

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

BIORREMEDIAÇÃO DE AQUÍFERO CONTAMINADO COM HIDROCARBONETO

MARIA CRISTINA FRASCÁ SPILBORGHS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dorothy Carmem Pinatti Casarini

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof^a. Dr^a. Dorothy Carmem P. Casarini

Examinadores: Prof. Dr. Alberto Pacheco

Prof^a. Dr^a. Vivian Helena Pellizari

SÃO PAULO
1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**BIORREMEDIÇÃO DE AQÜÍFERO CONTAMINADO
COM HIDROCARBONETO**

Maria Cristina Frascá Spilborghs

Orientadora: Profa. Dra. Dorothy Carmem Pinatti Casarini



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

DEDALUS - Acervo - IGC



30900006176

**SÃO PAULO
1997**

Aos meus pais e irmãos que sempre estiveram do meu lado,
apoando e acreditando no meu ideal.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Dorothy Casarini que com sua paciência, incentivo e amizade me acompanhou em todas as etapas desse trabalho.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada pelo apoio recebido.

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) por possibilitar a realização deste estudo através de suporte técnico e laboratorial.

Agradecimentos especiais aos funcionários do Setor de Avaliação e Transferência (DDAA) - CETESB - que me apoiaram e participaram diretamente deste estudo, Rodrigo, Elton, Vicente, Maria José, Nádia, Wagner, Álvaro, aos amigos Agnaldo, Paulo Garcia, João Virgílio, Valdice

Aos amigos do Setor de Qualidade de Solos e Água Subterrânea (EQSS) - CETESB, em especial ao Claudio Dias

À Elvira, pelo grande incentivo.

Aos funcionários da Divisão de Análises Microbiológicas Ambientais da CETESB, especialmente, Dra Inês e a Elayse .

À Profa. Dra. Vivian Pelizari por seus comentários e sugestões apresentados, e pelo incentivo nos momentos finais desta dissertação.

À empresa AIR PRODUCTS GASES INDUSTRIAIS LTDA pelo apoio técnico e fornecimento de materiais essenciais a esta pesquisa.

À Faculdade de Engenharia Industrial - FEI, em especial a amiga Adriana Avancini.

Ao IPT, pelas amostragem e realizações de ensaios hidrogeológicos.

Aos amigos que sempre me incentivaram

Ao Samuel que com muito amor e carinho me acompanhou durante todo o tempo, com sugestões e críticas construtivas e sempre me apoiando e incentivando, até mesmo nos momentos mais difíceis.

À todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento

ÍNDICE

ÍNDICE	i
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE QUADROS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	2
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 - MICROBIOLOGIA	3
3.1.1 - Célula procariótica	5
3.1.2 - Célula eucariótica	5
3.1.3 - As archaeobacteria	6
3.1.4 - Bactérias	6
3.1.4.1 - Fases de crescimento bacteriano	7
3.1.5 - Bactérias de subsuperfície	9
3.1.6 - Microbiologia e ambiente poluído	13
3.2 - AMBIENTE DE SUBSUPERFÍCIE	16
3.2.1 - Zona não saturada	16
3.2.2 - Franja capilar	17
3.2.3 - Zona saturada	18
3.3 - REMEDIAÇÃO	18
3.3.1 - Contenção do produto livre e dissolvido	24
3.3.1.1 - Trincheira	26
3.3.1.2 - Poço de bombeamento	27
3.3.2 - Recuperação do produto livre	28
3.3.3 - Remoção do produto adsorvido na zona não saturada	32
3.3.4 - Técnicas de remediação da zona não saturada	32

3.3.4.1 - Tratamento “on site”	33
3.3.4.1.1 - Lavagem do solo (“soil wash”).....	33
3.3.4.1.2 - Biorremediação.....	34
3.3.4.1.3 - Tratamento em reator (“slurry phase”)	35
3.3.4.1.4 - Sistema de Tratamento de Resíduos no Solo (STRS)	35
3.3.4.2 - Tratamento “in situ”.....	36
3.3.4.2.1 - Lavagem do solo (“soil fluxing”).....	37
3.3.4.2.2 - Extração de carbonos orgânicos voláteis (VOCs).....	38
3.3.4.2.3 - Bioventilação	40
3.3.5 - Técnicas de remediação da zona saturada.....	42
3.3.5.1 - Tratamento “on site”	43
3.3.5.1.1 - Carvão ativado.....	43
3.3.5.1.2 - Coluna de aeração (“air stripping”).....	44
3.3.5.2 - Tratamento “in situ”.....	47
3.3.5.2.1 - Biorremediação.....	47
3.3.5.2.1.1 - Controle de parâmetro	52
3.3.5.2.2 - “Bioaugmentação”: aplicação de produto biotecnológico	57
3.4 - BIORREMEDIAÇÃO DE GASOLINA.....	59
3.4.1 - Origem dos vazamentos	60
3.4.2 - Contaminação do aquífero e habitat microbiano	61
3.4.3 - Biorremediação aeróbia dos compostos BTX.....	62
3.4.3.1 - Implementação da tecnologia de biorremediação	62
3.4.4 - Caracterização do local para a implementação da tecnologia de biorremediação ...	65
3.4.4.1 - Requisitos para a caracterização dos locais.....	65
3.4.4.2 - Condições favoráveis a implementação da tecnologia.....	66
3.4.4.3 - Características não favoráveis à implantação da tecnologia.....	68
3.5 - “AIR SPARGING”	69
3.5.1 - Benefícios do “air sparging”.....	73
3.5.2 - Perigos do “air sparging”	76
3.5.3 - Barreiras ao fluxo	77
3.5.4. - Controle de fluxo de ar	78
3.6 - CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE.....	87

3.6.1 - Gasolina: características principais	88
3.6.2 - Comportamento de um vazamento de gasolina na subsuperfície.....	91
3.6.3 - Transporte de massa	94
4 - METODOLOGIA	97
4.1 - SELEÇÃO DA ÁREA DE AMOSTRAGEM.....	97
4.2 - CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA ÁREA.....	98
4.2.1 - Amostragem de sedimento e água	98
4.2.2 - Caracterização prévia da microbiologia.....	98
4.2.3 - Caracterização bacteriológica.....	99
4.3 - CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA.....	100
4.3.1 - Granulometria.....	100
4.3.2 - Coleta de amostras indeformadas	101
4.3.3 - Densidade do solo.....	101
4.3.4 - Condutividade hidráulica.....	101
4.3.5 - Porosidade total.....	102
4.4 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA ÁREA.....	102
4.4.1 - Coleta de amostras de água.....	103
4.4.2 - Análise de BTX	103
4.5 - MONTAGEM DO MICROCOSMO.....	103
4.5.1 - Aspectos construtivos.....	103
4.5.2 - Coleta de sedimento e água para a montagem do microcosmo.....	105
4.5.3 - Preenchimento do microcosmo.....	105
4.6 - CONTAMINAÇÃO DO MICROCOSMO.....	106
4.7 - ADIÇÃO DE NUTRIENTES	108
4.8 - INJEÇÃO DE AR.....	108
4.9 - MONITORAMENTO DO MICROCOSMO	109
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	110
5.1 - CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DA ÁREA	110
5.1.1 - Caracterização microbiológica	110
5.1.2 - Caracterização bacteriológica do aquífero	112
5.1.3 - Caracterização hidrogeológica	113
5.1.4 - Caracterização química	114

5.2 - MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA BIORREMEDIAÇÃO COM “AIR SPARGING” DA ZONA SATURADA	115
6 - CONCLUSÕES	125
7 - GLOSSÁRIO	128
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Classificação dos seres vivos	4
Figura 3.2 - Células	7
Figura 3.3 - Fases de crescimento	8
Figura 3.4 - Principais vias de entrada de microorganismos na água subterrânea	14
Figura 3.5 - Estágios da migração de uma contaminação de hidrocarbonetos na subsuperfície	21
Figura 3.6 - As fases do contaminante na zona saturada	23
Figura 3.7 - Diagrama esquemático de uma trincheira.....	25
Figura 3.8 - Poço de bombeamento	26
Figura 3.9 - Comportamento de um vazamento de gasolina em aquífero arenoso	29
Figura 3.10 - Extração de carbonos orgânicos voláteis	39
Figura 3.11 - Bioventilação	41
Figura 3.12 - Coluna de aeração (“air stripping”).....	45
Figura 3.13 - Sistema típico de biorremediação “in situ”	49
Figura 3.14 - Sistema passivo de biorremediação “in situ”	50
Figura 3.15 - Sistema dinâmico de biorremediação “in situ”	51
Figura 3.16 - Sistema de “air sparging”	70
Figura 3.17 - Diferença entre a tecnologia velha e a tecnologia nova de “air sparging”	72
Figura 3.18 - Mecanismos de remoção em função da volatilização do contaminante em sistema de IAS	74
Figura 3.19 - Principais mecanismos de remoção do IAS em função da volatilização do contaminante.....	74
Figura 3.20 - Sistema típico de IAS aplicado juntamente com um sistema de ventilação na zona não saturada	75
Figura 3.21 - a)Fluxo vertical de ar inibido por barreira impermeável. b)canais de fluxo de ar através de zona altamente permeável	78
Figura 3.22 - Efeito da pressão de injeção de ar sobre o fluxo de ar.....	79
Figura 3.23 - Comportamento do fluxo de ar observado em sedimentos com granulometria com diâmetro maior ou igual a 4 mm	80

Figura 3.24 - Comportamento do fluxo de ar observado em sedimentos com granulometria com diâmetro menor ou igual a 0,75 mm	81
Figura 3.25 - Variação do fluxo de ar em ambientes homogêneos	82
Figura 3.26 - Variação do fluxo de ar em ambientes heterogêneos	83
Figura 3.27 - Macroheterogeneidade do meio e a variação do fluxo de ar	84
Figura 3.28 - Região não atingida pelo fluxo de ar	85
Figura 4.1 - Microcosmo com todos os poços e local de contaminação	104
Figura 4.2 - Pluma de contaminação esquematizada no microcosmo	117
Figura 5.1 - Representação do microcosmo com o nível d'água elevado	116
Figura 5.2 - Biodegradação do benzeno	121
Figura 5.3 - Biodegradação do tolueno	121
Figura 5.4 - Biodegradação do xileno	122
Figura 5.5 - Densidade da população bacteriana no microcosmo	123
Figura 5.6 - Biodegradação de BTX	124
Figura 5.7 - Crescimento bacteriano no microcosmo durante o monitoramento	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Distribuição das fases de um vazamento típico de gasolina.....	23
Tabela 3.2 - Constante de Henry de alguns compostos orgânicos voláteis.....	76
Tabela 3.3 - Principais limitações da tecnologia de “air sparging”	86
Tabela 3.4 - Composição de uma gasolina regular	88
Tabela 3.5 - Propriedades químicas da gasolina e de alguns de seus constituintes.....	90
Tabela 3.6 - Especificações da gasolina automotiva utilizada no Brasil	91
Tabela 3.7 - Valores típicos de saturação residual da zona não saturada	92
Tabela 5.1 - Análise microbiológica da área - sedimento.....	110
Tabela 5.2 - Análise microbiológica da área - água subterrânea.....	111
Tabela 5.3 - Toxicidade aguda - sedimento e água subterrânea.....	112
Tabela 5.4 - Densidade bacteriana em diferentes meios de cultura.....	113
Tabela 5.5 - Caracterização hidrogeológica da Área	114
Tabela 5.6 - Granulometria.....	114
Tabela 5.7 - Análise química da água subterrânea.....	114
Tabela 5.8 - Variação de parâmetros físicos, químicos e toxicidade no microcosmo - Ponto 1.....	117
Tabela 5.9 - Variação de parâmetros físicos, químicos e toxicidade no microcosmo - Ponto 2.....	118
Tabela 5.10 - Variação da densidade bacteriana no microcosmo	120

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Fontes de poluição do solo e água subterrânea	13
Quadro 3.2 - Características comparativas entre a tecnologia de trincheira e poço de bombeamento.....	28
Quadro 3.3 - Vantagens e limitações da tecnologia de lavagem do solo (“soil wash”).....	34
Quadro 3.4 - Vantagens e limitações da tecnologia de biorremediação em reatores.....	35
Quadro 3.5 - Vantagens e limitações da tecnologia de STRS (“landfarming”).....	36
Quadro 3.6 - Vantagens e limitações da tecnologia de lavagem do solo (“soil fluxing”) ...	38
Quadro 3.7 - Vantagens e limitações da tecnologia de extração de carbonos orgânicos voláteis	40
Quadro 3.8 - Vantagens e limitações da tecnologia de bioventilação.....	42
Quadro 3.9 - Vantagens e limitações da tecnologia de carvão ativado.....	44
Quadro 3.10 - Vantagens e limitações da tecnologia de coluna de aeração.....	46

RESUMO

Em função da qualidade inadequada das águas superficiais e dos elevados custos para seu abastecimento, a cada ano é maior a importância das águas subterrâneas como fonte de água de abastecimento, tornando-se a preservação da sua qualidade uma questão de extrema importância, resultando em inúmeros e variados estudos sobre este tema.

Entre as muitas fontes existentes de contaminação da água subterrânea, um dos mais impactantes e crescentes problemas são os vazamentos de gasolina oriundos de tanques de armazenamento subterrâneo (TAS). Esse tipo de contaminação de água subterrânea é um problema alarmante no mundo todo. Nos Estados Unidos, a EPA (1986), estima que em 35% do total de TAS existentes no país ocorreram vazamentos. No Brasil, no Município de São Paulo, OLIVEIRA (1991) afirmou que 80% dos TAS estão vazando ou na iminência de vazamento.

Uma das principais tecnologias estabelecidas para a remediação da água subterrânea contaminada é a tecnologia de biorremediação “in situ” que pode ser aplicada tanto na zona não saturada como na zona saturada do aquífero.

Este estudo visa principalmente verificar em sistema de microcosmo o comportamento de um vazamento de gasolina na subsuperfície, e aplicar a tecnologia de biorremediação “in situ” através do uso do sistema “air sparging” objetivando a degradação do contaminante.

Um total de 4,5 litros de gasolina foi injetado na zona não saturada do microcosmo, simulando um vazamento de TAS. A concentração inicial dos compostos BTX no microcosmo era de 289 mg/L de benzeno, 308 mg/L de tolueno e 230 mg/L de xileno. O monitoramento do processo de biorremediação teve duração de 216 dias. Neste estudo todos os compostos BTX foram completamente degradados num período máximo de 126 dias. O tolueno foi biodegradado mais rapidamente, (98 dias) seguido do benzeno, que teve sua completa biodegradação depois de 112 dias, e 126 dias para o xileno que foi o último a ser degradado.

ABSTRACT

Due to the inappropriate quality of the surface waters in addition to the high costs for its supplying, the groundwaters' importance as a water supply has been increasing a lot recently. The high quality of its mantaince is relevant and sorts of searches in this waters are required.

Among to the several ways of groundwaters contamination, the gas leaking from the underground storage tanks (UST) has been increased a lot worldwide. After many searches is said that in USA 35%, and in Brazil (São Paulo) according OLIVEIRA (1991) 80% of UST has been leaking or impending to.

The biorremediation "in situ" is known as one of the best tecnology for groundwater remediation and can be applied in the unsaturated zone as well as in saturated zone.

The matter's target is to check in microcosm the underground gasoline leakage conduct and to apply the bioremediation "in situ" through "air sparging" to raise the contaminant degradation.

For a leak simulation, 2,5 litres of gas were injected in the microcosmo unsaturated zone. The initial BTX concentration was 289 mg/L of benzene, 308 mg/L of toluene and 230 mg/L of xylene. The monitoring was conducted for 216 days in the search and all compounds were degraded for 126 days. Toluene was degraded in 98 days followed by benzene in 112 days and xylene in 126 days.

1 - INTRODUÇÃO

A cada ano maior é a importância das águas subterrâneas como fonte de água de abastecimento, tornando-se a preservação da sua qualidade uma questão de extrema importância resultando em inúmeros e variados estudos sobre este tema.

Atualmente as ações de controle e prevenção da poluição das águas subterrâneas são mais rígidas, mesmo assim, isto continua acontecendo mostrando que muito mais ainda precisa ser feito.

Entre as muitas fontes existentes de contaminação da água subterrânea, um dos mais impactantes e crescentes problemas são os vazamentos de gasolina oriundos de tanques de armazenamento subterrâneo (TAS). Esse tipo de contaminação da água subterrânea é um problema alarmante no mundo todo. Nos Estados Unidos, a EPA (1986), estima que 35% do total de TAS existentes no país estão vazando. No Brasil, no Município de São Paulo, OLIVEIRA (1991) afirma que 80% dos TAS estão vazando ou na iminência de vazamento

Em decorrência dos inúmeros casos de contaminação dos aquíferos por vazamento de gasolina comprometendo sua qualidade para consumo, tecnologias de remediação foram intensamente estudadas nas últimas décadas de maneira a se alcançar a maior eficiência e o menor custo na remediação dos aquíferos contaminados.

Uma das principais tecnologias estabelecidas para a remediação da água subterrânea contaminada é a tecnologia de biorremediação "in situ" que pode ser aplicada tanto na zona não saturada quanto na saturada do aquífero.

Os microrganismos são capazes de biodegradar poluentes tóxicos, para a obtenção de energia, até substâncias como dióxido de carbono, água, sais minerais e gases como metano e sulfeto. Para que este processo ocorra, os contaminantes devem ser

substâncias orgânicas, tais como petróleo e seus derivados, preservantes de madeira, solventes halogenados e pesticidas. O poluente funciona como fonte de carbono, sendo necessário o fornecimento de nitrogênio e fósforo, e de um agente oxidante que funcione como receptor de elétrons, além de outros nutrientes específicos (CASARINI & SPILBORGHS, 1995).

Este estudo visa principalmente verificar em microcosmo o comportamento de um vazamento de gasolina na subsuperfície, e aplicar a tecnologia de biorremediação “in situ” objetivando a degradação do contaminante.

