

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Implantação de Tecnologias de Remediação de Água Subterrânea Contaminada por Gasolina em Postos de Abastecimento: Estudo em Campo e em Microcosmos

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Machado Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Luiz Fernando Schettino

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Antônio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Mineraias

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Mineraias

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-35-8

STA-48

Implantação de Tecnologias de Remediação de Água Subterrânea Contaminada com Gasolina em Postos de Abastecimento: Estudo em Campo e em Microcosmos

Aline Alves Soares

Engenheira Química, M.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (EQ/UFRJ)

Cláudia Duarte da Cunha

Engenheira Química, D. Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Pesquisadora/Bolsista Funcate (CETEM/MCT)

Selma Gomes Ferreira Leite

Engenheira Química, D.Sc., Professora Titular (EQ/UFRJ)

CETEM/MCT

2008

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Cláudia Duarte da Cunha

Editoração Eletrônica

Soares, Aline Alves.

Implantação de tecnologias de remediação de água subterrânea contaminada com gasolina em postos de abastecimento: estudo em campo e em microcosmos/ Aline Alves Soares, Claudia Duarte da Cunha, Selma Gomes Ferreira Leite. — Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

70p. (Série Tecnologia Ambiental, 48)

1. Água subterrânea. 2. Contaminação do solo. 3. Remediação. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Cunha, Claudia Duarte. III. Leite, Selma Gomes Ferreira. IV. Título. V. Série

CDD – 628.55

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 ESTUDO DE CAMPO	15
2.1 Caracterização do Empreendimento	15
2.2 Histórico da Contaminação	16
2.3 Investigação da Área Contaminada	16
2.4 Caracterização Geológica - Sondagem	16
2.5 Determinação da concentração de vapores orgânicos (VOCS) no solo e avaliação dos índices de explosividade (%LEL)	18
2.6 Fluxo de água subterrânea e localização dos poços de monitoramento	19
2.7 Determinação das concentrações de vapores de hidrocarbonetos (VOCs) nos poços de monitoramento	21
2.8 Caracterização Hidrogeológica	21
2.9 Caracterização Hidroquímica	22
2.10 Projeto de Remediação em Campo	25
3 EXPERIMENTO DE BIORREMEDIAÇÃO EM LABORATÓRIO	30
3.1 Amostragem	30
3.2 Armazenamento	30
3.3 Água Subterrânea	30
3.4 Gasolina	31
3.5 Experimento em Microcosmos	31

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Investigação da área contaminada	38
4.2 Projeto de remediação – ensaios em microcosmos	48
5 CONCLUSÕES	59
BIBLIOGRAFIA	61

RESUMO

Após décadas de atividades poluentes nas quais os solos foram considerados como receptores ilimitados de substâncias nocivas e as águas como um recurso ilimitado, a pressão da opinião pública tem forçado governos e empresas a adoção de posturas mais severas para preservação do meio ambiente. A existência de áreas contaminadas pode gerar sérios danos ao meio ambiente e à saúde pública da população, comprometendo a qualidade de vida desta e de futuras gerações.

A contaminação de solos e águas subterrâneas por vazamentos de gasolina em postos de abastecimento tem chamado atenção de órgãos ambientais devido ao grande número de empreendimentos e ao diagnóstico crescente de áreas impactadas por compostos tóxicos.

Dentre as técnicas de tratamento de áreas contaminadas, a biorremediação tem sido apontada como alternativa mais eficiente, segura e menos onerosa para remoção de compostos tóxicos ou transformação destes em compostos menos tóxicos, quando comparadas aos tratamentos físico-químicos.

O objetivo deste trabalho foi investigar, preliminarmente, a contaminação de solo e água subterrânea por gasolina em posto de abastecimento localizado em indústria metalúrgica no Rio de Janeiro. Durante a investigação e caracterização geológica da área contaminada, avaliou-se o percentual de remoção por atenuação natural monitorada no período de um ano, onde observou-se migração da pluma de contaminação e percentuais de remoção de BTEX acima de 90% em alguns poços de monitoramento. Após análise da migração do poluente, o sistema de extração de vapores (SEV) associado à *air sparging* foi adotado como estratégia para remoção de compostos BTEX presentes no solo e água subterrânea. Para monitoramento do

sistema, foram realizadas análises trimestrais de quantificação dos compostos BTEX, quantificação dos microrganismos heterotróficos totais e degradadores. Foram verificados percentuais de remoção de BTEX de até 99% em 9 meses de tratamento, comprovando que a estratégia usada foi adequada para remediação da área impactada no tempo estimado. Com o objetivo de testar outras técnicas que pudessem ser associadas para redução do tempo de tratamento, foram realizados testes em microcosmos contendo água subterrânea com incorporação de nutrientes como nitrogênio (nas concentrações de 25 e 50 ppm) e fósforo (nas concentrações de 5 e 10 ppm). Os experimentos foram realizados nos períodos de 7 e 15 dias, avaliando-se o percentual de remoção da fração BTEX como variável resposta e utilizando o planejamento experimental como ferramenta para geração e análise dos resultados obtidos. Foi verificado um aumento de 99% da remoção de BTEX em relação à atenuação natural e ao sistema de tratamento já empregado, mostrando que a associação desta técnica (bioestimulação) em campo resultaria na redução do tempo de tratamento e, conseqüentemente, dos custos envolvidos no processo. Esses resultados reafirmam que a técnica de biorremediação apresenta-se como uma alternativa bastante interessante na remoção de hidrocarbonetos de solo e águas subterrâneas e que a análise preliminar, através de ensaios em microcosmos, possibilita a verificação de alternativas de tratamento que possam contribuir, de forma positiva, para a remediação da área impactada.

Palavras-chave

Biorremediação, água subterrânea, gasolina, *air sparging*

ABSTRACT

After decades of pollutant activities in which the soil was considered as an unlimited receptor of harmful substances and the water as an unlimited resource, the public opinion pressure has forced authorities and companies to adopt harsher attitudes about the environmental protection. The existence of contaminated areas can bring high damages on the environment and the human health, compromising the life quality of the actual and future generations.

The soil and the groundwater contamination by gasoline leaks at gas stations has been drawing environmental agencies attention due to high number and the crescent diagnostic of areas impacted by toxic compounds.

Among the treatment techniques for contaminated areas, the bioremediation has been pointed out as a more efficient, safer and less onerous alternative for removing toxic compounds or their transformation in less toxic compounds, while compared to the physical-chemical treatments.

This work aims, preliminary, at investigating the soil and groundwater contamination by gasoline in gas station placed in Rio de Janeiro metallurgic industry. On the investigation and the geological characterization of the contaminated area, the removal percentage by monitored natural attenuation in a period of a year was evaluated. Migration of contamination plum and BTEX removal percentages over 90% in some monitored wells were noticed during this evaluation. After analysing the pollutant migration, the vapors extraction system (VES) associated to air sparging was selected as a strategy for the removal of BTEX compounds present in soil and groundwater. In order to monitor the system, quantification of BTEX compounds, and quantification of total heterotrophic

microorganisms and hydrocarbons degrading ones were accomplished every 3 months. Removal percentages up to 99% were noticed in 9 months of treatment, proving that the adopted strategy was suitable for the impacted area remediation in the anticipated time. With the objective of testing other techniques that could be associated to the treatment time reduction, there were accomplished tests in microcosms containing groundwater by incorporating nutrients as nitrogen (with concentrations of 25 and 50 ppm) and phosphorous (with concentrations of 5 and 10 ppm). The experiments were carried out in periods of 7 and 15 days, evaluating the BTEX fraction removal percentage as response variable and using the experimental design as a tool to generate and analyze the obtained results. It was verified an increase of 99% of BTEX removal when compared to the natural attenuation and the treatment system already implemented, showing that the association of this technique (biostimulation) in the field would result in a treatment time reduction and, consequently, the processing costs. These results reaffirm that the bioremediation technique is presented as an interesting alternative for the removal of hydrocarbons from soil and groundwater and that the preliminary analysis using microcosms allow the investigation of treatment alternatives that can contribute, in a positive way, for the remediation of the impacted area.

Keywords

Bioremediation, groundwater, gasoline, air sparging

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das grandes preocupações ambientais está relacionada ao gerenciamento de áreas contaminadas. A origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, à disposição irregular de resíduos sólidos e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos (CASARINI, 2001).

Com a intensificação do processo industrial, aliado ao crescimento populacional e a falta de planejamento estratégico, estabelecimentos industriais foram inseridos em áreas que passaram a ser altamente urbanizadas e densamente povoadas. Este cenário somado à ausência de uma política de gerenciamento ambiental adequada deu origem a áreas contaminadas por substância tóxicas, muitas vezes colocando em risco a saúde da comunidade próxima ao local.

O conceito da proteção dos solos foi o último a ser abordado nas políticas ambientais dos países industrializados. Segundo Morris e colaboradores (2003), o mundo industrializado começou a se conscientizar dos problemas causados pelas áreas contaminadas no final da década de 70 e início da década de 80, após a ocorrência de casos espetaculares, como “Love Canal”, nos Estados Unidos; “Lekkerkerk”, na Holanda; e “Ville la Salle”, no Canadá. Após esses eventos foram criadas políticas e legislações em vários países, províncias e Estados.

Dentro do contexto de gerenciamento de áreas contaminadas, as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas por derramamentos de combustíveis vêm crescendo entre órgãos do governo e opinião pública. Esta preocupação é intensificada devido ao grande número de

empreendimentos, a estocagem de produtos cujos componentes são altamente tóxicos e a dificuldade na detecção de vazamentos em tanques subterrâneos (TIBURTIUS et al., 2004).

Os postos de abastecimento são as principais fontes de contaminação de solo e águas subterrâneas por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, compostos BTEX, podendo ocasionar graves problemas ao meio ambiente e à saúde pública devido à toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade desses compostos.

No Brasil, a partir da publicação da resolução CONAMA 273, de 29 de novembro de 2000, atualizada posteriormente pela resolução CONAMA 319 de 4 de dezembro de 2002, os postos de combustíveis passaram a ser considerados como empreendimentos potencialmente poluidores, estando submetidos a licenciamento prévio de suas instalações e plano de encerramento de suas atividades, no caso de desativação, a serem aprovados por órgão ambiental competente. Na fase do licenciamento, os equipamentos e os sistemas de armazenamento e abastecimento são testados e ensaiados para comprovação da inexistência de vazamentos (CONAMA, 2002).

A tecnologia de tratamento a ser implementada na recuperação desses locais contaminados deve levar em consideração as características físico-químicas do contaminante, as características geológicas e hidrogeológicas da área, tempo de contaminação e profundidade do lençol d'água. A seleção da tecnologia mais adequada será uma função da melhor relação custo/ benefício, tempo de tratamento e utilização posterior que se pretende dar ao local contaminado (CUNHA e LEITE, 2000; CASARINI, 2001; KHAN et al, 2004).

A crescente necessidade de remediação de áreas contaminadas levou ao desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de poluentes. A biorremediação, que é um conjunto de

técnicas onde os microrganismos reduzem ou eliminam os compostos perigosos presentes no meio ambiente, está entre essas tecnologias (IWAMOTO et al, 2000).

A biotecnologia tem se revelado como uma poderosa ferramenta na busca de soluções para o gerenciamento ambiental, devido à sua inerente capacidade de fornecer novas abordagens para o entendimento, preservação e recuperação do meio ambiente. Os desenvolvimentos surgidos nos últimos anos baseiam-se na busca do melhor entendimento do comportamento dos organismos, tanto em nível celular quanto em relação ao ecossistema e no desenvolvimento de organismos geneticamente modificados que possuam maior resistência a determinados compostos químicos e/ou maior capacidade de degradação dos mesmos (WATANEBE e HAMAMURA, 2003).

O processo de biorremediação baseia-se na capacidade de degradação de contaminantes por microrganismos indígenas e manipulados geneticamente, podendo ser estimulados através da adição de nutrientes e aceptores de elétrons ou especialmente desenvolvidos para biodegradação de contaminantes mais recalcitrantes (RISER-ROBERTS, 1998).

