitos cultivados utilizando escória de aciaria no pós-tratamento de efluentes de um reator anaeróbio compartimentado (RAC)**. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

BENTO, D. M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS**. Dissertação (mestrado em oceanografia física, química e biológica). Programa de pós-graduação em Oceanografia física, química e biológica. Universidade Federal do Rio Grande, 2005.

BIRKE, V.; BURMEIER, H. ROSENAU, D. Design, Construction, and Operation of Tailored Permeable Reactive Barriers. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management**, p.264-280, 2003.

BLOWERS, D. W. et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.45, p.123–137, 2000.

BROWN, P. A. et al Metal Removal from Wastewater using peat. **Water Research**. v.34, 2000.

CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. CETESB, 2. Ed. São Paulo, 2001.

CETESB. **Acidentes Ambientais – Aspectos Toxicológicos**. Disponível em www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: 06 dez 2008.

CHAMBERS, D. M. et al. An Improved Approach for Accurate Quantitation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, and Styrene in Blood. **Analytical Chemistry**, v.78, p. 5375-5383, 2006.

COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. **Water Research**. v.28, n.6, 1994.

CRESTÊNCIO JUNIOR, F. **Estudo de turfas em laboratório como barreira reativa na remediação de aquíferos**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Programas de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

CUNNINGHAM, J. A; RENHARD, M. Injection-Extraction Treatment Well Pairs: An Alternative to Permeable Reactive Barriers. **Groundwater**. V. 40 p. 599-607, 2002.

BALL, H. A.; REINHARD, M. Monoaromatic hydrocarbon transformation under anaerobic conditions at seal beach California: Laboratory Studies. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, 1996.

DAY, M. J. REINKE, R. F.; THOMSON, J. A. M. Fate and Transport of fuel components below slightly leaking under ground storage tanks. **Environmental Forensics**. v.2, 2001.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª ed. São Paulo: Fapesp, 1998.

EVERTS, C. J.; KANWAR, B. Evaluation of Rhodamine WT as an adsorberd tracer in agricultural soil. **Journal do Hydrology**, nº153, 1994.

FARHADIAN, et al. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. **Bioresource Technology**. v.99, 2008.

FERREIRA, F. C. S. **Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) em amostras de água utilizando a interface SPME/LC/DAD**. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2006.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice-Hall, 1979.

FOEHNER, S.; MARTINS R. F. Avaliação do Destino e Bioacumulação de Benzo(A)Pireno através de simulação computacional. **Química Nova**. v.31, n.5, 2008.

GAVASCAR, A. R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. **Journal of Hazardous Materials**. v.68, 1999.

GILLHAM R. W.; O'HANNESIN, S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. **Ground Water**. v.32, n°6, 1994.

GUERIN, T. F. et al. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated Groundwater. **Water Research**, v.36, p.15–24, 2002.

GENTHENER, C. et al. Identificação das áreas de recarga de fontes cársticas com uso do traçador Rodamina FWT (Área Carbonática Lajeado- Bombas, Iporanga, SP). **Revista do Instituto Geológico de São Paulo**, n°24, 2003.

GUSMÃO, A. D. **Uso de barreiras reativas na remediação de aquíferos contaminados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – PUC/RJ, 1999.

GUSMÃO, A. D. et al. Laboratory Tests for Reactive Barrier Design. **Journal of Hazardous Materials**, v.110, p.105-112, 2004.

HULLA, R. et al, Artificial radio-tracers in groundwarter flow measurements. **Groundwater monitoring e Management** , v.173, 1999.

JACQUES, R. J. S, et al. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v.37, p.1192-120, 2007.

KAO, C. M.; LEI, S. E. Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers. **Water Research**. v. 34, p.835-842, 2000.

KAO, C. M. et al. Development of biobarrier for remediation of PCE-contaminated aquifer. **Chemosphere**, v.40, p.1071-1078, 2001.

KASNAVIA, T.; SABATINI, D. A. Fluorescent Dye and Media Properties Affecting Sorption and Tracer Selection. **Ground Water**. v.37, n.3, 1999.

KRIEGER, E. I. B. **Avaliação da contaminação de águas subterrâneas na área de influencia da usina de tratamento de resíduos S/A Utresa – Estância Velha (RS)** - Dissertação (mestrado em Ecologia) – Programa de pós-graduação em ecologia, Universidade Federal do Rio Grande, 2000.

LEITÃO, et al. Migração de metais pesados em águas subterrâneas – Simulação em ensaios laboratoriais. **Congresso da Água**, 2000.

LI, L.; BENSON, C. H.; LAWSON, E. Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.8, p. 89–121, 2006.

LYMAN, W.L. REEHL, W.F. and ROSENBLATT, D.H. **Handbook of chemical property estimation methods**. McGraw-Hill, 1982.

LOURENÇO, E. S. O. **Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX**. Dissertação (mestrado em Engenharia Agrícola). Programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2006.