2 - OBJETIVOS

Os principais objetivos desse estudo foram:

- ✓ Montar em laboratório um microcosmo simulando um aquífero em suas condições naturais e contaminá-lo com gasolina.
- ✓ Avaliar a tecnologia de biorremediação “in situ” através do uso do sistema “air sparging” na remediação da zona saturada contaminada com gasolina.
- ✓ Avaliar o desenvolvimento de bactérias heterotróficas totais durante o processo de biorremediação

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - MICROBIOLOGIA

A microbiologia compreende uma ampla variedade de estudos como a morfologia, reprodução, fisiologia e taxonomia dos microrganismos e também a sua interação com outros seres vivos (homens, animais e plantas) e com o meio ambiente.

No universo dos microrganismos são classificados quatro grupos distintos: bactérias, fungos, algas e protozoários. Os vírus, também encontrados no solo, não são considerados neste esquema que se baseia na organização celular (TRABUSI, 1989).

A antiga divisão dos seres vivos distinguiu-os em Reino Vegetal e Animal, onde as algas, fungos e bactérias foram classificadas como pertencentes ao Reino Vegetal e os protozoários, ao Reino Animal, mostrou-se insuficiente para classificar os microrganismos que apresentam não só características de animais e de vegetais como também características próprias, constituindo na verdade um grupo a parte (ATLAS & BARTHA, 1987).

Em 1866, um zoólogo alemão, propôs que os microrganismos deveriam ser classificados em um terceiro reino, o qual foi denominado Protista, englobando assim, bactérias, algas, fungos e protozoários. Essa classificação foi baseada na organização simplificada e na ausência de tecido verdadeiro.

Com o avanço dos estudos sobre a ultra estrutura celular dos seres vivos, os microrganismos também foram divididos em dois tipos: procariontes e eucariontes.

Foram denominados eucariontes ou protistas superiores os microrganismos que possuem organização celular complexa. Os fungos, algas, e protozoários enquadram-se nessa categoria. Foram denominados procariontes os microrganismos que possuem uma organização celular mais simplificada, podendo também serem

3.1.1 - Célula procariótica

Os seres procariontes possuem células procarióticas, que é o tipo celular mais simples que se conhece, são caracterizadas por apresentarem parede celular membrana plasmática, citoplasma e núcleo sem membrana nuclear.

O citoplasma dessas células é estruturalmente muito simples, mesmo quando observado ao microscópio, é uma matriz amorfa, formada por água, proteínas e pequenas moléculas, onde estão mergulhadas as moléculas dos ácidos nucleicos (DNA e RNA) além dos ribossomos (estruturas que participam da síntese de proteína). As células procarióticas não apresentam núcleo típico, estando o material genético (DNA) concentrado em um local do citoplasma, não havendo portanto, membrana nuclear (carioteca) separando-o da matriz citoplasmática. Por não se tratar de um núcleo diferenciado, a carioteca, recebe o nome de nucleóide (TRABULSI, 1989).

A membrana celular, por sua vez, localiza-se externamente à membrana plasmática, protegendo a célula de choques osmótico e mecânico além de conferir rigidez e manter a forma celular.

3.1.2 - Célula eucariótica

Os organismos eucariontes possuem células eucarióticas, caracterizadas por apresentarem membrana plasmática, citoplasma e núcleo diferenciado com membrana nuclear delimitando o material nuclear. No citoplasma existem as organelas citoplasmáticas, estruturas que desempenham funções definidas e que são componentes permanentes das células (são elas: ribossomos, retículo endoplasmático, complexo de golgi, lisossomo, mitocôndrias, cloroplastos e vacúolos) (ATLAS & BARTHA, 1987).

3.1.3 - As archaeobacteria

As archaeobacteria eram antes consideradas como sendo organismos procariontes. Estudos relacionados com sua molécula de RNA mostraram que eles na verdade representavam um reino não conhecido.

As archaeobacterias estão restritas a ambientes anaeróbios, como sedimentos ricos em matéria orgânica e intestino de animais superiores. As archaeobacteria incluem três tipos de microrganismos: metanogênicas (bactérias que produzem metano a partir de dióxido de carbono e hidrogênio), halófilos extremos (microrganismos que vivem em altas concentrações de água salgada), e termoacidófilos (microrganismos que vivem sob extremas condições de altas temperaturas e baixo pH). Entre todos esses tipos, as metanogênicas são as mais comuns e tem um grande impacto no processo geológico de subsuperfície, são amplamente encontrada nesses ambiente, onde podem efetivamente metabolizar matéria orgânica (CHAPELLE, 1992).

3.1.4 - Bactérias

As bactérias do solo formam o grupo de microrganismos que apresenta maior abundância e diversidade entre as espécies. A comunidade bacteriana é estimada em cerca de 10^8 a 10^9 organismos por grama de solo, variando em número de acordo com o método de contagem utilizado e com o tipo e manejo do solo (ALEXANDER, 1977).

Este grupo apresenta uma alta taxa de crescimento e alta capacidade de decomposição dos diferentes substratos contidos no solo, exercendo um importante papel na decomposição da matéria orgânica e na ciclagem dos elementos (BACK, 1989; BRANDÃO, 1992). No solo também estão presentes bactérias fotossintetizantes, responsáveis pela produção de matéria orgânica através da utilização de energia luminosa.

As células bacterianas são sempre de dimensões microscópicas, o diâmetro da maioria delas variando de 0,5 a 1,5 μ e o comprimento de 1 a 6 μ m, as células individuais podem apresentar-se, basicamente, de três formas: cocos (células esféricas), bacilos (células cilíndricas, e em forma de bastonetes) e espirilos (células espiraladas) (figura 3.2).

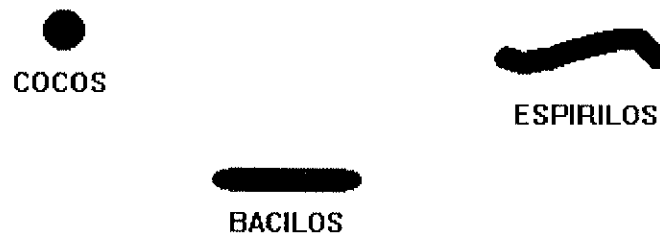


Figura 3.2 - Células bacterianas (TRABULSI, 1989)

A fissão binária é o método mais comum de divisão celular porém algumas células podem se reproduzir por brotamento.

Algumas bactérias não apresentam motilidade, enquanto que outras são móveis devido a flagelos que podem estar presentes em número de um ou mais, na extremidade da célula ou distribuídos ao redor da mesma. Bactérias também podem apresentar fimbrias em torno da parede celular, responsáveis pela capacidade de adesão a certos substratos ou ainda, pela transferência de material genético durante o processo de conjugação (BRANDÃO, 1992).

3.1.4.1 - Fases de crescimento bacteriano

O ciclo de vida bacteriano, em ambiente adequado, apresenta quatro fases de crescimento característico que estão representados na figura 3.3.

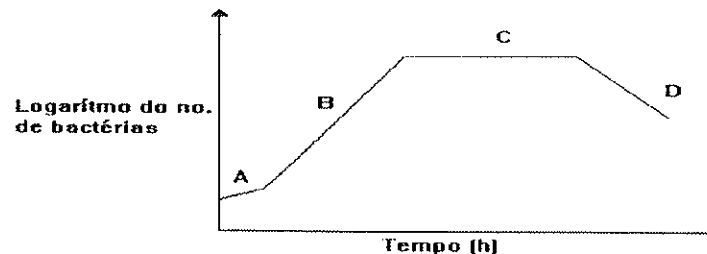


Figura 3.3 - Fases do crescimento bacteriano (TRABULSI, 1989).

Na curva da figura 3.3, podemos identificar claramente as fases típicas do crescimento bacteriano: Fase lag (A); Fase logarítmica ou exponencial (B); Fase estacionária (C); e, Fase de declínio ou morte (D).

A fase lag corresponde ao período onde as células começam a se ajustar às condições físicas e aos nutrientes disponíveis, sintetizando enzimas e coenzimas necessárias ao seu crescimento. Durante este período não ocorre divisão celular, isto é, o número de indivíduos na população permanece inalterado, porém existe intensa atividade metabólica (TRABULSI, 1989). A fase lag, também é denominada por alguns autores que trabalham com biodegradação, de período de aclimação (AELION, 1987, 1989; CHAPELLE, 1992; SPAIN, 1980, 1983, 1984; SWINDOLL, et allí, 1988). Assim, a medida que as células se tornam adaptadas ao meio, sintetizam componentes celulares, aumentando sua massa e começam a se dividir. Quando todas as células do meio estão aptas a se dividir, inicia-se a fase seguinte do crescimento.

Na fase logarítmica ou exponencial todas as células dividem-se a intervalos regulares de tempo resultando num aumento exponencial, o gráfico que relaciona o logaritmo do número de bactérias com o tempo é um reta. Esta fase de intensa

multiplicação dura enquanto não houver limitação de nutrientes ou acúmulo de produtos tóxicos .

Na fase estacionária o número de indivíduos permanece constante no decorrer do tempo. Nesta fase existe um equilíbrio entre a taxa de morte e a taxa de divisões na população e sua duração é variável dependendo não só da espécie bacteriana como também do meio.

Na fase de declínio ou morte , a taxa de morte começa a exceder a divisão, ocasionando um decréscimo no número de bactérias, esta fase também tem duração bastante variável (TRABULSI, 1989).

3.1.5 - Bactérias de subsuperfície

Trabalhos como o de WAKSMAN (1916), indicaram que o número e a atividade dos microrganismos diminuía bruscamente com o aumento da profundidade. Assim, comunidades de subsuperfície por muito tempo não foram consideradas muito importantes para a ecologia e fertilidade do solo (FEDERLE et alli, 1986). Entretanto, os problemas de poluição química e biológica que anteriormente atingiam apenas o solo também hoje são amplamente encontrados na água subterrânea. Essa foi a mais importante motivação para que se iniciasse investigações sobre microbiologia da água subterrânea visando a prevenção da sua qualidade ou recuperação quando estas estiverem contaminadas.

Estudos mais recentes indicaram uma presença significativa de microrganismos em profundidades consideráveis na subsuperfície, por exemplo, GHIORSE & BALKWILL (1985), encontrou de $1,0-10 \times 10^6$ microrganismos por grama de peso seco em sedimentos de aquíferos em Oklahoma, Louisiana, e Texas; BALKWILL & GHIORSE (1985), encontrou em outro aquífero em Oklahoma $2,9 \times 10^6-9,8 \times 10^6$ microrganismos por grama de peso seco; WILSON & MACNABB (1983), encontrou de $3-9 \times 10^6$ microrganismos por grama de peso seco. WEBSTER et alli (1985), num trabalho específico para o número de células microbianas em amostras de subsuperfície encontrou 10^6-10^7 células por grama de sedimento de subsuperfície em profundidades que variaram entre 2 e 9 metros. BEEMAN & SUFLITA (1987), também encontrou

em seu estudo $1,7 \times 10^7$ - $11,2 \times 10^7$ microrganismos por grama de peso seco e SPILBORGHES & CASARINI (1995), encontrou até $2,0 \times 10^6$ microrganismos por grama de sedimento de um aquífero raso em Bertoga, São Paulo. Mas ainda assim, pouco se conhece a respeito da ubiquidade desses microrganismos ou de fatores que determinam sua distribuição.

Propriedades físicas e químicas de ambiente de subsuperfície foram examinados por vários pesquisadores que também concluíram que a atividade microbiana existe em muitas regiões de subsuperfície (CARDOSO et alli, 1992; GHIORSE & BALKWILL, 1985; WHITE et alli, 1981). Assim como ocorre em outros ambientes, microrganismos de subsuperfície também podem exercer um importante papel na manutenção da qualidade das águas subterrâneas (ALEXANDER, 1977). Como os contaminantes se movem através da zona não saturada e zona saturada, seu destino depende de sua quebra química, adsorção e principalmente biodegradação (FEDERLE, 1986), nesse sentido, as bactérias de subsuperfície são os principais microrganismos responsáveis pela biodegradação dos compostos orgânicos tóxicos que chegam aos aquíferos.

Bactérias, geralmente não se movimentam por grandes distâncias em solos de textura fina, mas elas podem migrar por distâncias muito maiores em texturas mais grossas ou materiais fraturados (BEARD & WELY, 1973; BEHNKE & SCHIFF, 1963). Essa característica mostra que materiais como areia e cascalho, assim como rochas fraturadas podem ser mais vulneráveis a contaminação bacteriana por água poluída e/ou outra fonte poluidora na superfície. A aplicação da tecnologia de biorremediação de aquífero contaminado requer a caracterização deste em parâmetros hidrogeológicos e biogeoquímicos.

Segundo GERBA & MACNABB (1981), a sobrevivência dos microrganismos é extremamente influenciada por três fatores: clima, natureza do solo e natureza do organismo. Já CHAPELLE (1992), diz que a habilidade dos microrganismos crescerem na natureza está intimamente ligada a condição ambiental como um todo. De qualquer forma, o entendimento de como tais fatores afetam o crescimento e o metabolismo microbiano é essencial para conhecer sua distribuição e abundância na natureza.

Se uma população microbiana responde positivamente a determinadas condições ambientais, não quer dizer que todas as espécies irão responder da mesma maneira, ou seja, condições consideradas ótimas para o crescimento de uma determinada espécie pode ser tóxica para outra. De maneira geral, microrganismos possuem uma grande tolerância a questões ambientais. Bactérias de regiões de subsuperfície são particularmente notáveis, pois são tolerantes a condições ambientais consideradas adversas para seu crescimento.

Todos os microrganismos tem uma temperatura de crescimento ótima para a qual exhibe sua taxa mais alta de crescimento e reprodução. Eles também possuem temperatura de crescimento mínimo abaixo da qual se tornam inativos e não crescem. Em altas temperaturas, acima do seu limite máximo, a inativação ou morte é rápida (CHAPELLE, 1992).

A natureza do solo também tem grande papel na determinação da sobrevivência como: umidade, pH e conteúdo de matéria orgânica. O teor de umidade de um solo é responsável pelas modificações das trocas gasosas e, ao mesmo tempo, pelo transporte dos nutrientes utilizados pelos microrganismos para o seu crescimento.

Uma maior sobrevivência dos microrganismos tem sido observada em solos alcalinos do que em solos ácidos e quando associados a grandes quantidades de matéria orgânica. De qualquer forma valores extremos de pH são considerados desfavoráveis para o crescimento dos microrganismos, não apenas pelo efeito direto da elevada concentração de íons H^+ ou OH^- , mas também pela influência indireta na disponibilidade de nutrientes e na penetração, no interior das células microbianas, de compostos tóxicos presentes no ambiente (BRANDÃO, 1992).

O trabalho de FEDERLE (1986), mostrou que as características do solo estão intimamente ligadas a variação da biomassa e de suas atividades metabólicas. Ele constatou que a distribuição vertical dos microrganismos no perfil do solo difere muito de acordo com o tipo de solo. Estudos mais profundos foram realizados por SINCLAIR et alii (1990), que analisou a população microbiana de subsuperfície em vinte e duas amostras de sedimento coletadas abaixo do nível d'água de quatro locais

não contaminados de um dos maiores aquíferos de Kansas, E.U.A.. Ele procurou detectar possíveis mudanças nas populações ao longo de todo um perfil amostrado, em pequenas distâncias a fim de ser detectado possíveis zonas de transição de sedimento. A densidade bacteriana variou de 10^6 - 10^8 por grama de sedimento seco, sendo que a maior contagem foi encontrada em sedimento arenoso ou de cascalho do que em sedimentos argilosos ou silte. Ou seja, num perfil geológico, uma mudança na textura do sedimento é acompanhada por uma mudança na densidade bacteriana.

De maneira geral, as bactérias observadas nas amostras de subsuperfície do solo são morfologicamente similares as bactérias observadas em sua superfície (WILSON et alli, 1983), onde normalmente se encontram tanto bactérias Gram positivas como bactérias Gram negativas.

Alguns trabalhos sobre caracterização de bactérias em aquíferos rasos, mostraram que as bactérias Gram positivas são encontradas com muito mais frequência que as Gram negativas (WILSON et alli, 1983 e BALKWILL & GHIORSE, 1985). Outros, sobre caracterização de bactérias em aquíferos profundos mostraram que as bactérias Gram negativas são extensivamente encontradas (STETZENBACH et alli, 1986 e CHAPELLE, 1992)

Através destes estudos podemos observar que talvez exista uma tendência das bactérias Gram negativas habitarem aquíferos profundos e as Gram positivas habitarem os aquíferos rasos, tal observação não é conclusiva, fazendo-se necessário muitos estudos sobre caracterização das bactérias de subsuperfície.

Trabalhos onde houve o isolamento de bactérias de subsuperfície (BALKWILL, 1985) indicaram que as bactérias cresceram mais em meio diluído do que em meio típico, rico nutricionalmente, isso demonstra que as bactérias encontradas estão adaptadas a crescer e sobreviver em condições oligotróficas. Complementando, também foi observado uma nítida predominância de bactérias procariontes sobre as eucariontes (WILSON et alli, 1983; GHIORSE et alli, 1985; BALKWILL et alli, 1985; STETZENBACH et alli, 1986).

3.1.6 - Microbiologia e ambiente poluído

Os estudos dos microrganismos relacionados com o ambiente de subsuperfície começou a ter uma maior importância desde que a contaminação nesse meio tornou-se bastante comum. A contaminação da subsuperfície incluindo os aquíferos é consequência de uma variedade de atividades humana, incluindo disposição de resíduos, agricultura e armazenamento de combustível. Desta forma, segundo DUNLAP (1973), começou a ficar claro que os microrganismos de subsuperfície possuem um importante papel no destino de muitos contaminantes.

A contaminação bacteriana também oriunda de diversas atividades humana não pode ser esquecida já que em áreas rurais esse é um problema bastante comum.