Os tratamentos biológicos são considerados tecnologias mais eficientes, seguras e menos onerosas para remoção de compostos tóxicos ou transformação desses produtos em compostos menos tóxicos, quando comparados aos tratamentos físico-químicos (ESKES, 2003).

Em relação à contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, a taxa de biodegradação no meio é influenciada por vários parâmetros físico-químicos e biológicos, como: a quantidade e a diversidade de espécies de microrganismos degradadores de hidrocarbonetos, condições ambientais favoráveis à atividade dos microrganismos (concentração disponível de nutrientes, oxigênio, pH e temperatura), composição, concentração e bio-

disponibilidade dos contaminantes e características do solo, distribuição do tamanho de partícula, umidade e concentração de matéria orgânica (SARKAR et al., 2004).

Após décadas de atividades industriais poluentes, a pressão da opinião pública tem forçado governos e empresas a adotar posturas mais severas de conservação ambiental, pois a importância de sua preservação e uso sustentável é imprescindível à boa qualidade de vida para esta e as futuras gerações.

O presente trabalho trata da avaliação da contaminação de águas subterrâneas por compostos da mistura formadora de gasolina, compostos BTEX, ocorrida por vazamento de tanque subterrâneo de posto de abastecimento localizado em área de indústria metalúrgica no Rio de Janeiro, tendo como objetivos principais:

- A implantação de sistema de extração de vapores (SEV) associado ao *air sparging* em campo para remoção de compostos BTEX presentes no solo e água subterrânea.
- Avaliação do percentual de remoção de compostos BTEX pelo sistema instalado em campo e por atenuação natural em determinado período.
- Avaliação do percentual de remoção de compostos BTEX em microcosmos mediante bioestimulação.
- Comparar a eficiência de diferentes técnicas de remediação estudadas em locais contaminados por compostos de gasolina.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Microbiologia Industrial da Escola de Química, UFRJ, em parceria com o Centro de Tecnologia Ambiental (CTA) da FIRJAN.

2 | ESTUDO DE CAMPO

2.1 | Caracterização do Empreendimento

O posto de combustíveis, objeto deste estudo, localiza-se em uma indústria metalúrgica no Estado do Rio de Janeiro (Figura 1). O piso do posto é pavimentado com blocos de concreto, sendo a área de abastecimento constituída de piso impermeável com canaletas de drenagem. Não foram identificados poços de abastecimento de água de lençol freático (superficiais) no posto e em seu entorno imediato. Existem, porém, 08 poços artesanais para captação de água de aquífero confinado (profundo) utilizados no processo industrial.



Figura 1. Vista lateral da área do posto de combustíveis

2.2 | Histórico da Contaminação

O posto de combustíveis teve sua obra iniciada em 1990, sendo sua operação iniciada no ano seguinte. A capacidade de armazenamento do posto é de 30.000 L, distribuídos em dois tanques de 15.000 L para armazenamento de gasolina e diesel.

Inicialmente, os tanques subterrâneos eram constituídos de aço carbono, motivo pelo qual se deu a corrosão e a posterior contaminação do solo e água subterrânea.

A contaminação foi identificada somente no ano de 2002, período de solicitação de licença de operação ao órgão ambiental competente, FEEMA, conforme Resolução Conama 273 de 29 de novembro de 2000. Não se sabe precisar quando a contaminação foi iniciada, mas no período de sua identificação esta já havia atingido o lençol freático.

Os tanques existentes foram substituídos por tanques de PEAD (Polietileno de Alta Densidade), de parede dupla, revestido com fibra de vidro. A camada superficial de solo contaminado foi removida e enviada para co-processamento em fornos de cimento.

2.3 | Investigação da Área Contaminada

Após a identificação da contaminação, iniciaram-se ensaios em campo para determinação das características geológicas e hidrogeológicas do aquífero, definição do sentido do fluxo de água subterrânea e delimitação da pluma de contaminação. Os ensaios em campo ocorreram em parceria com o Centro de Tecnologia Ambiental da FIRJAN.

2.4 | Caracterização Geológica - Sondagem

Os serviços de sondagem foram realizados utilizando-se uma perfuratriz helicoidal Geoprobe de 4" de diâmetro (Figura 2). As

sondagens foram executadas até o alcance da zona saturada para a determinação dos parâmetros geológicos e hidrogeológicos do solo.



Figura 2. Execução de Sondagens

Foram instalados cinco poços em tubos geomecânicos de 2 polegadas com 5,0 metros de profundidade, em média, de acordo com as normas da ABNT/NBR 13.895/97 e NBR 14.623/00 para coleta de solo e determinação do perfil geológico.

As amostras de solo foram coletadas a partir de 0,5 metro da superfície e depois a cada metro perfurado ou nas mudanças de litologia.

A geologia da área do posto de combustíveis é composta por sedimentos predominantemente arenosos com lentes mais finas de silte e argila.

O sistema aquífero é do tipo livre, tendo como sistema principal areia de granulometria fina e média de cor creme.

Durante a execução de sondagens, foi verificada a existência de indícios visuais e/ou organolépticos característicos da presença de hidrocarbonetos. As amostras de solo próximas à franja capilar apresentaram as maiores concentrações de voláteis.

2.5 | Determinação da concentração de vapores orgânicos (VOCS) no solo e avaliação dos índices de explosividade (%LEL – limite inferior de explosão)

Foram realizadas medições da concentração de vapores orgânicos no solo para determinação do gradiente de contaminação e do índice de explosividade. As medições foram realizadas com auxílio de um monitor de gás Thermo Gastech modelo Innova SV- Especial, calibrado pela *Clean Environment* em novembro de 2003 conforme certificado nº 064/03 para medição de hidrocarbonetos totais e níveis de explosividade de 0-100% LEL (Limite Inferior de Explosão).

O registro da concentração de vapores orgânicos no solo é dado em ppm.

A avaliação dos índices de explosividade permite que sejam identificados possíveis vazamentos de hidrocarbonetos, através da medição da concentração de voláteis que se encontram nos vazios do subsolo na zona não saturada. As medições são realizadas nas estruturas subsuperficiais tais como caixas de luz, telefone, água e caixas separadoras de água/óleo.

Não foram detectados índices de explosividade em nenhuma das redes subterrâneas (telefônica, elétrica, esgoto, bueiros) na área do posto de combustíveis no período avaliado.

2.6 | Fluxo de água subterrânea e localização dos poços de monitoramento

A partir das medições dos níveis d'água e das cotas nos ensaios de sondagem, obtidas durante as medições de VOC's, foi determinado o sentido de deslocamento da água subterrânea na área do posto. A direção do fluxo da água subterrânea é de Oeste para Sudeste (Figura 3).

A localização dos poços de monitoramento foi escolhida, levando-se em consideração a posição do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis, os resultados da medição de vapores no solo durante os ensaios de sondagem e a direção do fluxo de água subterrânea. O mapa da localização dos poços é apresentado na Figura 3.

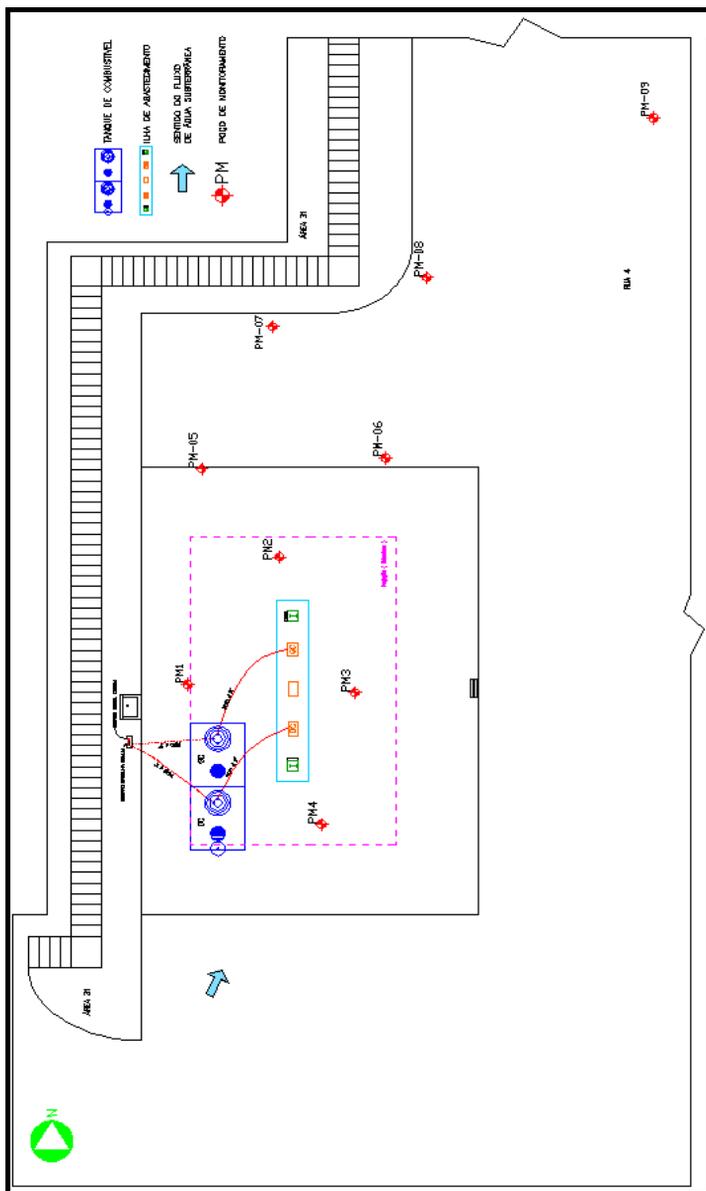


Figura 3. Localização dos poços de monitoramento e fluxo de água subterrânea

2.7 | Determinação das concentrações de vapores de hidrocarbonetos (VOCs) nos poços de monitoramento

As medições de VOCs nos poços de monitoramento foram realizadas conforme descrito anteriormente para as medições em solo, alterando somente a utilização de sonda mais profunda neste caso.

2.8 | Caracterização Hidrogeológica

2.8.1 | Condutividade hidráulica (k)

Foram realizados ensaios para determinação da condutividade hidráulica (k) *in situ* em todos os poços de monitoramento com a metodologia *Slug Test*, que é realizada através da rápida inserção ou remoção de um volume conhecido de água, com posterior medição da variação da recuperação do nível d'água com o tempo. Os métodos *in situ* possibilitam a obtenção dos valores de condutividade hidráulica do meio geológico no seu estado natural, sendo influenciados pelas heterogeneidades presentes no local investigado (PEDE, 2004).

As medições são realizadas em piezômetros, instrumentos de medição do nível d'água de um aquífero. Os erros calculados foram menores que 0,1% do fundo de escala de cada equipamento. O tratamento e a interpretação dos ensaios foram realizados a partir dos métodos de Hvorslev (1951) e Bouwer e Rice (1976). Ambos os métodos consideram que o regime de fluxo é estacionário, o aquífero e a água são incompressíveis, e a variação do armazenamento é nula. Qualquer mudança na carga hidráulica é dissipada através do aquífero. Os dados foram implementados no programa *Aquifer Test V 3.0* da *Waterloo Hydrogeologic Inc*, 2000.

Com os resultados e medições de coordenadas, cotas, nível e condutividade hidráulica dos poços, pôde-se observar que foram encontrados baixos valores para condutividade hidráulica (variando de $1,06 \cdot 10^{-05}$ cm/s no PM-01 a $8,13 \cdot 10^{-06}$ cm/s no PM-09). Em avaliação de área contaminada por compostos orgânicos no estado de São Paulo, Salles (2005) determinou a condutividade através de testes de *slug* em sete poços de monitoramento. A condutividade média obtida foi de $4,33 \cdot 10^{-5}$ cm/s e os valores máximos e mínimos foram respectivamente, $1,23 \cdot 10^{-4}$ e $4,57 \cdot 10^{-6}$ cm/s.