MANCINI, T. M. **Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2002.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

MARIANO, A. P. et al. Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, p.296-304, 2007.

MAYMLO-GATELL, X. et al. Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. **Science**, v.276, p. 1568-1571, 1997.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação (mestrado em engenharia química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

Mc GOVERN, T. et al. Design, Construction and Operation of a Funnel and Gate in-situ Permeable Reactive Barrier for Remediation of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 136, p. 11-31, 2002.

NOBRE, M. M. M; NOBRE, R. C. M. Remediação de solos. **Revista Química e Derivados**. v. 417, 2003.

NOBRE, M. M. M.; et al. Ensaio de Laboratório para Garantia de Qualidade da Execução de uma Barreira Reativa Permeável. VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO2007), Recife, 2007.

NIKANOROV, A. M.; TRUNOV, N. M. Using a new-type of fluorescent tracers to study the dynamic processes in surface and ground water. **Tracers in Hydrology**, n 215, 1993.

RAMOS, V. S. **Uso da técnica de radiotraçadores e de contagem total em medidas de vazão de sistemas abertos**. Dissertação (mestrado em Engenharia Nuclear) – Programa de Pós-Graduação de engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PEDRONI, S.L.G.; PIRES, M. A. S. Adsorção de Zinco e Cádmio em colunas de Turfa. **Química Nova**. v. 23, 2000.

PEDROTI, G. I. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo, em solos.** Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

PULLS, R. W.; PAULA, J. C.; POWEL, R.M. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a Field test. **Applied Geochemistry**, v.14, p. 989-1000, 1999.

RIBEIRO, E. A. **Efeitos de concentrações subletais dos hidrocarbonetos poliaromáticos específicos BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) no Peixe Sphoeroides testudineus (Linnaeus, 1758) através de biomarcadores bioquímicos e histológicos.** Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular). Programa de pós-graduação em Biologia Celular e Molecular – Universidade Federal do Paraná, 2007.

RODRIGUES-CRUZ, M. S. et al. Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.139, p. 363–372, 2007.

ROSE, P. E.; ADAMS, M. C. The application of Rhodamine WT as a Geothermal Tracer. **Geothermal Resources Council Transactions**. v.18, 1994.

SCHER, M. M. et al. Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for in situ Groundwater Clean up. **Environmental Science and Technology**. v. 30, p. 363-411, 2000.

SEO, Y.; BISHOP, P. L. The monitoring of biofilm formation in a mulch biowall barrier and its effect on performance. **Chemosphere**, v. 70, 2008.

SU, C.; PULLS, R. W. Removal of added nitrate in cotton burr compost, mulch compost, and peat: Mechanisms and potential use for groundwater nitrate remediation. **Chemosphere**. v.66, 2007.

TIBURTIS, L. R. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química nova**. v.28, 2004.

THIERRIN, J. et al. Natural degradation rates of BTEX compounds and naphthalene in a sulphate reducing groundwater environment. **Hydrological Sciences**. v.35, 1993.

TRIGUEIROS, D. E. G. **Avaliação da Cinética de Biodegradação dos Compostos Tóxicos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e Fenol**. Dissertação (mestrado em engenharia química). Programa de pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

US-EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Fact sheet: Benzene 71-43-2**. 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html>> Acesso em 15 dez 2007.

US-EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation**. EPA/600/R-98/125, 1998

VANSTONE, N. et al. Monitoring trichloroethene remediation at an iron permeable reactive barrier using stable carbon isotopic analysis. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 78, p. 313– 325, 2005.

VASURDEVAN, D.; FIMMEN, R.; FRANCISCO, A. B. Tracer-Grade Rhodamine WT Structure of Constituent Isomers and Their Sorption Behavior. **Environmental Science and Technology**. Nº 35, 2001.

VECCHI, C. C. C. et al. Fotodegradação de aromáticos do diesel comercial retidos em turfa utilizada na recuperação de águas naturais. **Rev. da Sociedade Brasileira de Química**, 2006.

VESELA, L. et al. The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Syntesia. **Internacional Biodeterioration and Biodegradation**, v.58, p.224-230, 2006.

VOGAN, J. L. et al. Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v.68, p. 97-108, 1999.

XU, Z et al. Detection of Benzene, Toluene, Ethyl Benzene, and Xylenes (BTEX) using Toluene Dioxygenase-Peroxidase Coupling Reactions. **Biotechnology Pro.**, v. 19, p. 1812-1815, 2003.

YONG, R. N. **Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate, and Mitigation**. 1 ed. CRC Press LLC, Cardiff University, Wales, 2000.