Deste modo de acordo com BITTON & GERBA (1984), na área de contaminação de subsuperfície a atividade microbiana pode ser estudada sob dois aspectos, microbiologia relacionada com a saúde pública, visando conhecer o destino da poluição biológica no ambiente de subsuperfície e a dispersão de doenças de veiculação hídrica e ecologia microbiana a fim de se entender o destino e controle da poluição química no solo e água subterrânea. O quadro 3.1 resume as principais fontes de poluição do solo e água subterrânea.

Quadro 3.1 - Fontes de poluição do solo e água subterrânea	
Fontes de Poluição Microbiana	Fontes de Poluição Química
Disposição de esgoto bruto no solo	Disposição de efluentes (D e I)
Disposição de lodo da ETE (D e I)	Disposição de lodo da ETE
Disposição de resíduos sólidos hospitalares	Disposição de resíduos sólidos industriais
Recarga de água pluvial e drenagem urbana	Sistema de tratamento de resíduos no solo
Tanques sépticos	Injeção de poço profundo
Práticas de agricultura	Atividade mineradora
	Práticas de agricultura

ETE: estação de tratamento de efluente

D: doméstico I: industrial

A poluição microbiana ocorreu quando a água subterrânea entra em contato com material fecal ou esgoto contendo bactérias patogênicas, vírus, ou parasitas humano ou animal. A figura 3.4 mostra as principais vias de entrada, sobrevivência e migração de microorganismos na água subterrânea.

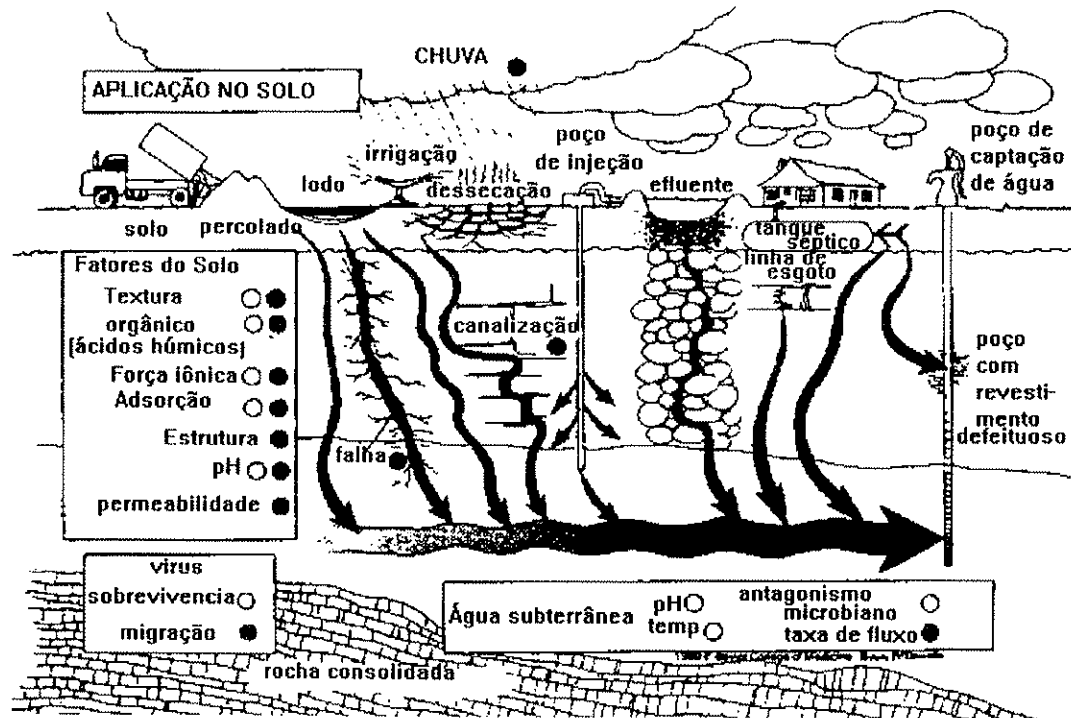


Figura 3.4 - Principais vias de entrada de microorganismos na água subterrânea (KESWICH, 1984).

A zona não saturada geralmente funciona como uma zona de proteção ou atenuação em relação a contaminação química e patogênica da água subterrânea, essa função vai variar muito dependendo principalmente da granulometria e da profundidade do lençol.

A sobrevivência dos patógenos na subsuperfície é também influenciada por fatores climáticos e pela natureza dos microrganismos. Quando alcançam a água subterrânea, alguns patógenos podem sobreviver por muito tempo no ambiente de subsuperfície (BITTON & GERBA, 1984).

× A poluição química orgânica e inorgânica que alcança a água subterrânea pode ser transformada por processos microbianos. Microrganismos de subsuperfície

obtem energia para crescimento pela oxidação de compostos orgânicos e hidrogênio, ou redução de compostos inorgânicos de ferro, nitrogênio ou enxofre (McCARTY et alli, 1984).

✧ Deste modo, a biorremediação é provavelmente o único processo significativo que pode transformar os poluentes orgânicos depois que eles já se instalaram no sistema. Assim determinações da natureza e extensão da atividade microbiana na subsuperfície, o movimento e destino da contaminação e o controle de fatores ambientais são essenciais para caracterização e remediação do local contaminado.

São chamados compostos xenobióticos aquelas fontes de carbono não produzidas por processo enzimático natural ou possuindo uma estrutura não natural, e ainda, os compostos naturais cujas concentrações aumentaram em função da atividade antrópica (NYER, 1992). SWINDOLL et alli (1988), foi um dos pesquisadores que estudaram a biodegradação pela população microbiana de subsuperfície de compostos xenobióticos e concluíram que tal população tem a habilidade de degradar diferentes concentrações de uma grande variedade de compostos xenobióticos.

Numerosos estudos de solos e de subsuperfície incluindo aquíferos, tem mostrado que microrganismos indígenas são capazes de se aclimataram a uma variedade de estresse químico vindo de diversas fontes poluidoras. Geralmente depois de um período de aclimação que pode variar, dependendo do tipo de contaminante, grau de contaminação e espécie de microrganismo, esses aceleram a degradação natural do contaminante (AELION et alli, 1989; CHAPELLE, 1992; SWINDOLL, 1988).

WILSON et alli (1985), observou que microrganismos em sedimentos pré-expostos a contaminação apresentam uma maior taxa de biodegradação do que microrganismos existentes em sedimentos não expostos. O processo de aclimação também foi evidenciado em estudos de laboratório que mostraram que a taxa de degradação aumenta ao longo do tempo (AELION et alli, 1987 e SWINDOLL et alli, 1988). SPAIN et alli (1980), estudou a aclimação dos microrganismos em amostras de água e sedimento oriundos respectivamente de rio e pântano frente ao composto p-

nitrofenol. A população microbiana da amostra de água quando pré-exposta a p-nitrofenol apresentou uma biodegradação muito mais rápida do que a população controle. Foi observado também que o número de bactérias aumentou 5 vezes durante o período de adaptação. O mesmo resultado não foi observado nas amostras de pântano indicando assim, que a habilidade da população se adaptar depende da presença de microrganismos específicos

Atualmente acredita-se que o processo de adaptação envolve três mecanismos distintos que podem atuar separadamente ou em combinação: a) indução de enzimas específicas não presentes (ou presentes em baixos níveis) antes da exposição; b) seleção de novas capacidades metabólicas produzidas por mudanças genéticas; c) aumento no número de organismos na população ativa (SPAIN et alli, 1980; AELION et alli, 1987 e CHAPELLE, 1992).

De acordo com CHAPELLE (1992), a aclimatação microbiana ocorre dentro de um período de tempo menor que um ano mas esse período pode variar. SPAIN & VAN VELD (1983), num estudo sobre tempo de aclimatação para p-nitrofenol encontrou adaptação máxima entre 2 e 6 semanas. Esse resultado foi obtido com uma concentração inicial de 10 ppb, com concentrações mais baixas a adaptação não foi observada. Foi observado também que com concentrações entre 20 e 100 ppb, a taxa de biodegradação em amostras pré-expostas foi maior do que em amostras controle, resultado semelhante obteve SPAIN et alli (1984), em um outro estudo de biodegradação de p-nitrofenol.

3.2 - Ambiente de Subsuperfície

3.2.1 - Zona não saturada

O ambiente de subsuperfície é dividido em duas grandes zonas; zona não saturada e zona saturada. (FREEZE, 1979; BITTON, 1984; FETTER, 1988; CLEARY, 1989; CHAPELLE, 1992). Alguns autores também chamam a zona não saturada de zona de aeração (FETTER, 1988), zona parcialmente saturada (FREEZE, 1979), ou zona vadosa (FETTER, 1988 e CLEARY, 1989) pois dependendo das

condições de solo pode-se encontrar algumas camadas de zona saturada no interior da zona não saturada.

A principal característica da zona não saturada é a presença de água e ar no interior do seus espaços porosos. A água nesta região está sob pressão hidráulica igual a pressão atmosférica.

A zona não saturada é muito importante pois além de ser o elo de ligação entre a superfície e a água subterrânea, funciona como zona de atenuação da poluição química e microbiana vindas de fontes superficiais, por onde, ocorre a recarga dos aquíferos (BOUWER, 1989) e os gases reagem livremente com a água (CHAPELLE, 1992).

CHAPELLE (1992), divide a zona não saturada em três fases; 1- zona do solo, possui geralmente 1 ou 2 metros de largura, contém as raízes que sustentam as plantas. A porosidade e a permeabilidade dessa zona é geralmente maior do que a subzona abaixo; 2- zona intermediária, consiste de sedimentos ou rochas que não foram expostos a processos pedogênicos extensivos; 3- franja capilar, é o limite entre a zona não saturada e zona saturada.

Alguns autores como CHAPELLE (1992), FREEZE (1979), e FETTER (1988), consideram a franja capilar como pertencentes a zona não saturada, enquanto que CLEARY (1989) não.

3.2.2 - Franja capilar

A capilaridade é o processo que forma a franja capilar, e é resultante de duas forças. Moléculas de água na altura do nível d'água estão sujeitos a uma atração ascendente devido a tensão superficial da interface ar-argila e a atração das moléculas da fase líquida e sólida (CLEARY, 1989 e CHAPELLE, 1992).

A altura da franja capilar varia muito, dependendo da geologia local, pode ter alguns centímetros em locais de sedimento grosseiro (cascalho), a vários metros em locais de sedimento fino argila (CLEARY, 1989).

3.2.3 - Zona saturada

CHAPPELE (1992), também divide a zona saturada em: 1- zona superior, em regime de fluxo local altamente influenciado pela precipitação; 2- zona média, em regime de fluxo intermediário, influenciado moderadamente pela precipitação; e, 3- zona inferior, em regime de fluxo regional com água relativamente estagnada, não afetada pela precipitação local.

A principal característica dessa região é a presença de água no interior de toda sua porosidade. A água nos espaços porosos está sob pressão positiva, ou seja, maior que a pressão atmosférica, podendo então extrair água dessa região, denominada também de aquífero.

Aquífero é uma formação geológica com suficiente porosidade e permeabilidade para armazenar e transmitir quantidades significativas de água sob gradientes hidráulicos naturais (CLEARY, 1989).

Os aquíferos são classificados como não confinados ou confinados. Os aquíferos não confinados possuem uma superfície livre, podendo o nível d'água se mover para cima ou para baixo. O nível d'água está em contato com o ar atmosférico através da zona não saturada. O limite inferior de um aquífero não confinado é uma camada relativamente impermeável (normalmente argila ou rocha) (BOUWER, 1989).

3.3 - Remediação

Atualmente existe uma preocupação e conscientização da sociedade em relação a qualidade ambiental, a população vem se tornando mais crítica e participativa exigindo atuações cada vez maiores das autoridades. Desta forma, em função da crescente demanda em relação aos gerenciamentos dos resíduos sólidos, alguns dos estudos que mais avançaram nessas últimas décadas foram aqueles que visavam a preservação e recuperação ambiental.

Tecnologias cada vez mais elaboradas de disposição de resíduos estão sendo desenvolvidas com o objetivo de minimizar os impactos causados ao meio, principalmente no que diz respeito à água subterrânea, fonte cada vez mais importante de abastecimento urbano e rural. Entretanto, é impossível prever vazamentos acidentais, disposição ilegal de resíduos e outras práticas que resultam na contaminação da água subterrânea e solo. Existem também locais contaminados advindos de alguma prática antiga e irregular de disposição de resíduo ou até mesmo de fábricas ou antigos locais de armazenamento abandonados que provocaram ou ainda estão provocando o comprometimento da qualidade da água subterrânea e do solo do local. Há casos, onde alguns poluidores não têm consciência do impacto que esta exercendo sobre a qualidade das águas. (SCHMIDT, 1979).

Por esse motivo, diversas tecnologias de remediação têm sido desenvolvidas e consolidadas principalmente pelos países desenvolvidos. O Brasil, hoje mais preocupado com seus locais contaminados, começa a desenvolver suas próprias tecnologias e também a adaptar as tecnologias já estabelecidas às nossas condições ambientais. O Estado de São Paulo, em função de sua intensa industrialização apresenta uma situação mais crítica em relação a esta questão. Desta forma, a CETESB tem desenvolvido tecnologias e adaptado legislações com vistas ao controle das áreas suspeitas de contaminação e contaminadas. O Decreto 8468/ 76 (DECRETO 8468/ 76) atualmente passa por uma revisão, tendo sido criado capítulos específicos para o controle da poluição das águas subterrâneas, bem como para áreas contaminadas. Além disso, está sendo proposto um projeto de lei específico denominado Programa Estadual de Áreas Contaminadas - PAC (COMUNICAÇÃO PESSOAL).

A severidade e a extensão da contaminação na água subterrânea é determinada, de acordo com LINDORFF (1979), pela hidrogeologia local, natureza da contaminação e também pela efetividade das leis vigentes.

Em caso de contaminação da água subterrânea a geologia e a hidrogeologia local determinam o potencial de extensão da área a ser afetada. Contaminantes introduzidos em regiões de recarga podem se mover por grandes distâncias podendo

lesar boa porção do aquífero, especialmente se a área atingida tiver sedimentos de granulação grossa ou rochas fraturadas, onde os contaminantes podem mover rapidamente através da subsuperfície com pequena ou nenhuma atenuação. Se a contaminação estiver dentro ou perto de uma zona de descarga, a extensão do potencial de contaminação da água subterrânea é muito mais limitado. Em ambientes de granulação fina, a adsorção, filtração e baixa condutividade hidráulica reduzem a extensão da contaminação, mas também limita a opção de recuperação do contaminante (LINDORFF, 1979).

Algumas contaminações são detectadas rapidamente, nesses casos, respostas imediatas são necessárias para limitar sua extensão na água subterrânea e minimizar a ação de remediação. Há casos em que a contaminação só é percebida depois de semanas, meses ou até anos, nesses casos grandes extensões de água subterrânea já terão sido atingidas.

A poluição da água subterrânea é um desastre eminente para aqueles que são diretamente afetados pois uma vez poluída, pode permanecer sem condições de uso por décadas (PETTYJOHN, 1979).

As principais fontes de contaminação da água subterrânea são os resíduos industriais. Os incidentes mais sérios são aqueles que poluem ou ameaçam os suprimentos de água e aqueles que provocam fogo ou explosão (LINDORFF, 1979). Por esses motivos a contaminação da água subterrânea por petróleo e seus derivados tem recebido maiores atenções, pois vazamentos de oleodutos e de tanques de armazenamento de combustíveis são cada vez mais freqüentes.

Quando um contaminante orgânico puro é liberado na subsuperfície, a principal força que movimenta o composto é a gravidade. Se o solo é poroso, o vazamento irá mover descendentemente com algum espalhamento lateral. A velocidade do movimento dependerá da viscosidade do contaminante e da porosidade do solo. Três fatos podem ocorrer com o movimento descendente do contaminante (NYER, 1992): 1- adsorção nas partículas do solo; 2- interrupção do movimento por uma

camada impermeável do solo (argila, rocha e etc.); e, 3- encontro com um aquífero (figura 3.5).

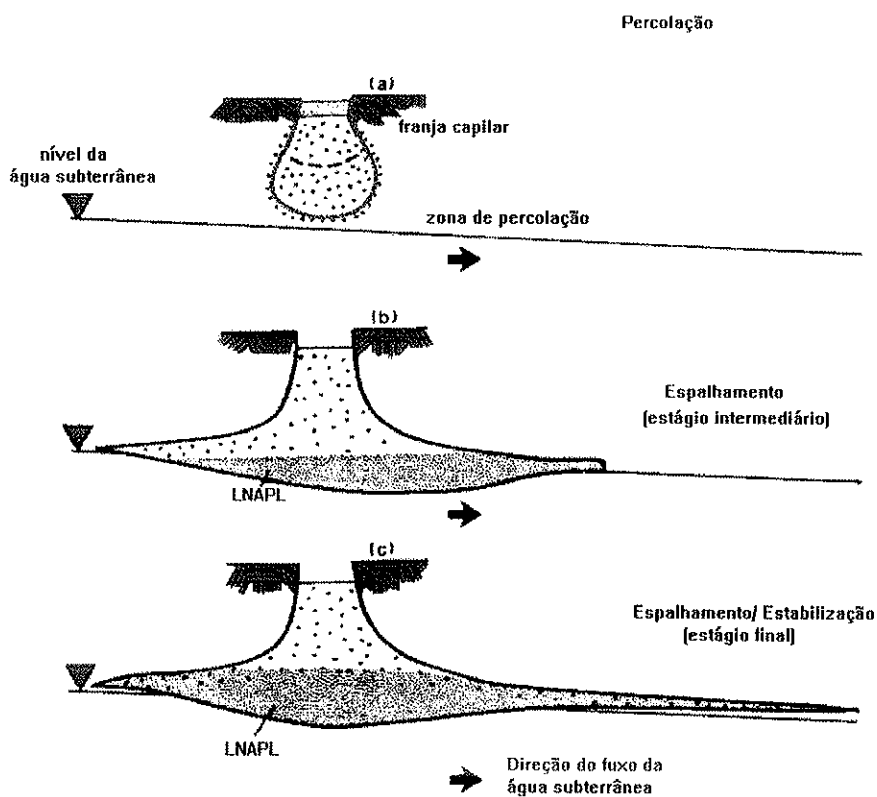


Figura 3.5 - Estágios da migração de uma contaminação de hidrocarbonetos na subsuperfície (TESTA & WINEGARDNER, 1991).