2.9 | Caracterização Hidroquímica

2.9.1 | Amostragem e análise de água subterrânea (método *low flow*)

A amostragem da água subterrânea na área investigada foi realizada através do uso de equipamentos de amostragem de baixa vazão (*low flow*). Neste método, a água subterrânea é bombeada diretamente da seção filtrante do poço em baixa vazão, purgando apenas a zona de amostragem, minimizando os distúrbios na água do poço e reduzindo a turbidez da amostra.

Utiliza-se uma pequena bomba bexiga para purga e amostragem da água subterrânea. As amostras são coletadas após a estabilização de alguns parâmetros químicos tais como: oxigênio dissolvido, pH, potencial redox e condutividade elétrica monitorados em linha, em tempo real, sem que a água entre em contato com o ambiente externo.

O método de amostragem de baixa vazão permite a coleta de amostras representativas da água subterrânea, eliminando a incidência de resultados falso-positivos.

Para amostragem de água subterrânea foi utilizado o equipamento QED, *Environmental Systems* modelo MP20.

2.9.2 | Análises físico-químicas em campo

Os parâmetros físico-químicos determinados no campo foram: pH, temperatura, condutividade elétrica e potencial redox (Eh), sendo este último de maior interesse por representar uma medida do estado de oxidação das águas subterrâneas, atuando como indicativo de áreas contaminadas. No caso de contaminação por hidrocarbonetos, pode-se mapear a pluma de contaminação a partir do potencial redox, uma vez que as reações de biodegradação dos contaminantes orgânicos utilizam preferencialmente o oxigênio como principal aceptor de elétrons. Portanto, as áreas mais oxidadas podem ser mapeadas como áreas de menor grau de contaminação e as áreas mais reduzidas podem ser utilizadas para a delimitação da pluma de contaminação.

As medições de pH e potencial redox foram realizadas com o equipamento QED, *Environmental Systems* modelo MP20, descrito anteriormente.

Os resultados das medições de pH e potencial redox realizadas em campo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das medições de Potencial Redox em campo

PM	pH	T (°C)	Eh (mv)
PM -01	6,4	29,5	-153
PM -02	6,2	29,5	-130
PM -03	7,0	29,5	-154
PM -04	6,4	29,5	-210
PM -05	6,3	29,5	-160
PM -06	6,8	29,5	-120
PM -07	6,7	29,5	-154
PM -08	6,5	29,5	-172
PM -09	6,4	29,5	-93

2.9.3 | Concentração de hidrocarbonetos no lençol freático

A concentração de hidrocarbonetos no lençol freático foi determinada a partir de coleta e análise da concentração de BTEX e HPA.

As Tabelas 2 e 3 apresentam as concentrações de hidrocarbonetos nas amostras de águas subterrâneas coletadas nos poços de monitoramento existentes na área investigada do posto de combustíveis em comparação com os valores orientadores da CETESB.

Tabela 2. Resultado de análise de BTEX em amostra de água subterrânea. Data de coleta: início da campanha (1º mês)

PM	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos ³ (mg/L)	Somatório BTEX (µg/L)
PM -01	6.197,00	27,61	154,29	128,10	6.507,00
PM -02	11.922,00	244,71	2.137,00	13.073,00	27.376,71
PM -03	141,59	20,60	225,90	194,05	582,14
PM -04	9.932,00	7,66	142,62	119,87	10.202,15
PM -05	127,35	140,70	49,30	194,39	511,74
PM -06	103,77	6,63	2,32	9,31	122,03
PM -07	14,71	4,83	1,14	10,81	31,49
PM -08	8.860,00	9.769,00	956,33	4.681,00	24.266,33
PM -09	28,40	35,78	3,01	13,34	80,53
Padrão de Referência¹	5²	700²	300²	500²	NE⁴

¹ Valores orientadores da CETESB para águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 23/11/2005.

² Valores de Intervenção para águas subterrâneas.

³ Soma da concentração de orto, para e meta-xilenos.

⁴ NE: Não Especificado.

Tabela 3. Resultado de análise de HPA em amostra de água subterrânea. Data de coleta: início da campanha (1º mês)

Parâmetro ¹ (µg/L)	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PM-09
Naftaleno	67,71	30,43	98,70	3,23	Nd	1,14	0,31	131,10	Nd
Acenaftaleno	0,09	0,03	0,08	Nd	Nd	0,02	Nd	0,09	Nd
Acenafteno	1,32	0,02	0,52	Nd	Nd	0,22	Nd	0,23	Nd
Fluoreno	1,81	0,10	0,65	Nd	Nd	0,03	Nd	0,35	Nd
Fenantreno	3,09	Nd	0,58	Nd	Nd	Nd	Nd	0,22	Nd
Antraceno	0,52	Nd	0,04	Nd	Nd	0,09	Nd	Nd	Nd
Fluoranteno	0,69	Nd	0,10	Nd	Nd	0,10	Nd	Nd	Nd
Pireno	1,02	Nd	0,08	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Benzo(a) antraceno	0,54	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Criseno	0,76	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Benzo(b) fluoranteno	0,50	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Benzo(k) fluoranteno	0,45	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Benzo(a)pireno	0,25	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Indeno (123-cd)pireno	0,15	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Dibenzo(ah) antraceno	0,03	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Benzo(ghi) perileno	0,16	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Total	79,09	30,58	100,75	3,23	Nd	1,60	0,31	131,99	Nd

¹ ND: Não detectado; ² ES: Ensaios de Sondagem.

2.10 | Projeto de Remediação em Campo

2.10.1 | Conceito

O conceito de biorremediação pressupõe o desenvolvimento de mecanismos para estimular o crescimento e a reprodução de microrganismos necessários para a biodegradação de contaminantes de uma determinada área.

Dentro deste conceito, após investigação da área contaminada e ensaios em campo, para delimitação da pluma de contaminação, desenvolveu-se um projeto de remediação baseado em tecnologias consagradas como: *Air sparging* e Extração de

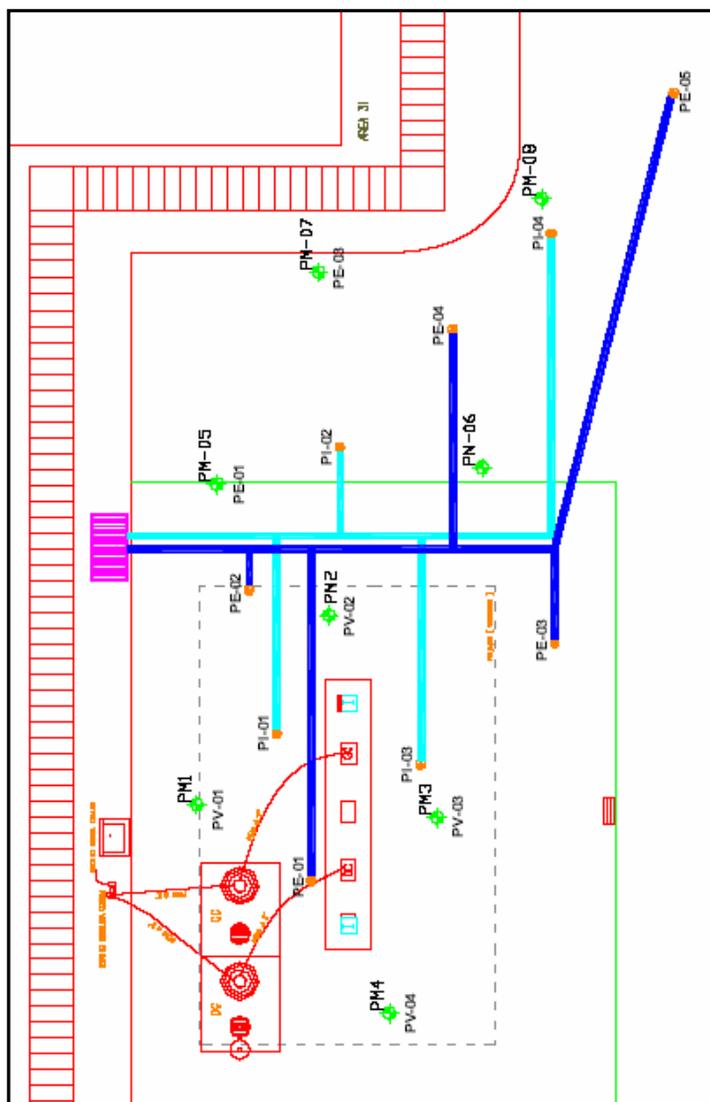
vapores. O sistema foi instalado 11 meses após o início da campanha.

O *air sparging* trata-se de uma técnica para remoção de compostos voláteis (VOC) do solo contaminado por meio de indução de um fluxo de ar no aquífero e posterior remoção de contaminantes por volatilização. Para o alcance de uma maior eficiência, esta é muitas vezes associada à tecnologia de extração de vapores (soil vapour extraction - SVE). Nesta os constituintes voláteis da massa contaminada são extraídos por meio de poços de extração, que podem ser horizontais ou verticais, com suas superfícies de captação situadas na zona não saturada. O vapor extraído é tratado com carvão ativado. A função do carvão ativado é adsorver os hidrocarbonetos voláteis presentes na corrente de vapores, anteriormente ao lançamento na atmosfera.

O desempenho desse sistema depende das propriedades dos contaminantes e das características do solo, sendo mais eficiente quando aplicado para hidrocarbonetos menos pesados como os compostos da mistura formadora de gasolina.

2.10.2 | Metodologia

O sistema de *air sparging* /extração de vapores foi implantado a partir da instalação de cinco poços de extração e quatro poços de injeção separados aproximadamente por uma distância de dez metros entre si, conforme Figura 4.



PE: Poços de Extração; PI: Poços de Injeção

Figura 4. Sistema de air sparging /extração de vapores instalado em campo

A perfuração para instalação desses poços foi executada com trado manual de duas polegadas de diâmetro e seu revestimento constituído por tubulação de PVC rígido com diâmetro de três quartos de polegada. Os poços de extração foram localizados na zona não-saturada, acima da franja capilar do lençol freático, possuindo profundidades variadas de acordo com o nível deste. Os poços possuem seções filtrantes de um metro de profundidade, sendo estas constituídas por tubos de mesmo material com perfurações de um milímetro de diâmetro, separadas por uma distância de aproximadamente dois centímetros.

Os poços de injeção possuem profundidades variadas e foram localizados na zona saturada, abaixo da franja capilar do lençol freático. Os poços de injeção possuem microfuros de 0,25 milímetros de diâmetro, separados por uma distância de aproximadamente 0,5 milímetro. Estes permitem maior eficiência na dosagem de ar comprimido.

Após instalação dos poços, o pavimento da região do posto foi reconstituído.

O sistema de injeção é composto por compressor e filtro de óleo para injeção de ar comprimido a pressão de 736 mmHg. O sistema de extração é composto basicamente por bomba de vácuo e sistema de tratamento de vapores por carvão ativo. A bomba opera a pressão de vácuo de aproximadamente 500 mmHg. Na entrada desta bomba foi instalado reservatório com diâmetro de meia polegada para verificação de presença de água no interior da mesma. O vapor extraído é tratado por dois filtros de carvão ativo colocados em série.

Os poços do sistema foram interligados entre si através de tubulação com as mesmas características da utilizada na construção dos mesmos.

Os equipamentos para extração/injeção foram instalados no interior de um *container* composto por estrutura metálica apoiada sobre piso de madeira anti-chama. A lateral deste *container* foi construída com utilização de telas.

2.10.3 | Operação/Monitoramento do Sistema de Remediação

O sistema operou de forma contínua, sendo alguns parâmetros físicos monitorados para garantia de um funcionamento adequado. Foi verificada a presença de água no reservatório para evitar acúmulo da mesma no interior da bomba. Os ciclos de injeção de ar/extração de voláteis foram controlados por *timer* programado para ciclo de injeção de ar por uma hora, seguido de ciclo de extração de voláteis por uma hora e repouso por três horas, totalizando ciclos de injeção/extração de aproximadamente cinco horas diárias.