APÊNDICE

APÊNDICE

Resultados Físico-Químicos das amostras de entrada e saída dos protótipos:

Tabela 10 - Resultados dos valores de pH

Amostra/Tempo	0	07	14	28	35	56	60	68	75	88	111
Entrada Controle	7,1	6,5	6,4	6,8	7,1	7,2	7,4	7,4	7,4	6,6	6,5
Entrada Caso 1	7,2	6,8	6,3	7,1	7,5	6,7	6,7	7,1	6,8	7,2	7,6
Entrada Caso 2	6,7	6,6	7,0	6,5	6,6	7,1	6,6	6,8	6,9	7,1	7,1
Entrada Caso 3	6,8	7,0	7,1	7,3	7,2	6,5	7,1	7,0	7,4	6,5	6,6
Saída Controle	6,6	7,2	7,1	7,2	7,2	7,0	7,0	6,5	7,3	7,4	7,2
Saída Caso 1	6,9	7,0	6,5	6,9	7,4	7,2	7,5	6,9	6,5	7,0	7,4
Saída Caso 2	6,9	6,4	7,1	7,0	6,5	7,3	6,9	6,6	7,1	6,9	6,8
Saída Caso 3	7,1	6,9	6,8	7,2	7,2	6,9	6,5	6,9	7,0	7,2	6,9

Tabela 11 - Resultados dos valores de Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Amostra/Tempo	0	07	14	28	35	56	60	68	75	88	111
Entrada											
Controle	6,1	6,2	6,1	6,3	5,0	7,7	8,1	5,0	7,4	8,2	7,3
Entrada Caso 1	5,3	5,2	5,5	5,5	7,3	9,4	8,0	6,4	5,4	6,4	5,7
Entrada Caso 2	11,4	14,9	15,0	10,1	15,1	13,2	15,4	11,2	19,7	20,1	17,5
Entrada Caso 3	13,2	15,6	16,1	11,4	15,6	14,1	15,5	13,0	20,2	18,5	17,5
Saída											
Controle	5,5	6,1	4,6	9,2	4,9	7,3	4,5	12,3	6,6	5,0	5,0
Saída Caso 1	5,6	5,8	4,6	6,4	3,2	8,0	4,7	7,7	10,8	9,3	4,3
Saída Caso 2	12,8	12,7	13,9	14,2	14,0	11,0	12,6	14,7	17,8	15,5	15,6
Saída Caso 3	10,9	11,4	7,5	15,5	9,4	12,0	10,6	15,2	14,3	15,2	12,1

Tabela 12 - Valores de Demanda Química de Oxigênio (mg/L) para entrada e saída dos protótipos

Amostra/Tempo	0	07	14	28	35	56	60	68	75	88	111
Entrada Controle	6664,9	1357,6	4023,5	3786,8	710,0	2603,4	2840,1	946,7	1420,0	946,7	2366,8
Entrada Caso 1	5183,6	5183,2	946,7	4496,9	1893,4	1656,6	3313,2	5917,0	1940,7	1420,8	7100,4
Entrada Caso 2	3949,6	3208,0	1893,4	2840,1	1656,7	3313,52	9230,52	3786,88	7573,76	710,04	1017,7
Entrada Caso 3	1740,4	2962,6	3550,2	4733,6	3313,5	710,04	4733,6	2130,12	8520,48	7810,44	7100,4
Saída Controle	493,0	987,3	1183,4	1420,0	1183,4	1183,4	1893,44	1420,08	946,72	1420,08	1041,39
Saída Caso 1	567,7	740,7	591,7	3313,5	473,3	4496,92	1656,76	1656,76	1183,4	1656,76	3076,84
Saída Caso 2	246,6	2962,0	1893,4	2603,4	236,6	1420,08	3313,52	5443,64	710,04	946,72	1230,36
Saída Caso 3	1485,1	987,9	4496,9	4733,6	946,7	2603,48	2366,8	4496,92	2840,16	828,38	5206,96

Tabela 13 - Resultados dos valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L) para as entradas e saídas dos protótipos.

Amostra/Tempo	0	07	14	28	35	56	60	68	75	88	111
Entrada											
Controle	44,5	39,0	48,0	42,5	40,5	44,5	40,0	44,0	39,5	41,0	40,5
Entrada Caso 1	43,0	39,5	38,0	43,5	40,0	44,0	39,5	44,0	40,5	40,0	40,0
Entrada Caso 2	44,0	43,0	37,0	42,5	40,5	43,5	40,0	43,0	40,0	39,5	40,0
Entrada Caso 3	41,0	45,0	38,0	42,5	41,0	43,5	40,0	41,5	42,5	38,0	39,5
Saída Controle	47,0	42,0	41,5	43,5	41,0	42,5	40,0	42,0	41,0	36,5	42,0
Saída Caso 1	32,0	32,0	38,5	36,5	41,0	44,0	42,0	41,5	39,5	40,5	40,0
Saída Caso 2	49,0	46,5	42,0	39,5	42,0	42,0	41,0	42,0	40,0	37,5	39,0
Saída Caso 3	42,5	46,5	45,0	39,5	40,0	41,5	42,5	40,0	42,5	37,5	42,0