A quantidade de solo necessária para adsorver o contaminante liberado depende principalmente da porosidade do solo e da adsorbilidade do contaminante, segundo “The American Petroleum Institute” pode ser estimada pela seguinte equação (NYER, 1992):

$$C = \frac{0,20 \times V}{P \times Sr}$$

Onde:

C = volume cúbico de solo necessário para imobilizar o contaminante

V = volume de contaminante

P = porosidade do solo

Sr = saturação residual

Quanto maior for o volume de material adsorvido menor será a quantidade do contaminante que atingirá a água subterrânea. As porções solúveis que foram adsorvidas irão descer com o tempo, com a ajuda da chuva, e o restante permanecerá acima do nível d'água.

× Dependendo da solubilidade e da densidade do contaminante que alcança o aquífero ele poderá se distribuir de diversas maneiras na subsuperfície. Assim, o complexo problema de contaminação com hidrocarbonetos consiste basicamente de quatro fases: produto livre móvel (fase livre); solo saturado com hidrocarbonetos (fase adsorvida), porosidade do solo preenchida com vapor (fase de vapor) e água subterrânea contaminada (fase dissolvida) (figura 3.6).

A distribuição do contaminante nessas fases, é resultante do seu transporte dinâmico na subsuperfície que é uma função das propriedades física e química e das características hidrogeoquímicas e geoquímicas do local (WILSON & BROWN, 1989).

A tabela 3.1 abaixo representa a distribuição em fases de uma contaminação proveniente de um vazamento de gasolina num aquífero arenoso (WILSON & BROWN, 1989).

Tabela 3.1 - Distribuição das fases de um vazamento típico de gasolina (WILSON & BROWN, 1989).

Volume vazado 30.000 galões.

Fases	Volume contaminado Cu. Vd.	% do total	Volume do contaminante (galões)	% do total
Fase livre	7.100	1,0	18.500	62,0
Fase adsorvida (solo)	250.000	20,0	10.000	33,0
Fase dissolvida (água)	960.000	79,0	333	1-5

* aquífero arenoso, profundidade do nível d'água de aproximadamente 15 pés

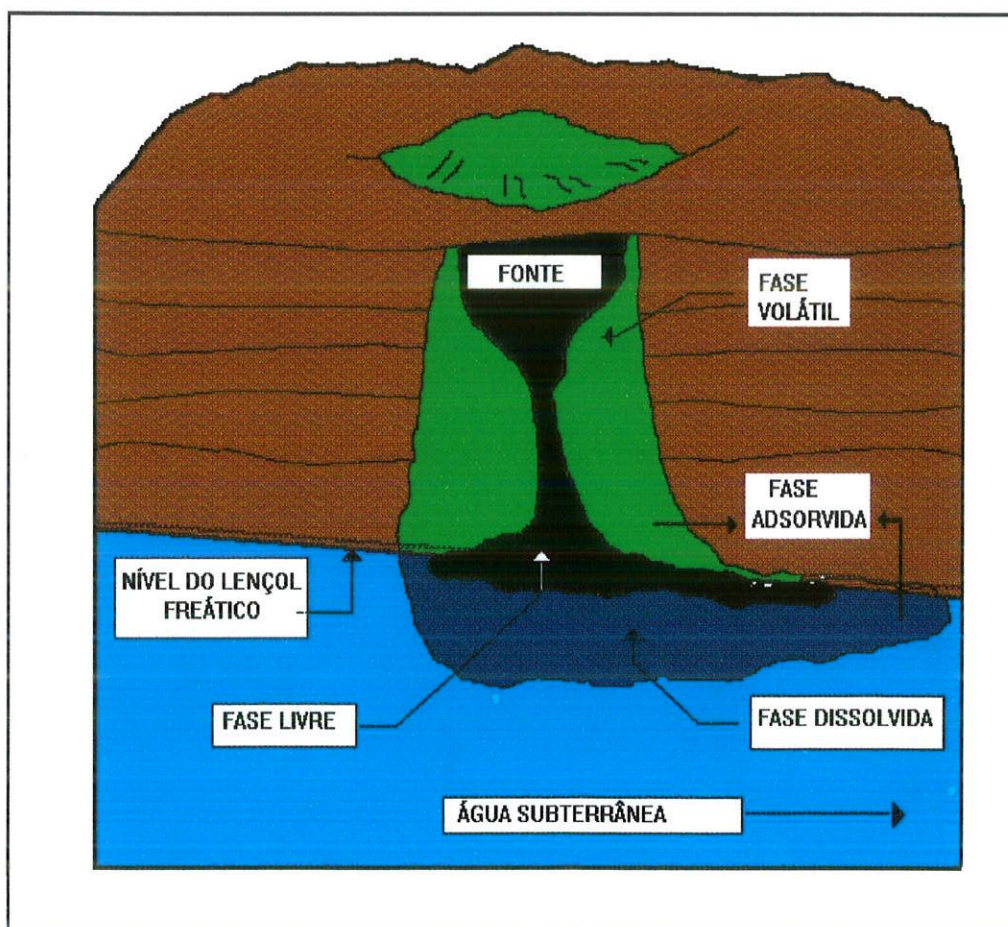


Figura 3.6 - As fases do contaminante na água subterrânea (EPA, 1990).

A fase livre é a fonte de contaminação do material geológico e água subterrânea. Se o produto livre não for removido, ele continuará a contaminar o sedimento através da adsorção, e com o movimento vertical e horizontal continuará a se dissolver na água subterrânea (BITTON & GERBA, 1984; BROWN et alli, 1985, e, CHAPELLE, 1992).

A água subterrânea é a última a ser afetado pelo contaminante, no caso dos hidrocarbonetos, sendo a mais fácil de ser tratada devido a baixa solubilidade do mesmo (EPA, 1992).

Muitas opções ou combinações de opções estão disponíveis para restaurar um aquífero contaminado. A seleção de tecnologias a serem utilizadas é uma das etapas mais importantes no estudo da poluição das águas subterrâneas. Esta baseia-se fundamentalmente, no conhecimento das características físico-químicas do contaminante, volume vazado, tempo de vazamento, caracterização geológica e hidrogeológica do local, análise do meio físico superficial e subterrâneo e extensão da pluma contaminante.

Segundo a EPA (1991), um plano típico de remediação possui três fases principais:

- Contenção do produto livre e produto dissolvido
- Remoção do produto livre
- Remoção do produto dissolvido
- Remoção do produto adsorvido

3.3.1 - Contenção do produto livre e dissolvido

A etapa de contenção serve para restringir a contaminação dentro de uma pequena área, facilitando sua remoção e impedir que uma grande área seja afetada.

A contenção da migração dos contaminantes (fase livre e dissolvida) pode ser feita através da técnica de trincheiras (figura 3.7) ou de poços de bombeamento (figura 3.8). O método de trincheiras é eficiente somente para conter a fase livre enquanto que poços de bombeamento podem ser usados tanto para conter a fase livre como a fase dissolvida (EPA, 1991).

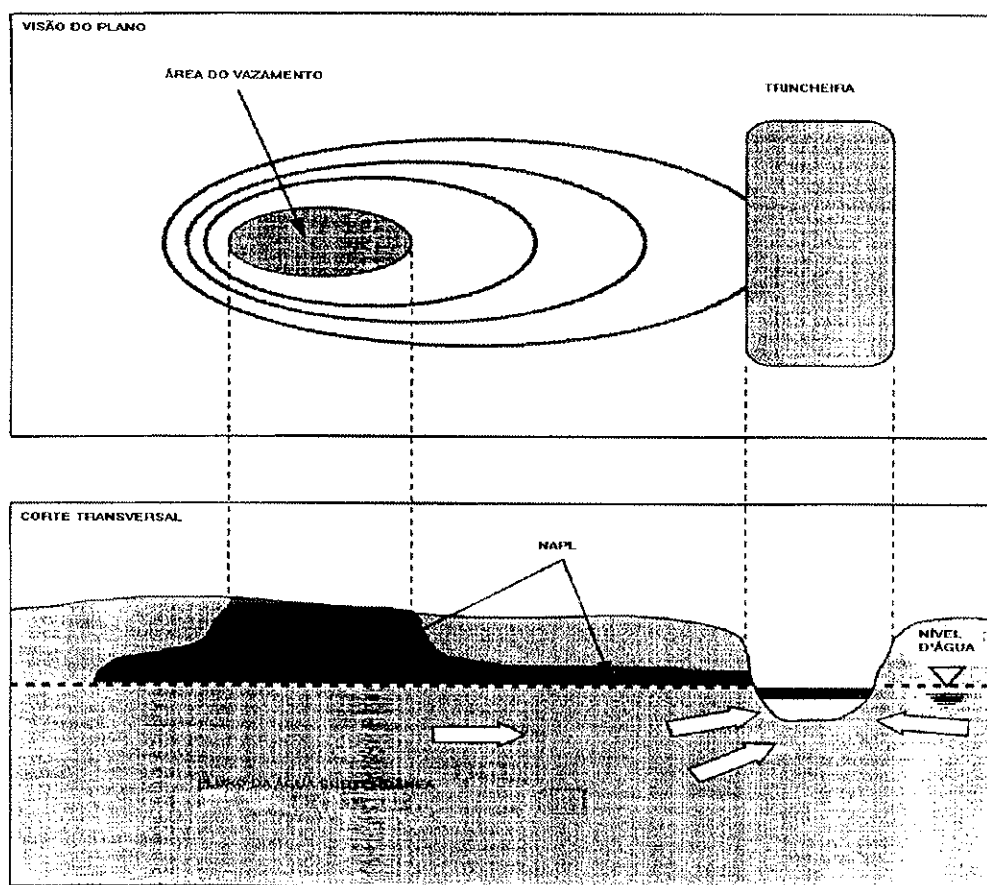


Figura 3.7 - Diagrama esquemático de uma trincheira (EPA, 1990).

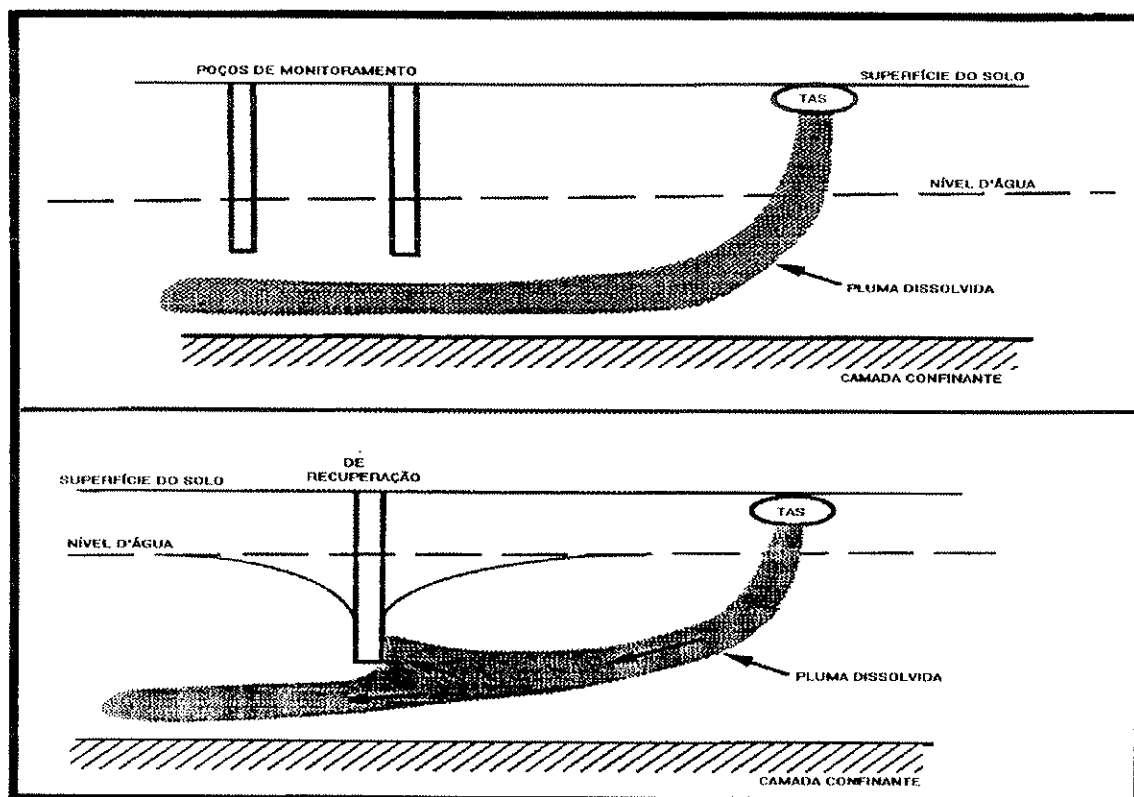


Figura 3.8 - Poço de bombeamento (EPA, 1990).

3.3.1.1 - Trincheira

A utilização de trincheiras é um método eficaz, porém alguns fatores devem ser observados antes da implantação do método, tais como (EPA, 1990):

- Profundidade do nível d'água (N.A.);
- Direção do fluxo;
- Extensão da pluma de contaminação;
- Tipo de fases existentes;
- Densidade do contaminante; e,
- Localização de obras de superficiais e/ou subterrâneas que possam interferir com a escavação.

Na construção de um sistema de trincheira, o solo escavado pode conter uma porção do contaminante adsorvido, assim, deve ser levado para um lugar ambientalmente seguro para depois ser tratado (BROWN et alli, 1985).

As trincheiras que devem ser mantidas por longos períodos de tempo em funcionamento, requerem uma proteção do material a fim de evitar-se o desgaste do sistema. O solo onde será implantado o sistema deverá ser coesivo para que as paredes das mesmas não desabem (EPA, 1990).

3.3.1.2 - Poço de bombeamento

Ao contrário das trincheiras a utilização do poço de bombeamento é um método muito eficaz para conter contaminantes na fase dissolvida e mais densos do que a água, como também a fase livre. Através do bombeamento cria-se um cone de depressão ao redor do poço, impedindo a migração da pluma de contaminante e concentrando-o (fases livre e dissolvidas) em uma área restrita facilitando a recuperação (EPA, 1990).

Os dois fatores que devem ser considerados na implantação do método são a locação do poço (ou bateria de poços) e a taxa de bombeamento. Para tanto, o conhecimento hidrogeológico da área e a extensão (vertical e horizontal) da pluma contaminante são requisitos básicos necessários.

O quadro 3.2 resume algumas características comparativas entre as tecnologias de trincheira e poço de bombeamento para a contenção de produto livre e produto dissolvido.

Quadro 3.2 - Características comparativas entre tecnologias de trincheira e poço de bombeamento		
Características	Trincheira	Poço de bombeamento
Tempo de construção	rápido	dependendo da estatigrafia do local, o tempo de determinação da localização dos poços e a taxa ótima de bombeamento podem ser maiores
Profundidade do nível d'água	em profundidades maiores que 5 metros não é eficiente e o custo fica muito elevado	pode ser eficiente em uma ampla variedade de profundidades
Tamanho da pluma de contaminação	é mais eficiente em plumas pequenas	também é eficiente em plumas grandes
Localização do contaminante na subsuperfície	é eficiente na contenção da fase livre	é eficiente na contenção da fase livre e dissolvida
Instalação em áreas urbanas	difícil instalação	fácil instalação
Aumento da contaminação no solo	não há	quando ocorre o rebaixamento do nível d'água boa parte do contaminante fica adsorvido no solo

BROWN et alli (1985), não aconselha o uso do método de bombeamento para conter a pluma de contaminação se o contaminante for um hidrocarboneto, pois grande parte do produto vazado fica adsorvido no solo sendo liberado lentamente para a água subterrânea, isso faz com que o método de bombeamento se transforme num processo muito demorado, aumentando consideravelmente o seu custo.

3.3.2 - Recuperação do produto livre

A recuperação da fase livre do contaminante só é possível quando ele for pouco solúvel em água. Além disto, dependendo da sua densidade relativa pode se comportar de duas maneiras. Se for mais denso que a água, o contaminante vai estar localizado no fundo do aquífero (DNAPL), se for menos denso, vai flutuar sobre o nível d'água (LNAPL) (Nyer, 1992).

contaminante livre, sendo que por vezes são equipados com sensores que podem detectar hidrocarbonetos e operar somente quando uma espessura considerada suficiente do contaminante estiver presente. No geral a taxa de recuperação é bastante lenta, dependendo particularmente da permeabilidade do meio. O bombeamento usando um sistema de separação óleo/ água pode ser utilizado. Ressalta-se que independente do tipo de equipamento, o contaminante recuperado deverá ser estocado em tambores de armazenamento para posterior tratamento (EPA, 1990).

Os dois principais tipos de sistemas de recuperação vinculados a poços de bombeamento são o bombeamento individual (com uma bomba) e o bombeamento duplo (com duas bombas).

No sistema de poço de bombeamento com uma bomba (“Single Pump”), uma bomba é utilizada tanto para retirar o produto em fase livre quanto na fase dissolvida associadas a água subterrânea, sendo estes estocados ou tratados em superfície. Este sistema exige a instalação, em superfície, de um sistema de separação da mistura água/contaminante (NYER, 1992).

As vantagens desse sistema está em seu baixo custo de instalação e manutenção, já que apenas uma bomba é utilizada e o diâmetro do poço pode ser pequeno.

A principal desvantagem é que a água subterrânea é bombeada junto com as fases livre e dissolvidas, resultando em dois obstáculos para o tratamento, sendo eles:

- A mistura água subterrânea/ fase livre é mais difícil para se separar em superfície; e,
- Um grande volume de água subterrânea deverá ser tratado.