A operação desse sistema favoreceu a ação de microrganismos degradadores de hidrocarbonetos. A ação desses microrganismos foi monitorada através da quantificação de microrganismos heterotróficos totais e degradadores e análise da concentração de BTEX em água subterrânea, sendo realizadas, também, análises da concentração de Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos (HPA) como informação complementar. Foram realizadas campanhas de amostragem de BTEX no 11º mês (anteriormente à instalação do sistema de *air sparging*), 12º mês, 14º mês, 17º mês e 20º mês. As campanhas de amostragem de HPA foram realizadas no 11º mês e no 20º mês.

3 | EXPERIMENTO DE BIORREMEDIAÇÃO EM LABORATÓRIO

O experimento de biorremediação em bancada foi iniciado após instalação do experimento em campo e em paralelo a este, com o objetivo de se verificar a eficiência de remoção da fração de BTEX mediante a incorporação de nutrientes visando uma possível instalação futura no campo, reduzindo custo e tempo de tratamento.

Os testes de bancada foram realizados a partir da incorporação de diferentes concentrações de nutrientes, nitrogênio e fósforo, avaliação da concentração de oxigênio dissolvido e acompanhamento do percentual de degradação dos contaminantes presentes na água subterrânea em experimentos realizados no período de 7 e 15 dias.

3.1 | Amostragem

A amostragem de água subterrânea, empregada no desenvolvimento deste trabalho, foi realizada por equipe do CTA/FIRJAN, especializada neste tipo de procedimento, o que garantiu a representatividade das amostras.

3.2 | Armazenamento

As amostras de água subterrânea foram armazenadas em geladeira a 5°C.

3.3 | Água Subterrânea

Devido à baixa concentração de contaminantes presentes no solo, este não foi tomado como matriz para realização dos ensaios de biorremediação, cabendo este papel à água subterrânea. Tomou-se o poço de monitoramento oito (PM-08)

para realização dos ensaios de biorremediação e os poços de monitoramento dois (PM-02) e nove (PM-09) como referência. O PM-08 foi escolhido para realização dos testes de laboratório, por possuir altos índices de contaminação no início do experimento e por não interferir nos resultados do SVE (*soil vapour extraction*) instalado, no caso de incorporação de nutrientes no campo e posterior comparação de eficiências de tratamento. O PM-02 foi tomado como ponto de referência do SVE, por também apresentar concentrações altas de contaminantes e por estar localizado em uma área onde uma possível incorporação de nutrientes no PM-08 não iria interferir no desempenho do sistema, já que o fluxo é descendente. O PM-09 foi selecionado por estar mais distante do SVE, sendo tomado como controle do sistema.

3.4 | Gasolina

A gasolina utilizada nos experimentos foi fornecida pelo próprio posto de combustíveis localizado na área de estudo.

3.5 | Experimento em Microcosmos

O objetivo desse experimento foi avaliar a biorremediação da água subterrânea contaminada com gasolina a partir da incorporação ou adição de nutrientes, utilizando microcosmos.

Para o desenvolvimento dos experimentos de bioestimulação com nutrientes, foram utilizados frascos de 50 mL, contendo 48 mL de água subterrânea. Foram adicionadas soluções contendo nitrogênio e fósforo (Nitrato de Potássio - KNO_3 e Fosfato Monobásico de Potássio - KH_2PO_4) em um volume que totalizasse 50 mL no sistema.

Foi utilizado um planejamento experimental completo 2^2 para avaliação da influência das concentrações de Nitrogênio e Fósforo (variáveis) e suas possíveis interações.

A escolha das fontes de nitrogênio e fósforo e suas concentrações foi baseada na metodologia empregada por Iwamoto e colaboradores (2000) para biorremediação de um local contaminado com compostos orgânicos através da bioestimulação por incorporação de nutrientes. Essa operação foi realizada através da extração de água contaminada de um poço construído para este fim, incorporação de O_2 , KNO_3 e KH_2PO_4 por diferentes tempos e em diferentes concentrações, com posterior reinjeção de água subterrânea. Oscilaram-se ciclos de injeção de nutrientes e recirculação de água subterrânea sem a adição dos mesmos. Foi construído um poço ajustante do tratamento, não influenciado por este, para controle do sistema.

A partir do volume da área contaminada, concentrações de nutrientes e vazões de injeção empregados no experimento de Iwamoto e colaboradores (2000), calculou-se as concentrações a serem utilizadas para incorporação de KNO_3 e KH_2PO_4 em microcosmos para realização de experimento em bancada. Foram definidos dois níveis de concentração para dosagem de nitrogênio e fósforo: 25ppm/50ppm e 5ppm/ 10ppm, respectivamente.

A partir desses níveis de concentração foram gerados oito sistemas de tratamento cujas concentrações empregadas são apresentadas na Tabela 4. As análises de BTEX foram realizadas em duplicata.

Os frascos foram vedados com rolhas de borracha e lacres de alumínio, para evitar perdas por volatilização e incubados a $30^{\circ}C$ de modo estático, em ausência de luz, por até 15 dias.

Tabela 4. Sistemas de tratamento e análises realizadas

<i>Sistemas de Tratamento</i>	<i>Análises Realizadas</i>
N₁	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
N₂	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
P₁	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
P₂	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
N₁P₁	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
N₁P₂	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
N₂P₁	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .
N₂P₂	BTEX ₁ , BTEX ₂ , N _{Total} , P _{Total} .

N₁: 25ppm; N₂: 50ppm; P₁: 5ppm; P₂: 10ppm; N₁P₁: N₁ - 25 ppm e P₁ - 5 ppm,
 N₁P₂: N₁ -25 ppm e P₂ -10 ppm; N₂P₁: N₂ -50 ppm e P₁ -5 ppm; N₂P₂: N₂ -50
 ppm e P₂ -10 ppm.

A incorporação de nutrientes foi realizada em experimentos de 7 e 15 dias. Após esses tempos, foram realizadas as seguintes análises:

- Quantificação da fração de BTEX nos experimentos de 7 e 15 dias.
- Dosagem de N e P no experimento de 15 dias, de acordo com as metodologias descritas nos itens 3.5.1.
- Dosagem de oxigênio dissolvido no experimento de 15 dias.
- Crescimento celular utilizando plaqueamento, pelo método de espalhamento em superfície, para as bactérias heterotróficas totais, e pelo método do número mais provável (NMP) para as degradadoras, ambos no experimento de 15 dias.

Nos experimentos realizados, foram conduzidos ensaios controle de modo a avaliar a biodegradação da água contaminada, sem a adição de qualquer tipo de nutriente.

A avaliação da degradação foi realizada em relação aos ensaios controle, contendo apenas água subterrânea contaminada, sem adição de nutrientes, incubados pelo período correspondente a cada sistema: 7 ou 15 dias.

3.5.1 | Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas pelo Centro de Tecnologia Ambiental (CTA) ou pela *Analytical Solutions* quando contratada para tal. As metodologias empregadas se encontram descritas a seguir:

Análise para determinação de BTEX

A análise de BTEX foi realizada pelo método de cromatografia gasosa e espectrometria de massas *purge and trap*, conforme procedimento amplamente estabelecido (Métodos EPA 524.2 e EPA 8260). As concentrações de BTEX em água subterrânea foram utilizadas como indicadores para monitoramento da bioestimulação instalada em campo e para determinação da concentração ótima de nutrientes no experimento realizado em laboratório.

Foram determinadas as concentrações de BTEX em amostra de solo, contudo, como os contaminantes já se encontravam dissolvidos em água subterrânea, as amostras de solo não foram tomadas para monitoramento da evolução das concentrações de BTEX.

Determinação de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPA)

Esta determinação foi uma análise complementar realizada por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de massa, conforme o método EPA 8270B.

As análises foram realizadas na investigação da área contaminada e posteriormente no monitoramento do sistema de tratamento instalado em campo.

Análise para determinação de Fósforo Total

A Determinação da concentração de Fósforo Total foi realizada pelo método de digestão ácida/colorimetria com Ácido Ascórbico, conforme método APHA (1995)

Análise de Nitrogênio Total

De acordo com Bremmer (1965) e Keeney e Bremmer (1967), o método clássico Kjeldahl é satisfatório para a análise de N total para a maioria dos compostos nitrogenados que ocorrem nos solos e plantas. Entretanto, não apresenta resultados satisfatórios quando estão presentes compostos com ligações N-N e N-O. Uma fração das espécies $N-NO_3^-$ e $N-NO_2^-$ pode ser recuperada pelo método clássico Kjeldahl, sendo que a recuperação é muito variável, dependendo da quantidade de água e de matéria orgânica presente no solo.

Desta forma, a concentração de Nitrogênio Total foi determinada pela soma das concentrações de Nitrogênio Kjeldahl Total por digestão ácida e colorimetria (APHA, 1995), Nitrato, por método potenciométrico (eletrodo de íon específico) e nitrito, por método colorimétrico / diazotação (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). As análises foram realizadas pelo laboratório do Centro de Tecnologia Ambiental da FIRJAN.

Medida de Oxigênio Dissolvido

A dosagem de oxigênio dissolvido nos sistemas foi realizada utilizando-se um medidor de oxigênio dissolvido (DIGIMED), através da introdução direta do eletrodo nos microcosmos. A medição foi realizada após experimento de 15 dias.

Análises Microbiológicas

As análises microbiológicas consistiram na quantificação de microrganismos heterotróficos totais e da população degradadora de gasolina, em ensaios de biodegradação na presença e ausência de nutrientes. Tais análises foram realizadas no laboratório de Microbiologia do Departamento de Engenharia Bioquímica da EQ/UFRJ.

A avaliação do número total de bactérias heterotróficas totais foi realizada por plaqueamento pelo método de espalhamento em superfície utilizando meio TSA.

A quantificação da população microbiana degradadora foi realizada pela técnica do Número Mais Provável (NMP), utilizando um meio mineral líquido (VECCHIOLI *et al.*, 1990).

3.5.2 | Planejamento Experimental

Para definição do sistema de biorremediação mais eficiente, aquele onde obteve-se maior percentual de degradação de BTEX, utilizou-se o planejamento experimental como ferramenta estatística.

Através do planejamento de experimentos podem-se definir quais são os fatores mais importantes e que devem ser controlados, estabelecendo-se níveis que possibilitarão sua otimização.

Foram definidos como variáveis (fatores): as concentrações de nitrogênio e fósforo. Os seguintes níveis foram selecionados: Concentração de Nitrogênio 25ppm e 50ppm e concentração de Fósforo 5ppm e 10ppm, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Fatores de controle e níveis empregados nos experimentos

Fatores	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
Concentração de Nitrogênio	25ppm	50ppm
Concentração de Fósforo	5ppm	10ppm

Na condução dos experimentos, estipulou-se como variável resposta a eficiência de degradação de BTEX.

Os dados obtidos foram avaliados no software *Statistica 6.0 for Windows*, produzido pela *Statsoft*, onde foram determinados os valores dos efeitos de cada um dos parâmetros estudados e suas interações.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 | Investigação da área contaminada

A área investigada do posto de combustíveis, localizada em indústria metalúrgica, possui histórico de contaminação por hidrocarbonetos. A área de tancagem antiga foi substituída para remoção de fonte primária de contaminação.

A partir dos resultados de caracterização geológica e hidroquímica da área investigada, delimitou-se a pluma de contaminação, levando-se em consideração a localização do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis, os resultados da medição de vapores no solo nos ensaios de sondagem e poços de monitoramento e a direção do fluxo de água subterrânea.

O mapa com a localização dos ensaios de sondagem, poços de monitoramento e delimitação da pluma de contaminação, com base nos resultados da medição de vapores no solo, é apresentado na Figura 5.

4.1 | Projeto de remediação em campo

Em função do tipo de contaminação, da geologia da área e dos resultados encontrados na análise das concentrações de BTEX em água subterrânea, optou-se pela remediação da área contaminada através da utilização de sistema de extração de vapores associado à *air sparging*.

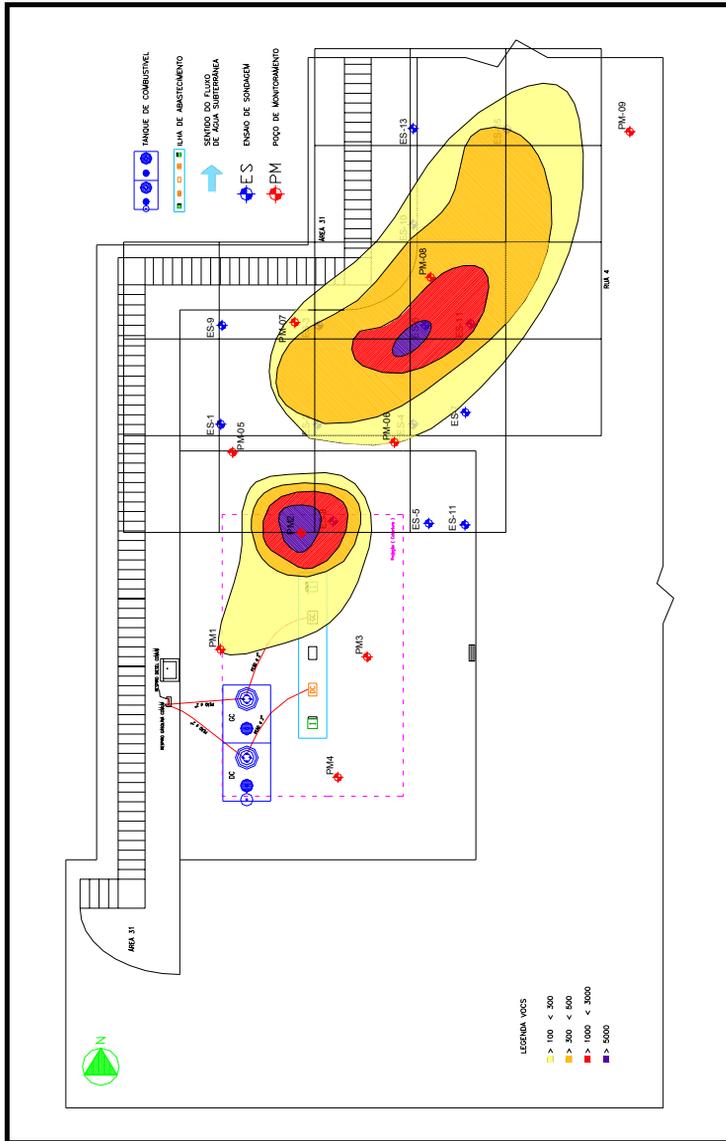


Figura 5. Delimitação da pluma de contaminação a partir da medição de vapores no solo (VOC)

O *air sparging* é uma tecnologia *in situ*, que introduz ar no aquífero contaminado, criando uma zona de aeração que favorece a volatilização dos contaminantes. O *air sparging* é utilizado em conjunto com sistema de extração de vapores que remove os compostos voláteis através de poços de extração localizados na zona não saturada. A utilização desse sistema induz a desmobilização da fase residual do contaminante aprisionado ao solo que poderia retornar à condição de fase dissolvida e/ou livre na água subterrânea, para posterior retirada em condições seguras. O aumento do fluxo de ar abaixo da área contaminada, ou nela própria, estimula a ação de microrganismos para biodegradação de contaminantes, especialmente os menos voláteis.

Os processos de desmobilização do contaminante e biodegradação não ocorrem necessariamente em paralelo ou de forma exclusiva. Condições operacionais podem favorecer uma sobre a outra. Alguma biodegradação pode ocorrer enquanto a extração de vapores está sendo desenvolvida e vice-versa (CAMPAGNOLO e AKGERMAN, 1995).

Alguns parâmetros físicos foram monitorados para garantia do funcionamento adequado do sistema implantado em campo (dados não apresentados).

O sistema de injeção de ar manteve-se em operação durante o período monitorado, estando as pressões de acordo com o previsto para a área, evitando-se a ocorrência de fraturas ou macrocanais que poderiam prejudicar a área de influência desses poços na remediação do local.

Os filtros de carvão ativado foram instalados em série com a finalidade de adsorver os compostos orgânicos voláteis (VOC). A eficiência de redução da concentração atingida foi de 100%, pois a concentração de VOC monitorada, após a saída do segundo filtro, foi nula.

Foram obtidos apenas índices nulos em relação ao Limite Inferior de Explosividade (LIE) monitorados no interior do container, indicando que o sistema de exaustão instalado opera de forma eficiente, evitando o acúmulo de gases no interior do mesmo.

Parâmetros importantes para avaliação do sistema, como a profundidade do nível d'água e concentração de voláteis, foram medidos nos poços de monitoramento existentes na área do posto de combustíveis. Os resultados mostraram que houve um rebaixamento do nível d'água na área em relação ao início da operação do sistema devido, provavelmente, a redução do nível de pluviosidade ocorrido nos meses de junho a setembro, fato reconhecidamente previsto para essa época do ano na região metropolitana do Rio de Janeiro.

Não foi detectada a presença de produto em fase livre nos poços monitorados.

Após o início da operação do sistema de remediação, as concentrações de VOC medidas nos poços foram nulas.

A seguir são apresentados, na Tabela 6, os resultados do monitoramento da concentração de BTEX na água subterrânea desde o início do tratamento (11º mês), até o final do tratamento (20º mês), além dos padrões de referência ambiental, segundo valores orientadores para solos e águas subterrâneas da CETESB, utilizados para interpretação dos resultados.

O limite de detecção para as análises de concentração de BTEX é de 0,10 µg/L. Para interpretação dos resultados e composição de gráficos com valores abaixo do limite de detecção (não detectados) assumiu-se o valor de 0,10 µg/L.

No período da implantação do sistema de remediação em campo, as concentrações de BTEX já se encontravam menores em relação à campanha realizada nos estudos de investigação da área contaminada. Esta redução deve-se à

atenuação natural promovida pelos microrganismos presentes no solo e água subterrânea da área contaminada nesse período.

Na Tabela 7 estão apresentadas as análises de dosagem de BTEX no período de investigação da área contaminada (1º mês – início da campanha) em comparação com as análises realizadas antes da implantação do sistema de extração de vapores e *air sparging* no campo (2ª campanha – 11º mês). A eficiência da atenuação natural ocorrida nesse período é calculada através do percentual de remoção da concentração de BTEX.

As eficiências de degradação por atenuação natural foram altas, chegando a 99% em alguns poços, mostrando que já existe uma população microbiana apta a degradar os hidrocarbonetos presentes. Sarkar *et al.* (2004) avaliaram a degradação de diesel em solo argiloso e verificaram em seus experimentos que o desempenho atingido pela atenuação natural foi alto em comparação com a técnica de bioestimulação. O percentual de remoção da concentração de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) foi de 84,4%, comparado a 91,0% para bioestimulação com incorporação de nutrientes, na primeira semana. A alta taxa de degradação por atenuação natural demonstra que a população microbiana nativa foi capaz de degradar hidrocarbonetos em larga extensão. No fim do experimento (8 dias), 93,8% da fração de HTP havia sido removida por atenuação natural e 96,2% removida por bioestimulação.

É esperada uma fração residual de contaminação de HTP ao final dos tratamentos. Resultados de cromatografia de solos contaminados por gasolina demonstram que somente compostos de alto peso molecular permanecem no solo ao fim do experimento de bioestimulação. Compostos pesados são reduzidos em taxas menores que os compostos mais leves. (NOCENTINI *et al.*, 2000).

Tabela 6. Concentração de BTEX em água subterrânea

Monitoramento		Período (mês)			
PM	Parâmetro (µg/L)	11°	20°	Referência ²	% Remoção ³
PM01	Benzeno	355,20	755,80	5	0
	Tolueno	0,10	84,10	700	0
	Etilbenzeno	180,90	266,00	300	0
	Xilenos ¹	152,20	119,70	500	21,35
PM02	Benzeno	4291,30	37,20	5	99,13
	Tolueno	16,60	11,30	700	31,93
	Etilbenzeno	7,30	30,00	300	0
	Xilenos ¹	806,10	16,60	500	97,94
PM03	Benzeno	56,30	1,60	5	97,16
	Tolueno	0,10	1,90	700	0
	Etilbenzeno	40,40	16,70	300	58,66
	Xilenos ¹	25,80	1,25	500	95,16
PM04	Benzeno	9,10	85,80	5	0
	Tolueno	0,10	3,40	700	0
	Etilbenzeno	0,10	260,20	300	0
	Xilenos ¹	0,10	4,60	500	0
PM05	Benzeno	0,10	ND	5	0
	Tolueno	ND	ND	700	0
	Etilbenzeno	ND	ND	300	0
	Xilenos ¹	ND	ND	500	0
PM06	Benzeno	ND	9,40	5	0
	Tolueno	ND	1,70	700	0
	Etilbenzeno	ND	1,70	300	0
	Xilenos ¹	ND	4,50	500	0
PM07	Benzeno	0,10	14,20	5	0
	Tolueno	0,10	14,60	700	0
	Etilbenzeno	0,10	1,10	300	0
	Xilenos ¹	0,10	20,70	500	0
PM08	Benzeno	3644,10	ND	5	100,00
	Tolueno	1589,00	ND	700	99,99
	Etilbenzeno	241,20	ND	300	99,96
	Xilenos ¹	423,40	ND	500	99,98
PM09	Benzeno	ND	2,00	5	0
	Tolueno	ND	0,10	700	0
	Etilbenzeno	ND	1,20	300	0
	Xilenos ¹	ND	0,10	500	0

¹ Soma da concentração de orto, para e meta-xilenos; ² Valores de Intervenção para águas subterrâneas (valores orientadores) da CETESB (µg/L); ³ % de Remoção tomando-se como base o último resultado de monitoramento (Setembro/05) e o início da implantação do sistema (Dezembro/04). ND: Não Detectado.

Tabela 7. Concentração de BTEX em água subterrânea

Monitoramento		Dados			
PM	Parâmetro (µg/L)	1ª campanha	2ª campanha	Referência ²	% Remoção ³
PM 1	Benzeno	6.197,00	355,20	5	94,27%
	Tolueno	27,61	0,10	170	90,64%
	Etilbenzeno	154,29	180,90	200	0,00%
	Xilenos	128,10	152,20	300	0,00%
PM 2	Benzeno	11.922,00	4291,30	5	64,01%
	Tolueno	244,71	16,60	170	93,22%
	Etilbenzeno	2.137,00	7,30	200	99,66%
	Xilenos	13.073,00	806,10	300	93,83%
PM 3	Benzeno	141,59	56,30	5	60,24%
	Tolueno	20,60	0,10	170	99,51%
	Etilbenzeno	225,90	40,40	200	82,12%
	Xilenos	194,05	25,80	300	86,70%
PM 4	Benzeno	9.932,00	9,10	5	99,91%
	Tolueno	7,66	0,10	170	98,69%
	Etilbenzeno	142,62	0,10	200	99,93%
	Xilenos	119,87	0,10	300	99,92%
PM 5	Benzeno	127,35	0,10	5	99,92%
	Tolueno	140,70	0,10	170	99,93%
	Etilbenzeno	49,30	0,10	200	99,80%
	Xilenos	194,39	0,10	300	99,95%
PM 6	Benzeno	103,77	0,10	5	99,90%
	Tolueno	6,63	0,10	170	98,49%
	Etilbenzeno	2,32	0,10	200	95,69%
	Xilenos	9,31	0,10	300	98,93%
PM 7	Benzeno	14,71	0,10	5	99,32%
	Tolueno	4,83	0,10	170	97,93%
	Etilbenzeno	1,14	0,10	200	91,23%
	Xilenos	10,81	0,10	300	99,07%
PM 8	Benzeno	8.860,00	3644,10	5	58,87%
	Tolueno	9.769,00	1589,00	170	83,73%
	Etilbenzeno	956,33	241,20	200	74,78%
	Xilenos	4.681,00	423,40	300	90,95%
PM 9	Benzeno	28,40	0,10	5	0,00%
	Tolueno	35,78	0,10	170	0,00%
	Etilbenzeno	3,01	0,10	200	0,00%
	Xilenos	13,34	0,10	300	0,00%

² Valores de Intervenção para águas subterrâneas (valores orientadores) da CETESB (µg/L).