No sistema de poço de bombeamento com duas Bombas (“Dual Pump”), duas bombas são instaladas no poço de recuperação. Uma é utilizada para rebaixar o nível d’água, criando um cone de depressão, bombeando água subterrânea contaminada e impedindo a migração das fases contaminantes existentes (livre e dissolvida); a outra bomba, é posicionada para recuperar somente o produto em fase livre, e cada uma das

bombas é equipada com sensores para garantir que cada uma seja operada conforme desejado (NYER, 1992).

Este sistema é mais utilizado do que o de uma bomba, principalmente porque a mistura do contaminante em fase livre com as águas subterrâneas é evitada, possibilitando uma recuperação mais eficiente do produto. Além disto, a bomba de recuperação da fase livre pode ser operada somente quando uma espessura significativa do poluente estiver presente (EPA, 1990).

O custo com esse método é mais elevado e aumenta, particularmente, se múltiplos poços de recuperação forem necessários.

A remoção da fase livre também pode ser efetuada pela extração à vácuo. É o método onde a volatilização natural do contaminante é estimulada pelos gradientes de pressão induzidos no solo, acima do nível d'água. Parte do contaminante líquido se volatiliza. A taxa de volatilização natural depende principalmente da pressão de vapor do contaminante e do volume dos espaços porosos do solo. A extração à vácuo estimula a volatilização natural do contaminante e depois leva-os até a superfície onde devem ser tratados (NYER, 1992).

EPA (1990), alerta para os perigos associados à recuperação da fase livre, principalmente se ela for conseqüente de produtos derivados de petróleo que são altamente voláteis com grande potencial de fogo e explosões. Desta forma, deve existir uma preocupação com os seguintes aspectos:

- Caracterização do potencial de risco,
- Isolar áreas perigosas,
- Eliminar fontes de ignição; e,
- Ventilar áreas confinadas, deverão ser implementadas

3.3.3 - Remoção do produto adsorvido na zona não saturada

A remediação da zona não saturada tem por objetivo evitar a contaminação da zona saturada. A zona não saturada é considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração promoveriam a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero (BITTON & GERBA, 1984; EPA, 1990 e CHAPELLE, 1992).

A biorremediação é uma das técnicas mais usadas, mas concentrações elevadas de poluentes inviabilizam a utilização da biorremediação diretamente. Assim, métodos físicos e/ou químicos são usados para amenizar o nível de toxicidade do contaminante (EPA, 1990).

3.3.4 - Técnicas de remediação da zona não saturada

- Lavagem de solo (“soil wash”)

Tratamentos “on site”:

- Biorremediação - em reatores (“slurry phase”)
 - Sistema de Tratamento de Resíduos no Solo (ST) (“landfarming”)

- Lavagem do solo (“soil fluxing”)

Tratamentos “in situ”:

- Extração de compostos orgânicos voláteis
- Biorremediação - bioventilação

3.3.4.1 - Tratamentos “on site”

3.3.4.1.1 - Lavagem do solo (“soil wash”)

Consiste na remoção do solo contaminado e sua lavagem em um sistema de tratamento. As soluções de lavagem podem ser água, ácidos (sulfúricos, hidrocloreto, nítrico, fosfórico, carbônico), bases (hidróxido de sódio) ou surfactantes (EPA, 1991).

A lavagem do solo pode ser usada em compostos orgânicos, inorgânicos e contaminantes reativos.

Segundo a EPA (1991), os procedimentos básicos para a implantação dessa tecnologia são: escavação do solo para retirada da porção contaminada, peneiramento para retirada dos fragmentos de rocha maiores que 4 cm, aplicação de soluções de lavagem que são agitadas junto com o solo, e em seguida enxaguados, e, a mistura solo-fluido é introduzida em sistema separador.

A lavagem do solo algumas vezes pode utilizar instrumentos de ultra som para desagregar porções mais agregadas do solo (NYER, 1985).

A tecnologia de lavagem do solo (“soil wash”) é uma técnica bastante eficiente no tratamento de areias e cascalhos, mas em sedimentos mais finos pode ser usado apenas como uma tecnologia adicional.

O quadro 3.3 mostra as vantagens e limitações da tecnologia de Lavagem do Solo (“soil wash”).

Quadro 3.3 - Vantagens e limitações da tecnologia de lavagem do solo (“soil wash”)	
Vantagens	Limitações
Custo bastante reduzido quando utilizado apenas água como tratamento	Pouca eficiência em solos finos
Eficiência de 90 a 99% para contaminantes orgânicos voláteis e de 40 a 90% para contaminantes semi-voláteis.	o custo se torna bastante elevado para grandes áreas contaminadas

3.3.4.1.2 - Biorremediação

A biorremediação é a tecnologia que se utiliza de técnicas que aumentem a biodegradação de contaminantes orgânicos, através da estimulação dos microrganismos locais do solo e da água subterrânea (microrganismos autóctones). Esta tecnologia pode ser implementada “on site” onde o meio contaminado (solo ou água) pode ser removido do local ou “in situ” onde o meio contaminado é remediado no próprio local contaminado (EPA, 1990).

Para a aplicação da biorremediação “in situ” o solo não deve apresentar (EPA, 1991):

- baixa permeabilidade (dificulta penetração da água e dos nutrientes na área contaminada,
- pH menor que 5,5 no solo (inibe a atividade microbiana)
- baixo conteúdo de matéria orgânica (impede o crescimento da bactéria)
- umidade menor que 10% (impede o desenvolvimento das bactérias)

- sítio hidrogeológico desfavorável (o fluxo da água subterrânea deve permitir o bombeamento para a extração e reinjeção).

3.3.4.1.3 - Tratamento em reator (“Slurry phase”)

Nesse sistema, o solo contaminado é removido do local e colocado em um reator onde será misturado com nutrientes e oxigênio, e terá temperatura e pH controlados. O tempo de residência no reator, é fundamental para que ocorra a biodegradação do contaminante até gás carbônico, água e subprodutos inócuos, e vai depender principalmente da matriz do solo. Depois de tratado o solo é redepositado no local de origem.

O quadro 3.4 mostra as vantagens e limitações dessa tecnologia (EPA, 1990).

Quadro 3.4 - Vantagens e limitações da biorremediação em reator	
Vantagens	Limitações
Produz uma alta velocidade de reação biológica	Alto consumo de energia é exigido para reter o solo em suspensão, elevando o seu custo
Capacidade para tratar vários tipos de solos e compostos orgânicos	Pré-tratamento para remover materiais grosseiros
Oferece mais controle do ambiente físico/químico	

3.3.4.1.4 - Sistema de tratamento de resíduos no solo (STRS)(“Landfarming”)

O solo contaminado é fisicamente removido do local original para uma nova área onde é misturado com nutrientes, calcáreo e outras substâncias a fim de otimizar sua biorremediação. Normalmente a área do tratamento é revestida com camadas de argilas ou com uma manta de polietileno para evitar a migração do poluente através do solo (EPA, 1990).

O quadro 3.5 mostra as vantagens e limitações do sistema de tratamento de resíduos no solo (“Landfarming”).

Quadro 3.5 - Vantagens e limitações do STRS (“Landfarming”)	
Vantagens	Limitações
Apresenta um sistema que impede a lixiviação do poluente para fora da área	Não apresenta nenhum controle de voláteis
Relativa manutenção e livre de operação	Por ser uma forma de deposição sobre a superfície, seria necessário uma autorização
Nutrientes e adubos podem ser adicionados	
Ocasionalmente é feita a irrigação para manter a umidade	

3.3.4.2 - Tratamentos “in situ”

Várias técnicas de remediação do solo estão sendo desenvolvidas, destacando-se aquelas que podem ser aplicadas “in situ”. As tecnologias ditas “in situ” recebem esse nome pois o tratamento da zona não saturada contaminada se dá no local, a escavação do solo contaminado não é um pré - requisito para o tratamento como no caso da escavação. A remoção de grandes quantidades dos solos contaminados apresenta custos elevados e muitas vezes torna-se inviável, além dos problemas relativos ao transporte de resíduos perigosos (EPA, 1991).

A opção de escavar e dispor o solo contaminado deve declinar no futuro, atualmente é adotada para 55% dos solos contaminados por vazamento de gasolina (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1989). Possíveis razões para a crescente adoção de técnicas de biorremediação incluem o crescente custo de disposição, restrições de disposição mais rígidas e responsabilidade futura pois o solo continua contaminado (EPA, 1988).

3.3.4.2.1 - Lavagem do solo (“soil fluxing”)

Essa tecnologia faz uso da injeção de soluções com produtos especiais para promover e acelerar “in situ” os processos de lixiviação do solo. Dentre os produtos, os mais usados são os surfactantes.

Para a utilização desta tecnologia deve-se realizar um profundo estudo do local, determinando-se as características geológicas, hidrogeológicas e principalmente a permeabilidade. Adicionalmente, recomenda-se que se construa um sistema de poços de monitoramento e de bombeamento para controlar o comportamento destas soluções e para retirá-las do aquífero. Os valores de permeabilidade permitem que sejam definidas a taxas com que o surfactante será infiltrado no solo, sua concentração e a vazão do poço ou poços de bombeamento (ABDUL et alli, 1992).

ABDUL et alli (1992), realizou um estudo em campo utilizando a tecnologia de lavagem do solo com surfactantes para remediar um local contaminado com óleo e PCB. A solução de surfactante foi aplicada, lavando o material contaminado e arrastando a contaminação até o nível d’água onde foi coletada através de poços de recuperação. A contaminação arrastada (lixiviado) e bombeada para a superfície foi biotratada para degradar o óleo e o surfactante, o PCB foi removido do lixiviado por um sistema de carvão ativado. Amostras do solo indicaram uma redução de 59% na massa do PCB e de 57% na massa de óleo. Poços de monitoramento também foram instalados para se controlar o espalhamento do surfactante e do lixiviado. Segundo ABDUL et alli (1992), a lavagem do solo com surfactantes é uma tecnologia promissora para remediar solos contaminados.

O Quadro 3.6 mostra as vantagens e limitações dessa tecnologia.

Quadro 3.6 - Vantagens e limitações da lavagem do solo ("soil fluxing")	
Vantagens	Limitações
Eficiência de 80% em locais contaminados com óleo e PCBs	Pouca eficiência em solos finos
	o custo se torna bastante elevado para grandes áreas contaminadas
	Introdução de substâncias no solo que deverão ser depois retiradas

3.3.4.2.2 - Extração de carbonos orgânicos voláteis (VOCs)

Essa tecnologia é utilizada para remover fisicamente compostos orgânicos voláteis do solo, que se encontram na forma de vapor, localizado na zona não saturada (EPA, 1991).

Esse sistema aplica sucção a uma série de poços de extração de vapor a fim de criar uma corrente de ar na zona não saturada (figura 3.10). Os poços de extração podem ser combinados com poços de injeção de ar a fim de acelerar o processo de remoção de gasolina e volatilização dos vapores (EPA, 1991).

A medida que o ar se move no solo, os contaminantes voláteis se deslocam do solo e água para o ar. O contaminante é então removido com o ar e levado para um sistema de controle e tratamento (NYER, 1985).

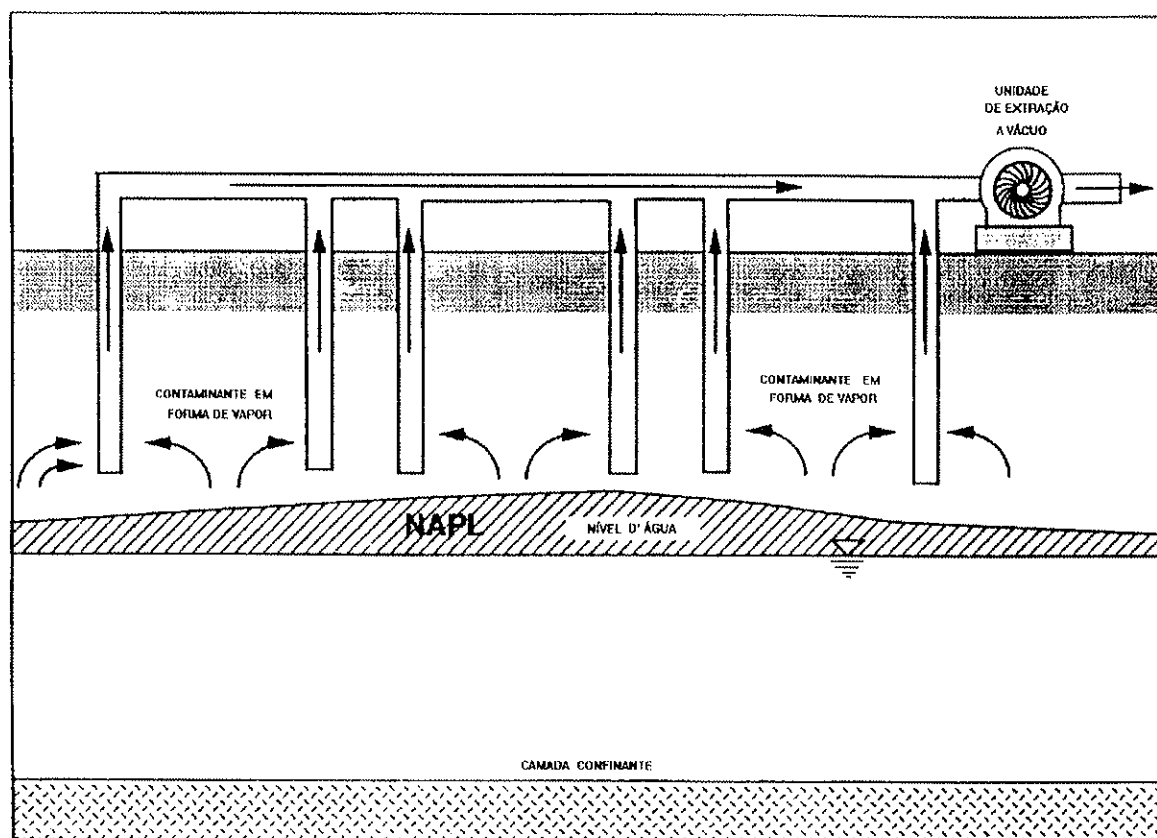


Figura 3.10 - Extração de carbonos orgânicos voláteis (EPA, 1993).

BARKER (1991), utilizou a tecnologia de extração de carbonos orgânicos voláteis num solo arenoso contaminado com 45.360 l de gasolina proveniente de um vazamento de tanques de armazenamento subterrâneo. A profundidade do solo contaminado era de 4 metros, assim, a tecnologia de escavação e remoção do solo foi apontada como inviável devido a grande extensão da pluma de contaminação. Se optou portanto, pelo sistema de extração de carbonos orgânicos voláteis. Sete poços foram instalados e acoplados a uma bomba de sucção. O vapor extraído foi tratado numa coluna de carvão ativado.

O sistema foi monitorado durante 16 meses se mostrando muito eficiente na remoção de hidrocarbonetos do solo resultando em 1135 Kg de gasolina removida.

BARKER (1991), observou também que o tratamento do vapor por carvão ativado se mostrou muito custoso, sendo o item mais caro na operação. Segundo o autor, seria preferível usar oxidação catalítica ou oxidação.

O quadro 3.7 mostra as vantagens e limitações da extração de carbonos orgânicos voláteis.

Quadro 3.7 - Vantagens e limitações da extração de carbonos orgânicos voláteis	
Vantagens	Limitações
Não necessita da instalação de grandes estruturas enterradas, nem da remoção do solo contaminado	Pode induzir a migração de vapores de fora da área de recuperação
Os poços de injeção de ar podem ser instalados abaixo do nível d'água promovendo assim a volatilização da fase dissolvida	Não é muito eficiente em solos contaminados em profundidades maiores que 5 metros
possibilidade de ser instalado em subterrâneos de edifícios	controle de emissão de gases

3.3.4.2.3- Bioventilação

A bioventilação é definida como o processo de biodegradação de hidrocarbonetos na zona não saturada realizada através da injeção de ar como fonte de oxigênio, permitindo o incremento da atividade aeróbia microbiana nativa. Os microorganismos nativos utilizam o oxigênio como receptor de elétrons, consumindo os hidrocarbonetos e produzindo substâncias não tóxicas, como água e dióxido de carbono (EPA, 1992). Esta técnica consiste em uma evolução da extração à vácuo, onde são utilizadas taxas de injeção e/ou extração menores para priorizar a biodegradação do contaminante antes de sua volatilização (figura 3.11).

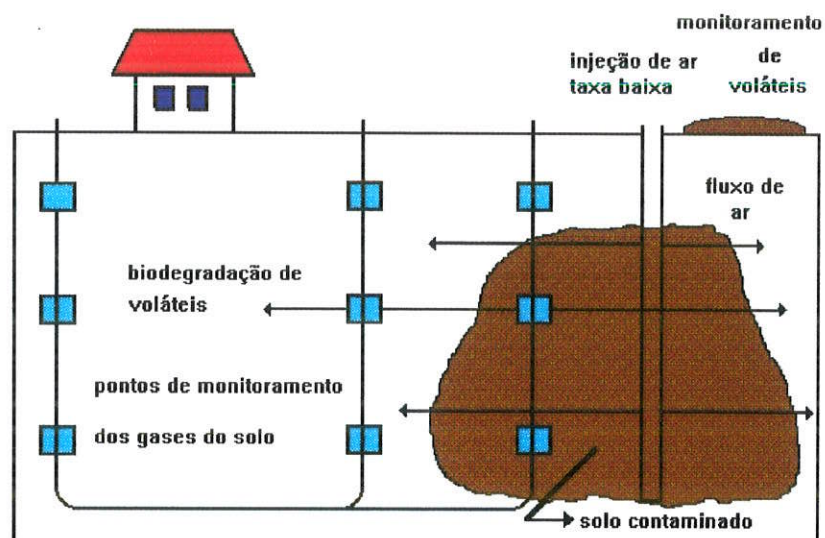


Figura 3.11 - Sistema de bioventilação (EPA, 1993).

Normalmente o equipamento usado na tubulação de um sistema de bioventilação é o PVC onde é conectado à uma bomba de injeção de ar que provoca pressão positiva no poço de remoção.