³ % de Remoção tomando-se como base o resultado das dosagem de BTEX no período de investigação da área contaminada (1º mês – início da campanha) em comparação com as análises realizadas antes da implantação do sistema de extração de vapores e *air sparging* no campo (2ª campanha – 11º mês).

ND: Não Detectado.

Os resultados em negrito na Tabela 6 referem-se aos resultados da última campanha de monitoramento realizada (20º mês) que estão acima dos padrões de referência ambiental especificados na lista de valores orientadores da CETESB.

A avaliação da eficiência do sistema de remediação instalado em campo (*air sparging* associado ao SVE) foi realizada através do cálculo do percentual de remoção. Os percentuais foram calculados levando-se em consideração a última campanha de amostragem (20º mês) e análises realizadas na implantação do sistema (2ª campanha – 11º mês). Os resultados foram nulos nos poços de monitoramento: PM01, PM04, PM05, PM06, PM07, PM09 devido às baixas concentrações de BTEX nesses poços na implantação do sistema. Os poços com concentrações mais altas de BTEX atingiram altos percentuais de remoção, chegando próximo a 100% para alguns compostos. Os resultados são apresentados na Figura 6.

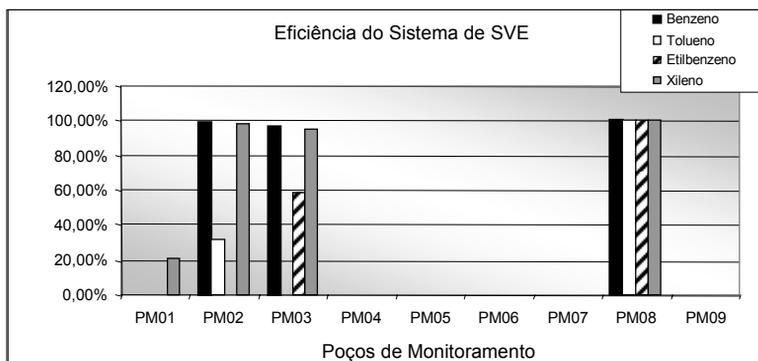


Figura 6 – Eficiência de remoção do sistema de *air sparging* associado ao SVE nos poços de monitoramento

Segundo Campagnolo and Akgerman (1995), a atividade biológica estimulada tem sido estimada em torno de 15 a 80%

para remoção de hidrocarbonetos totais em diferentes locais, sob condições variadas.

Os resultados da última campanha de amostragem, nos poços de monitoramento PM-03, PM-05, PM-08 e PM-09, apresentaram valores abaixo do padrão de referência ou abaixo do limite de detecção das análises de dosagem de BTEX, mostrando que houve remediação na área e migração da pluma de contaminação. A pluma de contaminação está concentrada nos demais poços (PM-01, PM-02, PM-04, PM-06 e PM-07). A Figura 7 apresenta a pluma de contaminação após a implantação do sistema de SVE/air sparging em campo.

Com relação a quantificação de bactérias heterotróficas totais e degradadoras nos poços de monitoramento, a tendência observada foi de um aumento no número de microrganismos degradadores à medida que a área vinha sendo remediada. Este fato indica que há a seleção e aumento dos microrganismos mais adaptados ao meio, no caso os degradadores. O número de microrganismos heterotróficos totais e degradadores pode ser considerado significativo para uma área contaminada por hidrocarbonetos.

Segundo Iwamoto et al. (2000), a população microbiana presente em ambientes contaminados tende a se reorganizar, favorecendo o crescimento dos microrganismos mais aptos a degradar e tolerar os contaminantes. Consequentemente, as comunidades se tornam menos diversas quando comparadas às comunidades de um ambiente que não sofreu contaminação. Além disso, o número de bactérias varia em função dos métodos quantitativos utilizados. Com os métodos de contagem em placas e do número mais provável (NMP), em geral, ocorre a obtenção de um número subestimado de microrganismos, já que nem todas as bactérias são capazes de crescer nos meios de cultivo convencionais (ROSADO et al., 1997).



Figura 7. Pluma de Contaminação após a implantação de SVE/air sparging em campo

4.2 | Projeto de remediação – ensaios em microcosmos

Os experimentos realizados em laboratório tiveram como objetivo principal avaliar diferentes sistemas de tratamento baseados em concentrações distintas de nutrientes (KNO_3 e KH_2PO_4), verificando a eficiência de degradação da fração BTEX em microcosmos. Esses resultados servirão de base para possível implantação da técnica de bioestimulação em campo visando um aumento no percentual de remoção do contaminante e/ou redução do tempo de tratamento.

Os nutrientes primários limitantes para degradação microbiológica de hidrocarbonetos de petróleo têm sido reportados, historicamente, como nitrogênio e fósforo (ZHOU e CRAWFORD, 1995; TING *et al.*, 1999). Esses nutrientes são importantes para produção celular dos microrganismos e sua incorporação aumenta a degradação de hidrocarbonetos de forma eficaz (WALWORTH e REYNOLDS, 1995).

Segundo Cunha e Leite (2000), a introdução de contaminantes no ambiente pode causar um desequilíbrio na disponibilidade de nitrogênio, fósforo e oxigênio. Para acelerar ou facilitar o processo de biodegradação, deve-se adicionar esses nutrientes em quantidade suficiente para balanceamento da matéria orgânica disponível.

A quantidade de nitrogênio e fósforo requerida para conversão de hidrocarbonetos de petróleo em biomassa pode ser calculada através de relações de C:N e C:P encontradas no material celular (SARKAR *et al.*, 2004 *apud* DRIBBLE e BARTHA, 1979). Vários autores sustentam valores de razões ótimas para esses nutrientes. Esses não convergem exatamente, mas são similares (RISER-ROBERTS, 1998).

O experimento foi realizado em microcosmos utilizando água subterrânea obtida do PM-08 e incorporação de nutrientes. O

poço 08 foi escolhido para os testes em laboratório por apresentar altos índices de contaminação (constatados na análise realizada no 17º mês) e por estar localizado em uma área que não iria interferir com a comparação do tratamento existente (SVE associado à *air sparging*).

Como ferramenta estatística para gerar e avaliar os resultados, utilizou-se o planejamento experimental completo (2^2), verificando as variáveis de operação que influenciariam, de forma relevante, a eficiência de remoção de BTEX e suas respectivas concentrações. Foram definidos dois níveis de concentração de nutrientes para composição de quatro sistemas, sendo avaliado, também, os dois níveis de concentração em separado, totalizando oito sistemas de tratamento. Os sistemas são apresentados no diagrama da Figura 8.

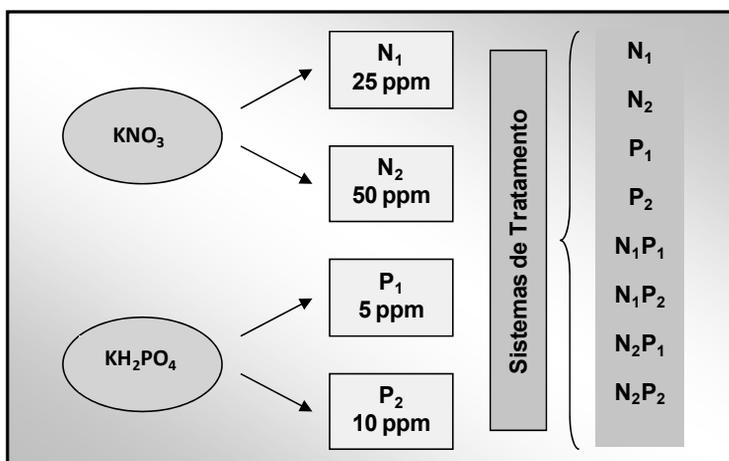


Figura 8. Composição dos sistemas de tratamento

Na condução dos experimentos, tomou-se como variável resposta a eficiência de remoção da fração BTEX em relação aos ensaios controle, após 7 e 15 dias de tratamento. Os ensaios controle foram definidos como água subterrânea adicionada ao microcosmo sem incorporação de nutrientes, uma vez que não

seria possível esterilizar a água subterrânea sem perdas dos compostos avaliados. Além disso, a eficiência foi calculada em relação à atenuação natural ocorrida no período do experimento, uma vez que contribui para o processo de remoção.

Foram realizadas análises de quantificação da fração de BTEX, dosagens de oxigênio dissolvido, nitrogênio, fósforo total e de quantificação de microrganismos heterotróficos totais e degradadores no PM-08 para o experimento de 15 dias. As análises foram realizadas no PM-08 (poço tomado para a realização do teste de bioestimulação) e nos poços PM-02 e PM-09 para comparação dos resultados obtidos. Essas análises foram realizadas, também, para todos os sistemas de tratamento após o tempo avaliado. As análises iniciais são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Quantificação da fração BTEX, Oxigênio dissolvido e pH nos PM-08, PM-02 e PM-09 no 18º mês

Parâmetros	PM-08	PM-02	PM-09
Benzeno (µg/L)	353,00	2741,40	4,30
Tolueno (µg/L)	6,60	18,15	2,90
Etilbenzeno (µg/L)	24,10	20,10	0,10
Xileno (µg/L)	60,00	414,00	0,10
BTEX (µg/L)	443,70	3193,65	7,40
Fósforo Total (mg/L)	0,19	0,06	0,25
Nitrogênio Total (mg/L)	16,00	10,00	18,00
O ₂ dissolvido (mg/L)	7,50	7,20	8,20
pH	7,30	7,10	7,02

Os resultados mostram que no período de realização do experimento (18º mês), a água subterrânea encontrava-se com concentração de BTEX (PM 08) relativamente baixa em relação às análises de monitoramento realizadas no 17º mês, quando foi definida a estratégia para montagem dos sistemas. Essa redução é resultado da biodegradação promovida pelo sistema de SVE e air sparging instalado em campo.

Alguns solos podem não estar aptos à biorremediação e, portanto, antes de sua implantação deve ser realizado um estudo das características do contaminante, caracterização geoquímica e hidroquímica da área, caracterização físico-química da contaminação e da presença de uma população hidrocarbonoclástica atuante para aumento da eficiência e redução dos custos.

Os valores encontrados para pH estão adequados para o desenvolvimento do experimento de bioestimulação. O pH ótimo para degradação de hidrocarbonetos por microrganismos localiza-se próximo à neutralidade, entre 6,5 e 8,5 (RISER-ROBERTS, 1998).

A seguir são apresentados os resultados da quantificação da fração BTEX e do percentual de degradação dos sistemas de tratamento empregados no experimento realizado em laboratório no período de 15 dias (Tabela 9). Foram realizadas análises da dosagem de Nitrogênio, Fósforo, Oxigênio dissolvido, além de pH e da quantificação de microrganismos heterotróficos totais e degradadores para cada sistema de tratamento.