DEY (1991), remediou um aquífero arenoso contaminado com 31800 l de gasolina proveniente de vazamento de tanque de armazenamento subterrâneo. O vazamento contaminou 1530 m³ de solo, atingindo também a água subterrânea. Para a remediação do local foi usado um plano integrado utilizando as tecnologias de extração de carbonos orgânicos voláteis para remoção do voláteis no solo, bioventilação com adição de nitrogênio e fósforo para biodegradar os hidrocarbonetos adsorvidos, e para remediar a água subterrânea foi usado a tecnologia de coluna de areação (“air stripping”). A operação no sistema integrado durou 18 meses e no final obteve-se uma remoção de 15300 Kg de gasolina representando 73% do total vazado. A extração de carbonos orgânicos voláteis combinada

com a bioventilação removeu grande parcela dos hidrocarbonetos poucos solúveis retidos no solo.

O quadro 3.8 mostra as vantagens e limitações desta tecnologia.

Quadro 3.8 - Vantagens e limitações da tecnologia de bioventilação	
Vantagens	Limitações
Baixo custo	Eficiente apenas em solos de alta permeabilidade
Trata grandes volumes solo contaminado	Caracterização detalhada da área a ser tratada e do contaminante
	Mais eficiente para hidrocarbonetos

Um estudo comparativo sobre técnicas de remediação da zona não saturada realizado por FLATHMAN et alii (1985) num local contaminado com diclorometano, obteve os seguintes resultados. A combinação dos métodos de lavagem do solo e “air stripping” para remediar o local resultou apenas numa pequena redução na concentração do contaminante. Entretanto como o método de biorremediação, houve um redução de mais da metade da concentração inicial do contaminante, ou seja, nesse caso o tratamento biológico foi muito mais eficiente que os tratamentos físicos.

3.3.5 - Técnicas de remediação da zona saturada

Tratamentos “on site”

- Carvão ativado
- Coluna de aeração (“air stripping”)
- Biorremediação

Tratamento “in situ”

- Biorremediação
- “ air sparging ”

3.3.5.1 - Tratamentos “on site”

Tratamentos físicos, químicos ou biológicos que necessitam que a água subterrânea seja primeiro bombeada para a superfície, recebem o nome de “pump and treat”, muito usado nos Estados Unidos até final de 1994 na área de despoluição de aquíferos. As duas tecnologias mais usadas de “pump and treat” são carvão ativado e “air stripping”.

Cada um dos tratamentos “on site” necessita de um sistema de extração da água subterrânea para levar o contaminante até a superfície. A contaminação na zona saturada está presente em três fases: fase dissolvida, fase adsorvida e fase livre (NAPL) (EPA, 1990). A contaminação na sua fase dissolvida pode ser facilmente removida para a superfície, já as outras duas fases não. Contaminantes adsorvidos não são diretamente afetados pelos poços de bombeamento e somente podem ser removidos depois que eles voltarem para a forma em solução. A remoção da fase de NAPL é dificultada pois a tensão da força interfacial entre as partículas do solo e o NAPL são bastante grandes para inibir sua mobilização (EPA, 1990).

A fase dissolvida da contaminação é facilmente removida através do bombeamento em sedimentos permeáveis, em formações pouco permeáveis, sua remoção se torna muito difícil.

3.3.5.1.1 - Carvão ativado

É um dos sistemas mais usados para remover compostos orgânicos voláteis. Este método consegue remover os contaminantes até que os níveis de concentrações em águas possam atender aos padrões de potabilidade (EPA, 1990).

No tratamento das águas subterrâneas contaminadas, a água a ser tratada passa através de colunas de carvão ativado. A eficiência do sistema depende do tamanho e

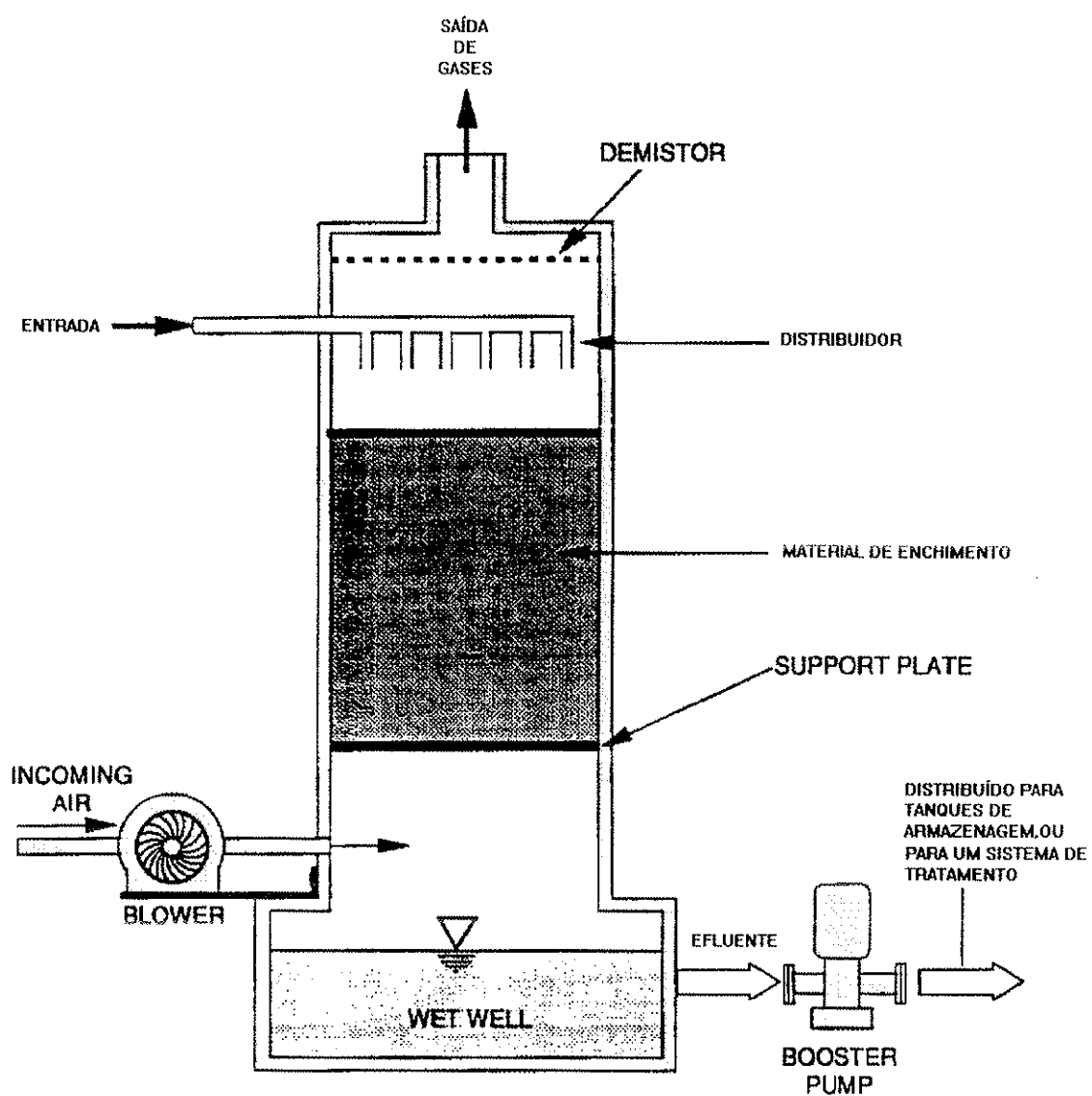


Figura 3.12 - Coluna de aeração (“air stripping”) (EPA, 1990).

estrutura das moléculas presentes na água, solubilidade, polaridade, bem como do pH da solução, do tipo de carvão utilizado e do tempo de contato (NYER, 1985).

O quadro 3.9 mostra as vantagens e limitações da tecnologia de carvão ativado e “pump and treat”.

Quadro 3.9 - Vantagens e limitações da tecnologia de carvão ativado e “pump and treat”

Vantagens	Limitações
habilidade de adsorver uma variedade de compostos orgânicos	custo alto
fácil instalação	não é eficiente no tratamento de águas subterrâneas com altas concentrações de sólidos suspensos, Fe e Mg.

3.3.5.1.2 - Coluna de aeração (“Air stripping”)

É uma tecnologia aplicada para remover compostos orgânicos voláteis da água subterrânea. O contaminante dissolvido entra em contato íntimo com o ar, assim, os compostos voláteis são transferidos da fase dissolvida para a fase de vapor (NYER, 1985).

A aeração pode ser feita de muitas maneiras, dependendo da natureza e duração do projeto de remediação. O método de “air stripping” mais utilizado para remover os hidrocarbonetos voláteis da água subterrânea é o de coluna empacotada. Neste método são utilizadas esferas vazadas de polietileno que são utilizadas para preencher a torre de aeração que funcionará para aumentar a superfície de contato água/ar (NYER, 1985) (figura 3.12).

O quadro 3.10 mostra as vantagens e limitações da coluna de aeração (“Air stripping”).

Quadro 3.10 - Vantagens e limitações da coluna de aeração	
bastante eficiente para remover hidrocarbonetos voláteis da água subterrânea	eficiente apenas para compostos orgânicos voláteis
	altas concentrações de Fe e Mg na água subterrânea prejudicam a eficiência do sistema
	transfere o contaminante da água para o ar (tecnologia de separação)

Um estudo comparativo (MARQUIS & DINEEN, 1994) entre as tecnologias de “pump and treat”, biorremediação e biorremediação associada ao “pump and treat”, foi realizado em uma área contaminada com naftaleno e outros hidrocarbonetos poliaromáticos.

Os diferentes cenários de remediação foram avaliados no local onde existia igualdades de condições químicas e hidrogeológicas. No local, também foi injetado oxigênio dissolvido nas concentrações de 8 ppm e 50 ppm.

Os resultados do estudo de MARQUIS & DINEEN (1994), indicaram que a tecnologia de “pump and treat” foi em geral superior que as outras no aspecto de contenção da migração da pluma de contaminação. A tecnologia de biorremediação aplicada sozinha com injeção de 50 ppm de oxigênio dissolvido foi a mais eficiente na redução do concentração dos contaminantes.

3.3.5.2 - Tratamento “in situ”

3.3.5.2.1 - Biorremediação

As pesquisas relacionadas com a tecnologia “in situ” capazes de remoção ou biodegradação de contaminantes xenobióticos na água subterrânea, estão praticamente concentradas na tecnologia de biorremediação.

Existe uma literatura cada vez mais abundante sugerindo que uma ampla variedade de contaminantes orgânicos podem ser degradados por microorganismos naturais do local contaminado. A biorremediação “in situ”, nos Estados Unidos e Canadá, já é muito usada no tratamento de derivados de petróleo, sendo com seu aprimoramento muitos outros contaminantes também poderão ser biodegradados (DEVLIN & BARKER, 1994).

As bactérias, através da degradação de compostos orgânicos, absorvem a energia armazenada na cadeia C-C. Isto se dá a partir de reações de oxi-redução, onde há a transferência de elétrons do doador (fonte de energia) para o receptor (CHAPELLE, 1992).

Assim, a biodegradação é a transformação biológica de um composto químico orgânico para outra forma. A biorremediação, então, se aproveita deste processo, fazendo com que as bactérias degradem, ou destruam, compostos xenobióticos.

A biorremediação “in situ” é um processo que utiliza os microorganismos naturais ou aclimatados da água subterrânea para biodegradar contaminantes que foram liberados na subsuperfície, e ao mesmo tempo, minimizar riscos para a saúde pública e meio ambiente (EPA, 1990). Alguns fatores tem influencia direta nesta tecnologia, tais como: capacidade assimilativa do aquífero que é dependente da capacidade metabólica dos microorganismos; hidrogeologia do local contaminado; geoquímica do aquífero; e, tipo de contaminante envolvido.

Os principais microrganismos degradadores são geralmente representados pelas bactérias, mas os fungos, também são bastante importantes. As bactérias autóctones (“nativas”), que degradam uma variedade de compostos orgânicos, estão presentes em quase todos os materiais de subsuperfície. A introdução de microrganismos não naturais (alóctones) puderam mostrar resultados insuficientes (LEE & WARD, 1985 e CETESB, 1994) na biodegradação de contaminantes.

A biorremediação “in situ” difere do “air stripping” e do carvão ativado por duas características principais. Na biorremediação “in situ” a água subterrânea contaminada é tratada no próprio local, e o contaminante não é apenas separado da água subterrânea, mas transformados em compostos menos tóxicos, diminuindo os riscos de exposição ao contaminante quando estes são trazidos até a superfície, também diminui ou elimina a necessidade de outros tratamento ou de outras maneiras de disposição do contaminante quando ele é apenas separado da água subterrânea (EPA, 1990).

Para se ter sucesso num programa de biorremediação “in situ,” o local contaminado deve contar com microrganismos capazes de degradar o contaminante. Se já existirem microrganismos autóctones no local, vários processos de otimização do meio físico e químico do aquífero podem ser efetuados para maximizar a atividade microbiana e a taxa de degradação (BAKER et alli, 1993). Isso pode ser feito através da bioestimulação que é um processo de biodegradação que estimula o crescimento dos microrganismos naturais, autóctones ou indígenas da comunidade do local contaminado. Nestes casos são utilizadas técnicas de introdução de substâncias para correção de pH do meio, de nutrientes e de receptores de elétrons para a degradação do contaminante (CASARINI & SPILBORGHS, 1995).

Os microrganismos encontrados na zona saturada do solo tem demonstrado capacidade de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos (BITTON, 1984; WILSON, 1985, 1987, e 1989). A biorremediação de aquíferos contaminados se mostra eficiente quando se encontra pelo menos uma população microbiana da ordem de 10^4 microrganismos por grama de peso seco (WILSON, 1986). O sistema de

biorremediação “in situ” para aquíferos, consiste da combinação de poços de injeção (galerias ou trincheiras) e um ou mais poços de bombeamento (figura 3.13). A água subterrânea é bombeada e tratada pela adição de nutrientes e oxigênio, sendo depois reinjetada. O sistema de tratamento “in situ” pode ser complementado com uma torre de extração de voláteis ou carvão ativado, uma unidade de tratamento biológico, uma unidade de fornecimento de oxigênio (ar ou peróxido de hidrogênio), ou ainda combinado com outros tratamentos (YANIGA & SMITH, 1984; LEE, 1985, e 1987, e EPA, 1991).

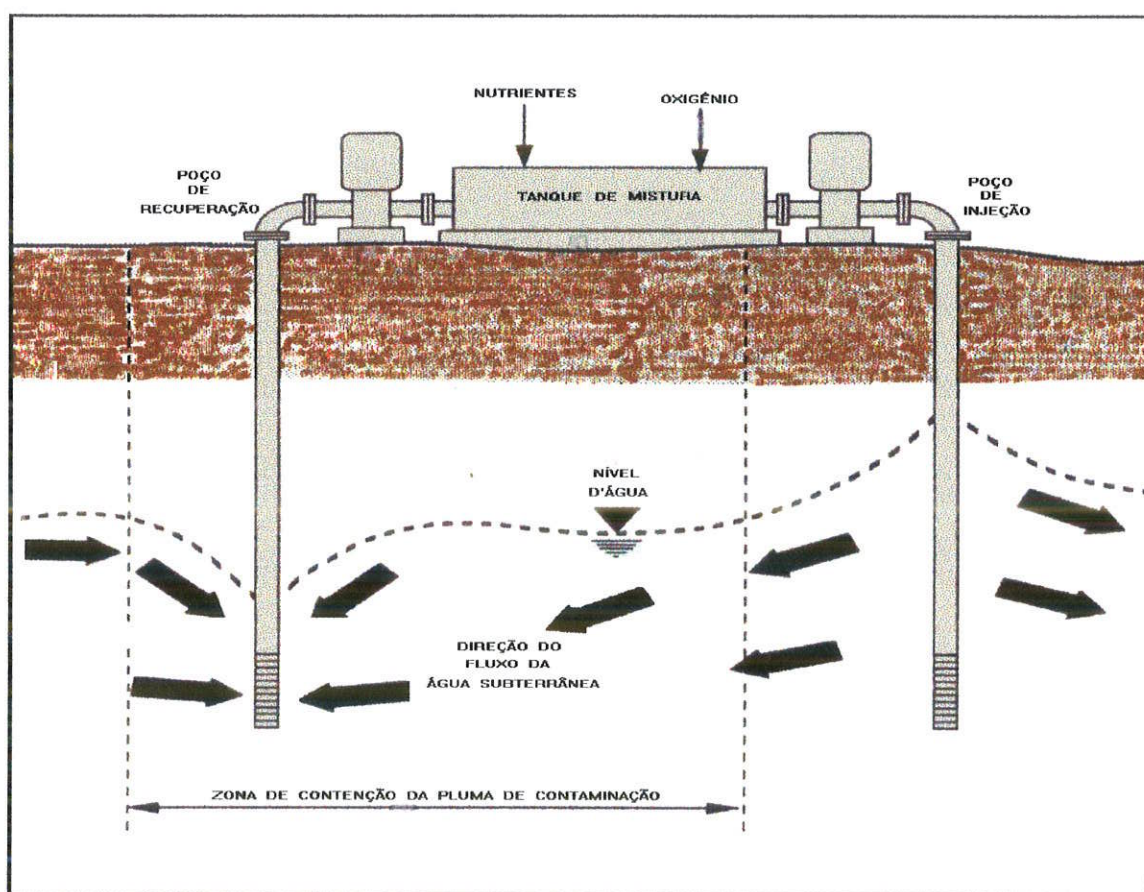


Figura 3.13 - Sistema típico de biorremediação “in situ” (EPA, 1990).

O sistema de biorremediação “in situ” pode ser integrado com outras tecnologias, seqüencialmente ou simultaneamente. Se a fase livre do contaminante estiver presente, pode ser usado um sistema de remoção (“skimmer”) e /ou bombeamento desta, de maneira a reduzir a massa de contaminante, a fim de ser implementada a biorremediação (EPA, 1991).