Tabela 9. Resultados da dosagem de BTEX no experimento realizado em laboratório – 15 dias

Componentes	P1	P2	N1	N2	N1P1
Fração BTEX Média / Devs.	112,67 ± 3,73	82,50 ± 6,75	161,55 ± 0,40	140,53 ± 2,20	106,77 ± 1,16
% Remoção	40,46%	56,41%	14,63%	25,74%	43,58%
Fósforo Total (mg/L)	2,00	3,60	0,65	0,32	1,70
Nitrogênio Total (mg/L)	12,00	15,00	23,00	37,00	24,00
O2 Dissolvido (mg/L)	1,80	2,00	2,00	1,90	1,90
pH	6,60	6,80	6,80	6,70	6,60
Microrg. Het. (UFC/mL) x(103)	0,80	4,90	8,10	6,30	0,90
Microrg. Deg. (NMP/mL) x(103)	4,60	4,60	0,93	2,10	11,00

Componentes	N2P1	N1P2	N2P2	Cont.1
Fração BTEX Média / Devs.	61,83 ± 4,99	26,06 ± 4,47	0,10 ± 0,00	189,24 ± 13,30
% Remoção BTEX 2	67,33%	86,23%	99,95%	57,35 % ³
Fósforo Total (mg/L)	2,30	3,70	3,50	0,16
Nitrogênio Total (mg/L)	35,00	26,00	37,00	13,00
O2 Dissolvido (mg/L)	2,40	2,20	2,10	2,40
pH	6,90	6,70	6,60	6,90
Microrg. Het. (UFC/mL) x(103)	0,85	24,00	24,00	0,50
Microrg. Deg. (NMP/mL) x(103)	4,60	9,20	14,00	0,43

O percentual de remoção do ensaio controle foi calculado em relação às análises preliminares apresentadas anteriormente na Tabela 8. Foram atingidos percentuais de 55,66% e 57,35% para os experimentos realizados em 7 e 15 dias, respectivamente. Esses percentuais são referentes à atenuação natural promovida pelos microrganismos presentes no meio e a perdas por volatilização ocorridas no período do experimento.

Segundo Margesin e Schinner (1997) a perda média de diesel por volatilização é em torno de 10% a 25°C no período de 30 dias. É importante ressaltar que os percentuais de remoção da fração de BTEX, dos sistemas de tratamento, foram calculados em relação ao ensaio controle que corresponde a atenuação natural ocorrida no período de 7 e 15 dias, tendo em vista que a água utilizada nos experimentos não sofreu esterilização.

Os valores encontrados nas dosagens de Nitrogênio e Fósforo totais, durante os ensaios de bioestimulação, apresentam uma redução em relação às concentrações que foram incorporadas nos microcosmos, mostrando que houve um consumo desses nutrientes para degradação de BTEX.

É importante ressaltar que no caso da incorporação de nutrientes em campo deverão ser reavaliadas as condições de incorporação, respeitando os limites especificados pelos órgãos ambientais competentes. O limite de intervenção de nitrogênio, na forma de nitrato, em água subterrânea é 10 ppm, segundo valores orientadores para solo e águas subterrâneas da CETESB (CETESB, 2005). Não é especificado limite para fósforo.

Constatou-se, também, uma redução significativa dos valores de oxigênio dissolvido medidos ao fim do experimento de 15 dias em relação aos valores iniciais encontrados no poço de monitoramento PM-08 (Tabela 8), confirmando a intensa atividade metabólica dos microrganismos presentes no meio, a partir da dosagem de nutrientes.

O oxigênio é o fator metabólico mais crítico num processo de biodegradação, atuando tanto como acceptor final de elétrons no metabolismo microbiano quanto como oxigênio molecular requerido nas reações de degradação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (CUNHA, 2004).

Não houve variações significativas nos valores de pH para os sistemas. O ligeiro decréscimo em relação à análise inicial do PM-08 (Tabela 8) pode estar relacionado à formação de compostos ácidos intermediários durante o processo de biodegradação. Resultados similares foram obtidos por Cunha (2004) e Trindade (2002) que associaram o processo de oxidação de hidrocarbonetos à formação de compostos ácidos.

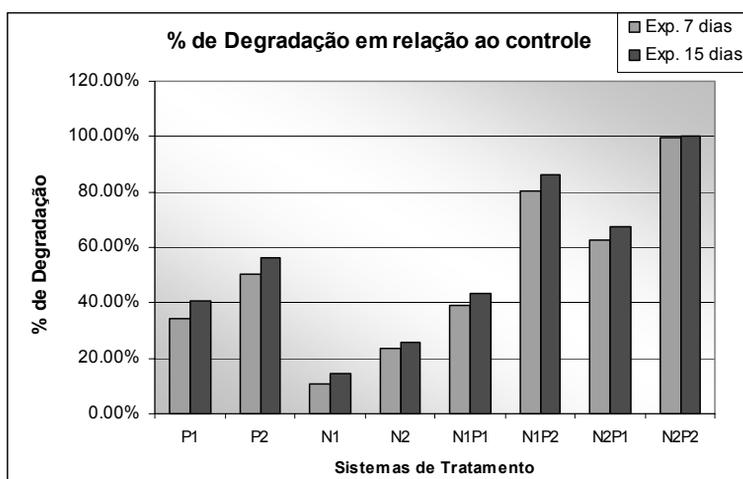


Figura 9. Resultados do percentual de degradação da fração BTEX do experimento realizado em laboratório – 7 e 15 dias

Verificou-se, a partir dos dados apresentados na Figura 9, que quando somente o fosfato (KH_2PO_4) foi adicionado ao solo, numa concentração de 5 ppm (P1), o percentual de degradação foi de aproximadamente 40% no experimento de 15 dias. Porém, quando esta concentração foi aumentada para

10ppm (P2), o percentual de degradação aumentou para quase 60%. Na adição de somente NH_4NO_3 , os percentuais de degradação alcançados foram bem menores. Na concentração de 25 ppm (N1) o percentual de degradação alcançado foi de apenas 10% e quando esta foi aumentada para 50ppm (N2), o percentual foi de aproximadamente 25% para o experimento realizado em 15 dias.

Alguns estudos sugerem que a incorporação de nutrientes estimula a biorremediação pelo aumento da biomassa microbiana (SANCHEZ *et al.*, 2000; MARGESIN and SCHINNER, 2001; DUNCAN *et al.*, 2003; MAKI *et al.*, 2003). Em todos esses trabalhos citados, a bioestimulação promoveu uma rápida resposta na degradação de hidrocarbonetos.

O maior percentual de degradação atingido pelo experimento conduzido foi no sistema de tratamento N_2P_2 , que utilizou concentrações mais elevadas de nitrogênio e fósforo. Os percentuais de degradação da fração BTEX para os experimentos realizados em 7 e 15 dias ficaram bem próximos (figura 9).

Com a finalidade de selecionar o melhor sistema de tratamento, ou seja, aquele que promoveu maior percentual de degradação, utilizou-se a ferramenta estatística de planejamento experimental no *software Statistica for Windows* versão 6.0. As variáveis independentes estudadas, para composição do planejamento experimental completo 2^2 , foram as concentrações de KNO_3 e KH_2PO_4 . Essa ferramenta permite verificar, além dos efeitos de cada parâmetro estudado, possíveis interações entre eles.

A Figura 10 mostra o gráfico de Pareto para os resultados do teste *t* de *Student*, cujos valores à direita da linha pontilhada são estatisticamente significativos para um nível de 95% de confiança. Foi possível observar que os fatores P (fósforo) e N (nitrogênio) e todas as interações apresentaram relevância

estatística, sendo o maior efeito, em módulo, correspondente ao fator fósforo, indicando que é a principal variável independente, pois é a que mais influencia, de forma positiva, o percentual de degradação.

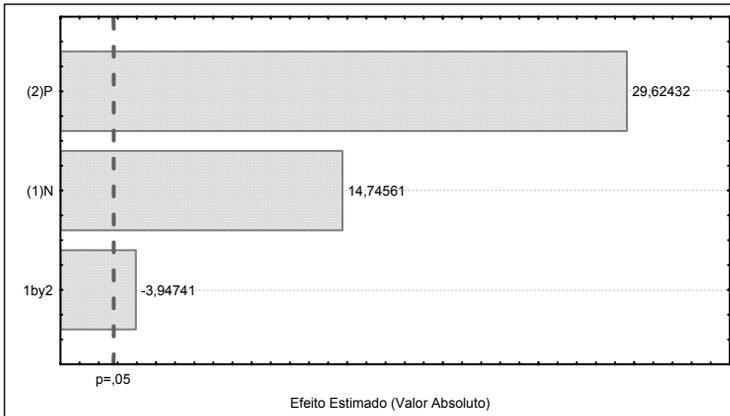


Figura 10. Resultados do percentual de degradação da fração BTEX do experimento realizado em laboratório – 15 dias

Na análise preliminar de dosagem de fósforo, para realização do experimento, foram encontrados baixos valores (Tabela 8), confirmando a necessidade de incorporação desse nutriente ao sistema.

Lin *et al.* (1999) e Margesin *et al.* (2000) observaram, em seus experimentos, que a adição de fósforo teve um efeito benéfico em relação à eficiência de degradação de hidrocarbonetos de petróleo. No experimento desenvolvido por Liebeg e Cutright *et al.* (1999), o fósforo apresentou o maior efeito sobre a biodegradação de hidrocarbonetos em comparação ao nitrogênio também incorporado. Segundo Margesin *et al.* (2000), a incorporação de fósforo pode estimular a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo; porém, algumas fontes de fósforo (sais de fosfato e ortofosfato) podem ter efeitos di-

versos sobre a mesma, dependendo de sua toxicidade e solubilidade.

Pode-se observar que houve um ótimo ajuste ($R^2=0,9900$) dos valores experimentais (valores observados) com os valores obtidos pelo modelo (valores preditos). Quanto mais próximo estão esses valores, melhor é o ajuste.

Além do gráfico de Pareto (Figura 10), já analisado, foi também elaborado o gráfico do quadrado (Figura 11) a fim de elucidar e ratificar qual foi a melhor condição testada nos experimentos resultante da análise do planejamento experimental.

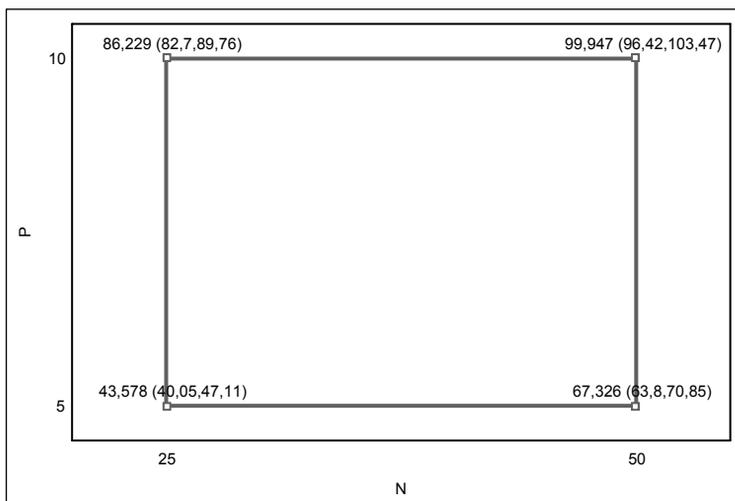


Figura 11. Percentuais médios de degradação da fração BTEX dos sistemas testados

Através da Figura 11, verifica-se de forma mais clara a influência do uso de N e P nos sistemas de tratamento. Os parâmetros investigados são dispostos em dois eixos no plano dimensional. Em cada eixo, são colocados o maior e o menor nível (concentração) utilizado, respectivamente, para cada fator. No plano é montado um quadrado cujos vértices indicam

os valores médios de percentual de degradação para as diferentes combinações entre os fatores investigados.

Pode ser observado, pela análise da Figura 11, que o maior valor de percentual de degradação da fração BTEX (99,95%) se encontra no vértice de maior concentração de fósforo e nitrogênio, sistema N_2P_2 .

Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que as concentrações de KH_2PO_4 e NH_4NO_3 podem ser considerados parâmetros importantes para bioestimulação desse aquífero em estudo, contaminado com gasolina.