A combinação de mecanismos podem reduzir significativamente a massa de hidrocarbonetos. Como resultado, o tempo e o custo de fornecimento de nutrientes e oxigênio, através da injeção de água tratada, podem ser substancialmente reduzidos (DEY, 1991).

Segundo WILSON & BROWN (1989), o sistema de biorremediação “in situ” deve ser projetado visando a transferência de massa para dentro e para a fora da área contaminada. Assim, o sistema pode ser passivo onde existe apenas um poço de injeção de nutrientes e oxigênio na pluma de contaminação (figura 3.14) ou dinâmico, onde existem poços de injeção e extração sendo os nutrientes e o oxidante misturados em tanques na superfície (figura 3.15). A vantagem do sistema dinâmico é que se pode criar um gradiente hidráulico para se controlar o fluxo de nutrientes e conter a pluma de contaminação.

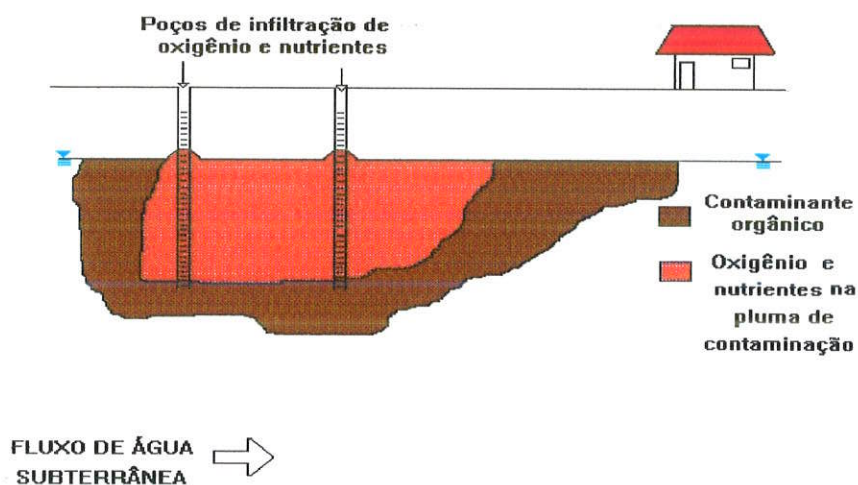


Figura 3.14 - Sistema passivo de biorremediação “in situ”
(WILSON & BROWN, 1989).

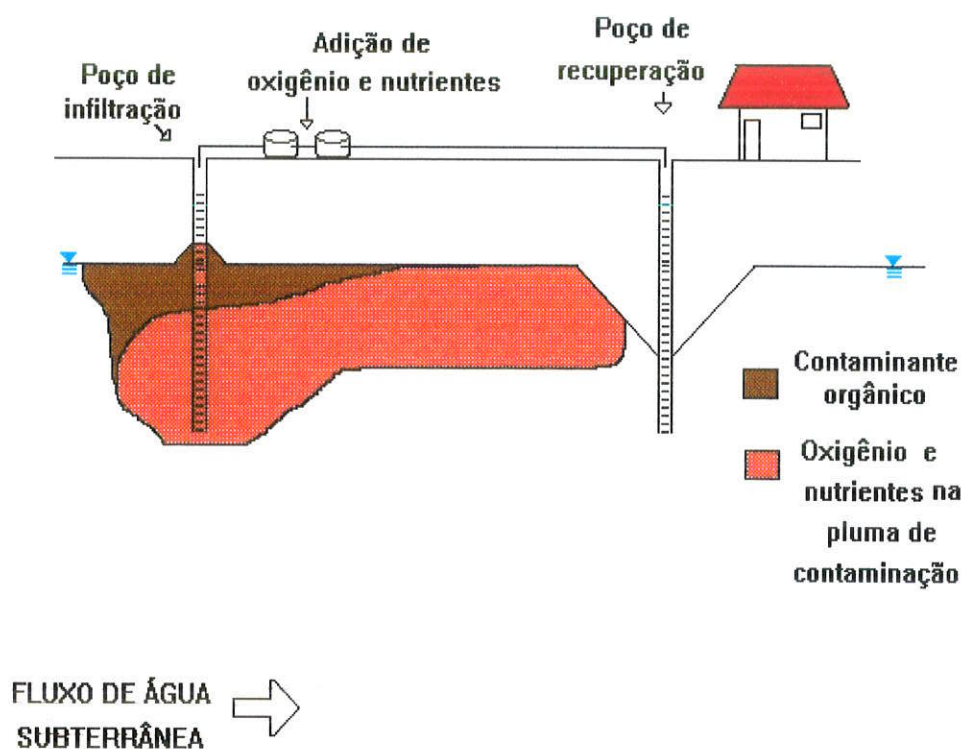


Figura 3.15 - Sistema dinâmico de biorremediação "in situ"
(WILSON & BROWN, 1989).

O projeto de um sistema de biorremediação "in situ" necessita também de ser aplicado na zona não saturada da área contaminada, pois o contaminante retido no solo, com o tempo, vai passando para a água subterrânea, funcionando como fonte de contaminação para a zona saturada (WILSON & BROWN, 1989).

A avaliação do local contaminado deve ser efetuada sobre o aspecto hidrogeoquímico e microbiológico, pois os microrganismos específicos deverão ser estimulados para biodegradar os contaminantes que se encontram dissolvidos e adsorvidos na matriz do solo e do aquífero (WILSON & BROWN, 1989 e CASARINI, 1992).

3.3.5.2.1.1 - Controle de parâmetros

Desde que a atividade microbiana depende das condições do solo a biorremediação pode ser efetuada através da otimização das seguintes propriedades:

Potencial Redox (Eh): A concentração de oxigênio é um dos parâmetros mais importantes dentro dos processos microbiológicos, o qual é usualmente medido através do potencial redox (Eh em mV). O potencial redox do solo é afetado pela profundidade abaixo da superfície e a taxa de difusão de oxigênio, que é determinada pelo tamanho e número de poros preenchidos por ar que é função da textura, pH, teor de água no solo, presença de carbono orgânico e microorganismos (CASARINI, 1992). Os microorganismos aeróbios do solo e aquífero requerem um potencial redox (Eh) em torno de 800 mV para as suas reações, enquanto que os anaeróbios requerem Eh de -240 mV (a 25°C e pH 7) (BITTON & GERBA, 1984).

Receptores de elétrons: Outro fator ambiental que possui grande influencia sobre a taxa de biodegradação é a disponibilidade e/ou concentração de receptor de elétrons. Existe uma grande quantidade de diferentes compostos que podem atuar como receptores de elétrons, incluindo oxigênio (O₂), nitrato (NO₃), óxido de ferro(Fe(OH)₃), sulfato (SO₄⁻) e dióxido de carbono (CO₂) (BITTON & GERBA, 1984). As bactérias aeróbias somente podem usar o oxigênio molecular (O₂) como receptor de elétrons. Já as bactérias anaeróbias, podem usar outros compostos como, NO₃, SO₄, Fe(OH)₃, ou CO₂ (NORRIS, 1992).

Oxigênio: A maior limitação da biodegradação aeróbia na subsuperfície é a baixa solubilidade do oxigênio em água.

A água saturada com ar contém de 6 a 12 ppm de oxigênio dissolvido. Por exemplo, a completa conversão do tolueno (e muitos outros hidrocarbonetos) para CO₂ e H₂O requer aproximadamente 3g de O₂ por grama de hidrocarboneto. Usando-se essa taxa, o O₂ presente na água pode resultar na biodegradação de 2-4 ppm de

hidrocarboneto através processo estritamente aeróbio. Se a concentração de hidrocarboneto for maior que essa, a biodegradação deve ser incompleta ou deve acontecer mais vagarosamente por processo anaeróbio (BROWN et alli, 1984).

O fornecimento de oxigênio para a água subterrânea pode ser efetuado de varias formas. O uso de difusores de ar comprimido é limitado, pois esse método não fornece oxigênio acima de 8-10 ppm. Esses valores podem ser elevados para 40-50 ppm se for utilizado oxigênio puro, porém além de ser antieconômico, nessas concentrações o oxigênio pode ser perdido da solução antes de ser utilizado pelos microorganismos (BROWN et alli, 1984).

Água oxigenada: Água oxigenada, que se decompõe em água e oxigênio pode fornecer excelentes concentrações de oxigênio, entretanto teores de água oxigenada de 200 ppm pode ser tóxico para os microorganismos e teores de 100 ppm, pode formar pequenas bolhas em torno do poço de injeção que reduz a porosidade do solo para a água, bloqueando o poço (BROWN, 1984)

Microorganismos presentes nas águas subterrâneas inoculadas em colunas de areia podem tolerar 0,05% de água oxigenada (sendo utilizada como principal fonte de oxigênio para a biodegradação), mas níveis mais altos se tornam tóxicos (BROWN et alli, 1984; WILSON & WARD, 1987, e, LEE et alli, 1987).

Ozônio: O ozônio também pode ser utilizado como fonte de oxigênio, porém apresenta as mesmas limitações que a água oxigenada, sendo tóxico e formando bolhas.

Nitrato: O uso de nitrato como receptor de elétrons tem tido bons resultados (KUHN et alli, 1985; HUTCHINS, 1991a e 1991b; HUTCHINS et alli, 1991a e 1991b, HUTCHINS et alli, 1992) Embora o nitrato seja bastante solúvel e não tóxico para os microorganismos, sua utilização deve ser criteriosa, por se tratar de um contaminante para a água subterrânea em concentrações acima de 10 ppm (CASARINI, 1992).

HUTCHINS (1991a), num estudo de otimização da degradação do BTEX sob condições de denitrificação, efetuou testes em laboratório com amostras vindas de um aquífero da cidade de Traverse, em Michigan. Neste estudo foram criados microcosmos onde foram adicionadas diferentes concentrações de nitrato e nutrientes à substratos com um ou mais hidrocarboneto. Os resultados mostraram que tolueno, etilbenzeno, m-xileno, e p-xileno foram degradados até concentrações abaixo de 5 $\mu\text{g/L}$ quando presentes como única fonte de substrato. O isômero o-xileno foi recalcitrante quando presente como única fonte de substrato, mas foi degradado vagarosamente na presença de outros hidrocarbonetos. O benzeno não foi degradado dentro de 1 ano, mesmo quando em combinação com tolueno, fenol ou catecol. Esse estudo mostrou que a biodegradação de BTEX mediada por nitrato pode ocorrer sob uma variedade de condições ambientais com taxas relativamente independentes das concentrações de nutrientes. Entretanto os dados mostraram que o benzeno é recalcitrante sob condição estritamente anaeróbia.

Uma avaliação da biorremediação usando oxigênio, nitrato ou óxido nitroso como receptor de elétrons (HUTCHINS, 1991b), foi efetuada em microcosmos preparados com material de aquífero contaminado com hidrocarbonetos monoaromáticos. Os resultados mostraram que benzeno e alquibenzeno foram degradados dentro de 7 dias sob condições aeróbias, enquanto que somente o alquibenzeno foi também degradado na presença de nitrato e óxido nitroso.

HUTCHINS et alli (1991a), usou nitrato para a biorremediação de um aquífero contaminado com combustível de aviação. Água subterrânea juntamente com nitrato e nutrientes minerais ficaram recirculando pela área contaminada de 10m² por 165 dias. Os resultados mostraram que as concentrações de tolueno, etilbenzeno, e isômeros de xileno ficaram abaixo de 5 $\mu\text{g/L}$ nos poços de monitoramento dentro da área estudada. Também nesse caso, o benzeno mostrou ser recalcitrante.

Em outro estudo usando nitrato para a biorremediação de um aquífero contaminado com combustível de aviação HUTCHINS et alli (1991b), instalou uma galeria de infiltração por onde recirculou 3 milhões de galões de água subterrânea por semana com o intuito de levantar o nível d'água. Nos primeiros 40 de tratamento

oxigênio e nitrogênio foram recirculados juntos com a água subterrânea. Os resultados dessa primeira etapa de trabalho mostrou que concentrações de benzeno nos poços de monitoramento foram reduzidos de 760 $\mu\text{g/L}$ para menor que 1 $\mu\text{g/L}$. E as concentrações de tolueno etilbenzeno e m-p-o- xileno foram reduzidos de 4.500 $\mu\text{g/L}$ para 17 $\mu\text{g/L}$, 870 $\mu\text{g/L}$ para 44 $\mu\text{g/L}$, 2600 $\mu\text{g/L}$ para 490 $\mu\text{g/L}$ e 1400 $\mu\text{g/L}$ para 260 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Em uma segunda etapa do trabalho, foi adicionada à água subterrânea 10 mg/L de nitrato-nitrogênio mais nutrientes que também foram recirculados por mais 76 dias. A concentração final observada na água subterrânea foi de menor 1 $\mu\text{g/L}$ para benzeno e tolueno, 6 $\mu\text{g/L}$ para etilbenzeno, e 20 - 40 $\mu\text{g/L}$ para os isômeros de xileno. Ressaltando que o benzeno foi praticamente todo degradado na primeira etapa do estudo, sendo portanto, independente da adição de nitrato.

HUTCHINS et alli (1992), também estudou em laboratório, a biodegradação de BTEX em colunas sob condições microaerófilas e de denitrificação. As colunas foram preenchidas com material de um aquífero da cidade de Traverse em Michigam. Foram estudadas três colunas, a primeira sob condição microaerófila, a segunda sob condição microaerófila mais nitrato, e a terceira somente com nitrato. Os resultados mostraram que os alquibenzenos podem ser degradados sob condição de denitrificação, sempre que o ambiente for microaerófilo. O benzeno pode ser degradado sob condição microaerófila, mas se mostrou recalcitrante no tratamento apenas com nitrato. Não foi apresentado nenhum efeito adverso com a adição de nitrato em ambientes microaerófilos, indicando que a mistura oxigênio/ nitrato pode ser usada para a biorremediação de aquíferos contaminados com BTEX. Os resultados mostraram que o nitrato foi necessário para uma boa remoção de TEX embora alguma remoção ocorra sem adição de nitrato.

Nutrientes: Os nutrientes básicos exigidos para o desenvolvimento microbiano são nitrogênio, fósforo, enxofre e baixo nível de diversos metais (Fe, Mn, etc), podendo variar, dependendo do poluente, por isso devem ser definidos em laboratório. De qualquer forma, a dissolução da rocha matriz geralmente libera alguns minerais, e portanto, é improvável que estes estejam completamente ausentes (McNABB & DUMLAP, 1975).

As formas de fósforo mais utilizadas para recuperação de aquíferos são os sais de ortofosfato e polifosfato. Em relação ao nitrogênio, as formas mais utilizadas são os sais de amônio (cloreto de amônio) pois essa forma é a mais utilizada no metabolismo microbiano (CASARINI, 1992).

O transporte de nutrientes bem como de outras substâncias que deverão ser levadas até um aquífero contaminado, freqüentemente tem sido o fator limitante para o processo de biorremediação (THOMAS & WARD, 1989). Normalmente essas soluções são introduzidas no aquífero por meio de técnicas convencionais de injeção (WARD et alli, 1988). Entretanto, a hidrogeologia do aquífero geralmente dificulta esse transporte fazendo com que ele não ocorra de maneira uniforme (MERCER & COHEN, 1990).

DEVLIN & BARKER (1994), descreveram em seu estudo em sistema semi-passivo para introduzir soluções para dentro do aquífero de maneira que as soluções injetadas consigam se misturar e se espalhar completamente pela água subterrânea do aquífero.

Microrganismos: Recentes estudos mostraram que existe uma diversa população microbiana na subsuperfície. Os organismos presentes são predominantemente bactérias, mas alguns fungos e protozoários também foram encontrados (GHIORSE & WILSON, 1988).

As bactérias na zona saturada variam com as características específicas geoquímicas e hidrogeológicas do aquífero, sendo que de maneira geral, embora existam bactérias anaeróbias, as que predominam são as bactérias aeróbias oligotróficas (CHAPELLE, 1992).

Os principais mecanismos de biotransformação de contaminantes orgânicos em água subterrânea são efetuados nos biofilmes que são bactérias e polímeros extracelulares aderidos a subsuperfície obtendo energia e nutrientes do fluxo da água subterrânea (BITTON & GERBA, 1994).

3.3.5.2.2 “Bioaugmentação” : aplicação de produto biotecnológico.

Em locais, onde após a contagem das bactérias heterotróficas totais e fungos, foi identificada uma insuficiência de microrganismos indígenas (autóctones) para a biodegradação do resíduo perigoso em questão, mesmo após a tentativa de bioestimulação, a introdução de microrganismos não indígenas (alóctones) poderá ser considerada.

A “bioaugmentação”, é um processo de biorremediação que utiliza microrganismos não indígenas (alóctones) muitas vezes encontrados em produtos biotecnológicos comercializados, ocorre quando um local contaminado não possui ou possui em quantidades insuficientes os requisitos necessários para que o processo de degradação ocorra, assim, esse processo tem como objetivo acelerar ou estimular a reação de biorremediação através da intensificação do crescimento microbiano tanto quanto também pela otimização do ambiente em questão.

A “Bioaugmentação” quando bem utilizada, pode acelerar a completa biodegradação do contaminante, devendo entretanto ser considerado os seguintes aspectos:

- Caracterização do local contaminado e do contaminante em questão para a adequação da melhor tecnologia de remediação.
- Avaliação do produto e liberação para o uso pelo órgão competente de controle ambiental. O produto biotecnológico, antes de sua utilização deve ser identificado, caracterizado e testado em sua toxicidade e ecotoxicidade, bem como comprovada a sua eficiência e inocuidade ao ambiente. No Estado de São Paulo, a CETESB homologou Norma Técnica específica para esta avaliação (CETESB, 1994) e a nível federal foi publicada uma legislação específica (Lei Federal, 1995) constituindo a CTNBIO (Comissão Técnica Nacional de Biossegurança), bem como definido os critérios para utilização no ambiente, de microrganismos geneticamente modificados; Os microrganismos aplicados devem ser avaliados caso a caso, sendo

específicos para promover a biodegradação total do contaminante 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.