Os valores obtidos de crescimento de microrganismos heterotróficos totais e degradadores, mostram que houve um aumento no número de microrganismos cultiváveis para todos os sistemas em relação à quantificação inicial, sendo este efeito mais pronunciado nos sistemas N_1P_2 e N_2P_2 para os microrganismos degradadores (dados não apresentados). Conforme mencionado anteriormente, a bioestimulação favorece o crescimento dos microrganismos mais adaptados ao meio, ou seja, os degradadores.

O aumento de uma determinada população com importante atuação no processo de biodegradação pode não ser detectado pelo método de quantificação de microrganismos totais, não relacionando, portanto, a biodegradação de contaminantes com o crescimento da população microbiana (CUNHA, 2004). Como consequência, as técnicas moleculares têm sido muito utilizadas para avaliação do impacto da biorremediação sobre a comunidade indígena, resultando em uma maior quantificação dos microrganismos presentes. Estes diferem muitas vezes dos microrganismos isolados em laboratório por técnicas convencionais.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o desempenho do experimento de bioestimulação com adição de nutrientes foi extremamente alto, tendo o sistema N_2P_2 atingido um incremento de 99% de remoção da fração de BTEX em relação ao controle, que corresponde à atenuação natural ocorrida no período.

Em relação ao processo de atenuação natural, os percentuais de remoção foram relativamente altos quando comparados a outros experimentos reportados anteriormente. O percentual de remoção alcançado para alguns parâmetros nos poços de monitoramento foi acima de 90% no período de um ano, o que demonstra boa adaptação e intensa atividade dos microrganismos indígenas na área contaminada.

Embora o sistema de extração de vapores e *air sparging* aplicados em campo e o processo de atenuação natural tenham apresentado excelentes percentuais de degradação no período em estudo, os ensaios de laboratório mostraram que a incorporação de N e P poderia aumentar as taxas de remoção, reduzindo, possivelmente, o tempo de tratamento e os custos envolvidos.

A execução de experimentos em bancada aliada à elaboração de planejamento experimental são primordiais na definição da melhor estratégia a ser empregada na implantação de um sistema de tratamento em maior escala ou na definição da associação de técnicas para aumento de eficiência, redução do tempo de tratamento ou de custos.

5 | CONCLUSÕES

1. Foi verificado que a técnica de SVE, associada à *air sparging*, empregada para remediação de área contaminada por compostos de gasolina (BTEX) atingiu alto percentual de remoção dos contaminantes, mostrando ser uma técnica eficaz no tratamento de água subterrânea contaminada por BTEX.
2. Os resultados das dosagens de BTEX nos poços de monitoramento, entre o período de investigação da área contaminada e instalação do sistema de biorremediação no campo (1ª campanha (1º mês) – 2ª campanha (11º mês)), demonstraram que a área sofreu atenuação natural nesse período, alcançando altos percentuais de degradação para os contaminantes.
3. As concentrações de BTEX variaram com o nível da água subterrânea durante a operação do sistema de *air sparging* e extração de vapores, promovendo, juntamente com o sistema, a migração da pluma de contaminação.
4. Os experimentos de bioestimulação em microcosmos, através da adição de nutrientes, mostraram que as adições de nitrogênio e fósforo possuem relevância estatística, devendo ser incorporados nas concentrações de 50 e 10ppm, respectivamente.
5. Como os percentuais de remoção da fração de contaminantes foram altos, quando da utilização da extração de vapores empregada em campo e por experimento de bioestimulação com incorporação de nutrientes desenvolvido em laboratório, uma alternativa interessante seria a associação das duas técnicas. Desta forma, pode-se utilizar o SVE na etapa inicial

para redução das concentrações de BTEX e início da remediação da área como um todo e, posteriormente, incorporar nutrientes em locais específicos com maiores concentrações de BTEX (poços PM-02 e PM-08, por exemplo). Desta forma pode-se reduzir o tempo e, conseqüentemente, o custo de tratamento.

BIBLIOGRAFIA

- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19. ed. Washington D.C., 1995, 1000p.
- BOUWER, H.; RICE, R.C. A slug test method for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resources Research*, 1976, v.12, n.3, p.423-428.
- BREMMER J.M. Total Nitrogen Methods of soil analysis Part 2- Chemical and Microbiological Properties, number 9 in the series Agronomy, American Society of Agronomy, Inc., Publisher USA, 1965, p. 1149-1178.
- CAMPAGNOLO, J. F.; AKGERMAN, A. Modeling of Soil Vapor Extraction (SVE) Systems- Part I. *Waste Management*, 1995, vol. 15, nº 5/6 379-389.
- CASARINI, D.C.P. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, 2001, São Paulo. 247p.
- CETESB. Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005, Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: julho de 2008.
- CONAMA. Resolução nº 319 de 4 de dezembro de 2002. Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31902>. Acesso em: 15 de julho de 2008.
- CUNHA, C. D. Avaliação das Diferentes Metodologias de Biorremediação de Água Subterrânea Contaminada com Gasolina e Análise Molecular da Comunidade Bacteriana Presente. Dis-

sertação de Doutorado, 2004. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 176p.

CUNHA, C.D.; LEITE, S.G.F. Gasoline Biodegradation in Different Soil Microcosms. *Brazilian Journal of Microbiology* 31:45-49, 2000.

DIBBLE, J. T., BARTHA, R. Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 1979, 37, 729-739.

DUNCAN, K.; JENNINGS, E., BUCK, P., WELLS, H. KOLHATKAR, R., SUBLETTE, K., POTTER, W.T., TODD, T. Multi-species Ecotoxicity Assessment of Petroleum – Contaminated Soil. *Soil and Sediment Contamination*, 2003, 12, 181-206.

ESKES, S. Curso de Tecnologias para Remediação de Solos e Água Subterrâneas. Environmental Resources Management Group, ERM-Brasil. Realizado em 6 e 7 de novembro de 2003.

HVORSLEV, H.J. Time lag and soil permeability in groundwater observations U.S. Army. Corps of Engineers. Waterways Experiment Station, 1951, Bulletin n.36.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ª ed. São Paulo, IMESP, 1985. V.1, p. 313-9.

IWAMOTO, T. TANI, K.; NAKAMURA, K.; SUZUKI, Y.; KITAGAWA, M.; EGUSHI, M.; NASU, M. Monitoring Impact of In Situ Bioestimulation Treatment on Groundwater Bacterial Community by DGGE. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000.32:129-141.

KEENNEY D.R., BREMMER J.M. Use of the Coleman model 29, an analyzer for total nitrogen analysis of soils. *Soil Science*, 1967, 104 (5), 358-363.

KHAN, F.I.; HUSAIN, T.; RAMZI, H. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 2004, 71(2004) 95-122.

- LIEBEG, E. W.; CUTRIGHT, T. J. The Investigation of Enhanced Bioremediation Through the Addition of Macro and Micronutrients in a PAH Contaminated Soil. *Internacional Biodeterioration & Biodegradation*, 1999, 44, 55-64.
- LIN, Q.; MENDELSSOHN, I. A.; HENRY, C. B.; ROBERTS, P. O.; WALSH, M. M., OVERTON, E. B. e PORTIER, R. J. Effects of Bioremediation Agents on Oil Degradation in mineral and Sandy Salt Marsh Sediments. *Environmental Technology*, 1999, 20, 825-837.
- MAKI, H.; HIRAYAMA, N.; HIWATARI, T. KOHATA, K. UCHIYAMA, H.; WATANABE, M.; YAMASAKI, F.; FURUKI, M. Crude Oil Bioremediation Field Experiment in the Sea of Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47, 74-77.
- MARGESIN, R. ZIMMERBAUER, A. e SHINNER, F. Monitoring of Bioremediation by Soil Biological Activities. *Chemosphere*, 2000, 40 – 339-346.
- MARGESIN, R.; SCHINNER, F. Bioremediation (Natural Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil –Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67, 3127-3133.
- MARGESIN, R.; SCHINNER, F. Laboratory Bioremediation Experiments With Soil from a Diesel-Oil Contaminated Site – Significant Role of Cold Adapted Microorganisms and Fertilizers. *Journal of Chemical and Biotechnology* ,1997, 70, 92-98.
- MORRIS, B.L.; LAWRENCE, A.R.L.; CHILTON, P.J.C.; ADAMS, B.; CALOW, R.C. and KLINCK, B.A. Groundwater and its Susceptibility to Degradation: A Global Assessment of the Problem and Options for Management. *Early Warning and Assessment Report Series*, 2003. RS. 03-3. United Nations Environment Program, Nairobi, Kenya.
- NOCENTINI, M.; PINELLI, D.; FAVA, F. Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere*, 2000, 41, 1115-1123.

- PEDE, M.A.Z. Caracterização da Condutividade Hidráulica do Embasamento Cristalino Alterado Saturado na região Metropolitana de São Paulo. Dissertação de Mestrado. 2004. UNESP, São Paulo – SP. Brasil.
- RISER-ROBERTS, E. Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes, Lewis Publishers, Boca Raton, 1998. 542p.
- ROSADO, A.S.; DUARTE, G.F.; SELDIN, L.; VAN ELSAS, J.D. Molecular microbial ecology: a minireview. Revista de Microbiologia, 1997, 28: 135-147.
- SALLES, F. A. F.; DUARTE, U. Avaliação da eficiência de barreira reativa instalada em escala piloto para degradação abiótica de solventes organoclorados. Águas Subterrâneas, 9 (1): 95-108, 2005.
- SANCHEZ, M. A.; CAMPBELL, L. M.; BRINKER, F.A.; OWENS, D. Attenuation the Natural Way. A Former Wood-Preserving Site Offers a Case Study for Evaluating the Potential of Monitored Natural Attenuation. Industrial Wastewater, 2000, 5, 37-42.
- SARKAR, D. ; FERGUNSON, M.; DATTA, R. *et al.* Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. Environmental Pollution, 2004, 136 (2005) 187-195.
- TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P.; LEAL, E.S. Contaminação de Águas por BTXS e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. Química Nova, 2004. Vol. 27, Nº3, 441-446.
- TING, Y.P.; HU, H.L.; TAN, H.M. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil microcosms. Resource and Environmental Biotechnology, 1999, 2, 197-218.
- TRINDADE, P.V.O. Avaliação das Técnicas de Bioaumentação e Bioestimulação no Processo de Biorremediação de Solo Contaminado por Hidrocarbonetos de Petróleo. Dissertação de

Mestrado, 2002. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 127p.

VECCHIOLI, G.I.; DEL PANNO, M. T.; PAINCEIRA, M.T. Use of Selected Autochthonous Soil Bacteria to Enhance Degradation of Hydrocarbons in Soil. *Environmental Pollution*, 1990, 67(3):249-258.

WALWORTH, J.L.; REYNOLDS, C.M. Bioremediation of a petroleum-contaminated cryic soil: effects of phosphorus, nitrogen, and temperature. *Journal of Soil Contamination*, 1995, 4 (3), 299-310.

WATANABE, K.; HAMAMURA, N. Molecular and Physiological Approaches to Understanding the Ecology of Pollutant Degradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14:1-7.

ZHOU, E., CRAWFORD, R. Effects of oxygen, nitrogen, and temperature on gasoline biodegradation in soil. *Biodegradation*, 1995, 6, 127-140.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2007, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-47 - Biorremediação de Água Subterrânea Contaminada com Gasolina e Análise Molecular da Comunidade Bacteriana Presente. Cláudia Duarte da Cunha, Selma Gomes Ferreira Leite, Alexandre Soares Rosado, Mário do Rosário.

STA-46 – Fungos filamentosos: agentes de degradação de petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). Judith Liliana Solórzano Lemos, Claudia Afonso Barros, Sabrina Dias de Oliveira e Acácia Pedrazza Reiche, 2008.

STA-45 – Emprego de Fungos Filamentosos na Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo: Estado da Arte. Sabrina Dias de Oliveira, Judith Liliana Solórzano Lemos e Claudia Afonso Barros, 2008.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3867-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.