Em estudo efetuado pelo ORD-EPA, foi demonstrado a habilidade de microrganismos não indígenas para a biorremediação de água subterrânea contaminada com creosoto e pentaclorofenol. Em Pensacola, Florida, em um “Superfund Site,” onde foram utilizados produtos biotecnológicos em reatores biológicos com o objetivo de efetuar o tratamento de água subterrânea bombeada para a superfície. Neste caso, a “bioaugmentação” demonstrou maior eficiência do que os microrganismos indígenas, com 99% de remoção de creosoto e 87% de remoção de pentaclorofenol (EPA, 1993).

LEAVITT & BROWN (1994), fizeram um estudo comparativo entre a bioestimulação e a “bioaugmentação” em três casos de biorremediação. O primeiro estudo enfocou o uso de bioreatores para tratar óleo cru. Em um bioreator utilizou-se microrganismos indígenas, em outro, “bioaugmentação” com culturas bacterianas degradadoras de petróleo. O segundo estudo, testou o tratamento de acetona e *bis*-2-cloroetileno em águas ressudarias com elevada concentração de sólidos dissolvidos aplicando -se cultura comercial e comparando-o com o tratamento em lodo ativado. O terceiro estudo, demonstrou o tratamento do solo contaminado com óleo cru utilizando -se organismos indígenas e outro, com a adição de cultura comercial com mistura de nutrientes recomendada.

Nos três estudos realizados por LEAVITT & BROWN (1994), os autores concluíram que para algumas aplicações da tecnologia de biorremediações, a bioestimulação de microrganismos indígenas é a melhor escolha considerando custo e performance.

A utilização “in situ”, de produto biotecnológico que contém microrganismos alóctones, em ecossistemas naturais, como água superficial, água subterrânea e solo, ainda não está devidamente avaliada, sendo que os resultados obtidos até o momento, demonstram uma relação custo/ benefício/ risco, desfavorável. Isso provavelmente ocorre em consequência da dificuldade de sobrevivência das culturas microbianas selecionadas quando em competição com a comunidade microbiana indígena que já está aclimatada ao contaminante do local. A utilização de produtos biotecnológicos não deve ser interpretada como a solução de todos os problemas de poluição, sendo que os processos convencionais, como os já estabelecidos, devem ser os mais utilizados quando o contaminante é degradável e não tóxico. Esta biotecnologia, está sendo desenvolvida com vistas aos contaminantes recalcitrantes e complexos, como organoclorados e pesticidas ou casos específicos onde um resultado mais rápido é necessário.

3.4. - Biorremediação de gasolina

A constituição da gasolina é muito complexa e muito variável, sendo que os parâmetros frequentemente analisados durante uma contaminação são teor de hidrocarbonetos total (TPH- “total petroleum hydrocarbon”) e BTX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno) (EPA, 1992).

A gasolina se caracteriza como uma mistura de hidrocarbonetos sendo composto de alcanos alifáticos (parafina), cicloalcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos de um anel (BTEX) e pequenas concentrações de naftaleno. Embora compostos aromáticos compreendam somente a menor porção (2-8% do peso) da gasolina, esses compostos são conhecidos por formarem a porção mais solúvel em água. A solubilidade do benzeno em solução aquosa é aproximadamente 1700 mg/L, do tolueno é 500 mg/L e os vários isômeros de xileno possuem uma solubilidade de aproximadamente 135 mg/L. Desta forma, a relativa solubilidade dos aromáticos os leva a provocar um grande impacto sobre a qualidade da água subterrânea (CHAPELLE, 1992). Os hidrocarbonetos aromáticos, em particular o benzeno,

também é conhecido por ser um potente agente carcinogênico, sendo assim, de acordo com a portaria 36 do Ministério da Saúde, o padrão de qualidade para o benzeno em águas é de 10 $\mu\text{g/L}$. Em um dos locais que já foi monitorado, foram encontradas concentrações de benzeno de até 1100 $\mu\text{g/L}$ (OLIVEIRA, 1991). Desta forma, esse tipo de vazamento constitui um risco potencial para a qualidade das águas subterrâneas.

A densidade da gasolina é de 0,9 gm/cm^3 e a da água é 1,0 gm/cm^3 . A água é uma molécula altamente polar, e muitos hidrocarbonetos de petróleo, inclusive a gasolina, são moléculas apolares. Essas diferenças servem para separar a água da gasolina nos aquíferos. As diferenças de densidade assegura que a gasolina não entre significativamente abaixo do nível d'água, e a diferença de polaridade reduz muito a solubilidade da gasolina na água. Essas propriedades físicas e químicas determinam o movimento e separação dos hidrocarbonetos no ambiente de subsuperfície (CHAPELLE, 1992).

3.4.1 - Origem dos vazamentos

Tanques de armazenamento de combustíveis, subterrâneos ou não, estão sujeitos a corrosão que frequentemente levam a vazamentos. Transportes de combustíveis por navios, caminhões ou ductos também regularmente levam a acidentes ambientais, assim como, pessoas que manipulam inadequadamente válvulas, registros e etc, podem também provocar algum tipo de vazamento.

De todas as causas citadas de liberação de combustível no solo e água subterrânea, a de maior impacto é aquela relacionada com tanques de armazenamento subterrâneo (TAS) (DOW, 1984).

PEASON & OUDIJK (1993) citam as principais causas de vazamentos relacionados com TAS.

- TAS são freqüentemente instalados sem nenhum cuidado podendo provocar algum tipo de dano nas paredes do tanque.
- Os TAS normalmente não sofrem nenhum tipo de manutenção permitindo assim, que a corrosão se instale e comprometa a integridade do material do tanque. TAS que ficam em contato direto com o solo também irão corroer mais rapidamente por causa da umidade e precipitação.
- Quando os tanques ficam vazios ou parcialmente vazios durante os meses de verão, o lado de dentro do tanque pode corroer mais rapidamente.
- TAS são freqüentemente instalados sem a proteção catódica, e detectores de vazamentos.
- Os tanques são normalmente construídos de parede simples, sem cobertura de aço.
- Quando TAS são instalados em solos pedregosos e forem cobertos com enchimentos reiterados ou com entulhos de construção, irão permitir rachaduras por pedras que corroem e se expandem dentro de poucos anos.
- TAS que são instalados na altura ou abaixo do água subterrânea sobem e descem junto com o nível da água, essas oscilações podem provocar o desgaste da superfície do tanque ou comprometer as suas conexões. Água subterrânea com pH baixo também pode acelerar a corrosão do tanque.

3.4.2 - Contaminação de aquíferos e habitat microbiano

Um vazamento de gasolina cria diferentes habitats para a população microbiana de subsuperfície. Do ponto de vista microbiano, o sedimento saturado com contaminante se mostra como sendo o ambiente mais estressante, pois além de não existir água suficiente, nutrientes e receptores de elétrons também ficam restritos a esse local. Ainda como agravante, vários componentes da gasolina são tóxicos aos microrganismos. Assim, o metabolismo e o crescimento dos microrganismos ficam limitados na fase livre da contaminação. Já na fase adsorvida, a presença de ar permite que o oxigênio se difunda no sistema com conseqüente potencial de metabolismo aeróbio. A presença de componentes voláteis do contaminante são rapidamente oxidados por muitos tipos de bactérias. Deste modo, a zona não saturada exibe uma considerável atividade microbiana. A fase dissolvida da contaminação também pode ser

bem favorável ao crescimento microbiano, a água é abundante, receptores de elétrons podem estar presentes e o efeito tóxico dos componentes da gasolina estão dissolvidos (CHAPELLE, 1992).

3.4.3 - Biorremediação aeróbia dos compostos BTX

3.4.3.1 - Implementação da tecnologia de biorremediação

Demonstrar a biorremediação em condições de campo, e separar efeitos bióticos dos abióticos é uma das mais difíceis tarefas (CHAPELLE, 1992).

SUFLITA (1989), listou alguns passos que são comuns a maioria dos projetos para a instalação de um sistema de biorremediação.

- Uma precisa delimitação da zona contaminada é de fundamental importância para o sucesso do sistema. Tal delimitação pode ser acompanhada por instalações de poços de monitoramento, ou outras técnicas. Na maioria das vezes uma combinação de técnicas é necessária para delimitar a zona de contaminação com suficiente confiança.
- Informações do sistema físico e hidrogeológico, incluindo nível d' água, propriedades do aquífero, presença ou ausência de camadas confinantes, e limites hidrogeológicos devem ser usados para prognosticar a resposta do sistema ao estresse de bombeamento. As taxas de bombeamento e de recarga são específicas na ordem de maximizar a eficiência da liberação dos nutrientes que forem injetados.
- Depois do projeto e construção, o sistema deve começar a ser operado, primeiro sem a adição de nutrientes de maneira a se verificar o comportamento hidráulico do sistema.
- Depois de começado a adição do nutrientes, um minucioso monitoramento da pluma de contaminação deve ser feito em função do tempo. Essa etapa é muito importante para uma adequada avaliação do sistema.
- Pelas etapas apresentadas acima está claro que o fator mais importante para o sucesso do projeto e operação de um sistema de biorremediação está na qualidade

da caracterização hidrológica do sistema., sem essas informações seu adequado monitoramento se torna impossível.

Muitos trabalhos “in situ” de biorremediação aeróbia de hidrocarbonetos tem tido resultados bastante positivos. Um dos primeiros trabalhos nessa área foi o estudo realizado por ATLAS & BARTHA (1972), sobre a biodegradação do petróleo em água do mar, os resultados do trabalho mostraram que a biodegradação foi mais intensa (70%) com a adição combinada de nitrogênio e fósforo.

Em outro estudo (BARKER et alli, 1987), um aquífero arenoso raso, foi contaminado com 7,6 mg/L de BTX que foi introduzido abaixo do nível d'água. Foi observado que os componentes BTX migraram ligeiramente mais devagar que a água subterrânea devido a retardação promovida pela adsorção dos contaminantes. Toda a massa de BTX injetada foi biodegradada em 434 dias, sendo que o benzeno foi o único composto que persistiu por mais de 270 dias. BARKER et alli (1987), apontou que o sucesso do trabalho se deu principalmente pela disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio.

CHIANG et alli(1989), em um estudo de biodegradação aeróbia de BTX em um aquífero arenoso raso, também reforçou a idéia de que a quantidade BTX na água subterrânea está diretamente relacionada com a disponibilidade de oxigênio dissolvido, ele observou que quando a concentração de oxigênio dissolvido era maior que 0,9 ppm a concentração de BTX estava ausente.

KARLSON & FRANKENBERGER (1989), adicionaram em seu trabalho, nitrogênio, oxigênio e ainda bactérias adaptadas obtidas em laboratório através de meio enriquecido seletivamente. para avaliar a degradação microbiana do benzeno e tolueno. Em comparação ao controle, o tratamento usado aumentou a taxa de biodegradação do benzeno em 4,5 vezes e do tolueno em 2,4 vezes. Assim, mais de 95% do benzeno e 100% de tolueno foram removidos da água subterrânea num período de 73,5 horas.

Em um estudo comparativo (SONG et alli, 1990) sobre o potencial de biorremediação, foi avaliado através de um experimento controle e outro de biorremediação, em areia, terra vegetal e argila contaminados com concentrações variadas de gasolina, combustível de aviação e óleo diesel. Todos os experimentos tiveram suas temperaturas variando em 17, 27 e 37°C. Os resultados desse estudo mostraram que para todos os casos a redução de hidrocarbonetos foi máxima no tratamento com biorremediação a uma temperatura de 27°C.

KAO & BORDEN (1994), realizou um experimento visando a estimulação da biodegradação aeróbia de um aquífero contaminado com gasolina através de barreiras fornecedoras de oxigênio. Esse sistema mostrou ser menos caro na sua construção e manutenção do que o tratamento de “pump and treat” ou outras técnicas biológicas normalmente usadas.

O sistema de barreira permeável inclui uma linha de poços de PVC perfurados e instalados no local de baixo gradiente do vazamento de hidrocarboneto e perpendicular a direção do fluxo de água subterrânea. Cada poço teve uma coluna de liberação química de oxigênio (LQO) instalada que atua como uma fonte de difusão do oxigênio. Três LQO foram estudados: peróxido de cálcio, peróxido de uréia e peróxido de magnésio. Os resultados obtidos da biodegradação do BTX utilizando-se peróxido de magnésio como LQO chegou a 80% de redução do composto.

STARR & CHERREY (1994), apresentaram em seu trabalho o sistema “funnel and gate” para tratamentos “in situ” de plumas de contaminação. Esse sistema consiste num corte vertical atravessando a zona não saturada e saturada. O corte geralmente é preenchido com material de alta permeabilidade criando assim um região de alta condutividade hidráulica por onde o fluxo da água subterrânea contaminada irá passar preferencialmente. Nesta região também podem ser instalados sistemas de remoção de contaminantes por processos abiótico ou biológicos como a injeção de ar ou receptor de elétrons.

Em estudo de campo (LEARY, 1995), realizado numa área superficial de 25m² e com 3,0 - 3,5 cm de zona não saturada formada por um sedimento arenoso, foi

avaliado a biorremediação de BTX. Por um período de 216 horas foi aplicado através da técnica de irrigação por gotejamento água contendo BTX numa concentração que variava entre 8-11 mg/L. Nitrogênio foi adicionado ao solo no final do tratamento. LEARY (1995), observou que a biorremediação foi o principal mecanismo de remoção do BTX. Segundo o pesquisador, menos de 6 % da massa de BTX injetada foi perdida por volatilização do solo; antes da adição de nitrogênio, o benzeno não foi reduzido com tanta eficiência pela biodegração, e depois de sua adição (800g) a concentração de benzeno na água subterrânea era menor que 5 $\mu\text{g/L}$.

3.4.4 - Caracterização do local para a implementação da técnica de biorremediação

Dois importantes aspectos de caracterização do local devem ter uma atenção especial. A solubilidade de hidrocarbonetos de petróleo é baixa e assim o predomínio da massa de hidrocarboneto esta associada com os sedimentos e não com a fase dissolvida, deste modo, quantidades do contaminante associado com o sedimento do aquífero é mais importante que a concentração na água subterrânea(EPA, 1992).

O segundo aspecto importante é a hidrogeologia local porque a taxa de hidrocarbonetos de petróleo na zona saturada é quase sempre controlada pela taxa de distribuição de nutrientes e pela fonte de oxigênio(EPA, 1992).

3.4.4.1 - Requisitos para a caracterização dos locais

Para o projeto e implementação do plano de biorremediação “in situ”, o local deve ser caracterizado do ponto de vista físico, químico e biológico. Muitas dessas características são genéricas para todos os processos de biorremediação (EPA, 1992).

A) Características físicas

- distribuição espacial da contaminação, especialmente a distribuição da fase não aquosa (fase livre), a origem do resíduo, e a geometria da pluma;
- hidrogeologia, direção e velocidade do fluxo da água subterrânea, heterogeneidades e zonas impermeáveis do sedimento;
- temperatura.

B) Características químicas

- composição da contaminação, incluindo contaminantes que não sejam hidrocarbonetos, mas podem interferir no processo;
- qualidade da água subterrânea, especialmente o potencial redox, receptores de elétrons, pH e produtos de degradação;
- propriedades de adsorção dos sólidos do sedimento.

C) Características biológicas

- presença de microorganismos viáveis, especialmente degradadores de hidrocarbonetos, em zonas contaminadas e não contaminadas;
- potencial de biodegradação e taxas de degradação

3.4.4.2 - Condições favoráveis a implementação da tecnologia (EPA, 1992)

- **Solubilidade:** Os hidrocarbonetos mais solúveis são facilmente biodegradados e podem ser coletados a partir de poços de bombeamento para o sistema de tratamento. Hidrocarbonetos de petróleo não são suficientemente solúveis para serem tratados por "pump and treat" somente.
- **Volatilidade:** A volatilidade não afeta a biodegradação, entretanto, a volatilidade do contaminante pode determinar se ele pode ser tratado por "sparging" da água subterrânea combinado com outro tratamento na zona não saturada.

- **Viscosidade:** Hidrocarbonetos com viscosidade muito alta não são facilmente biodegradados porque eles são difíceis de se estabelecer um contato entre contaminante, bactéria, nutrientes, e um receptor de elétrons.
- **Toxicidade:** Os contaminantes podem ser tóxicos ou inibidores das comunidades microbianas. Frequentemente, as bactérias tem se adaptado a presença desses compostos, isto pode ser determinado pela quantificação em material de subsuperfície ou amostras de água subterrânea. Podem ser realizados testes de contagem e tratabilidade para determinar o efeito sobre a taxa e extensão da biodegradação.
- **Permeabilidade do solo e materiais de subsuperfície:** maior a permeabilidade, mais fácil será a distribuição dos nutrientes e do receptor de elétrons no solo contaminado e água subterrânea. É claro que estas condições, também tendem a ampliar a extensão da contaminação.
- **Tipo de solo:** Como a permeabilidade, o tipo de solo afeta o grau de adsorção de contaminantes e nutrientes. Areia e cascalho são os tipos de solos mais favoráveis para o transporte de nutrientes; argilas são os menos favoráveis.
- **Profundidade do nível d'água:** A profundidade da água deve ser considerada não tanto como um fator favorável ou desfavorável, mas como sendo uma característica a ser aproveitada no projeto do sistema de recuperação. Pois se maior for a profundidade da água, maior será o potencial da taxa de injeção. Profundidades significantes da água subterrânea aumentam os custos de instalação do sistema, mas também aumentam os custos de outras alternativas.
- **Concentrações de minerais:** Cálcio, magnésio e ferro podem causar precipitação de nutrientes e tamponamento nas linhas de fluxo d'água. Isto pode ser minimizado usando tripolifosfato, que capturam estes minerais, evitando tal problema. Entretanto, tripolifosfato poderá formar precipitado com estes minerais em quantidades iguais ou maiores que 1:1 de razão molar.

- **Potencial de oxidação - redução:** O ferro também pode ser um problema devido a biooxidação dos hidrocarbonetos de petróleo que podem consumir aproximadamente todo o oxigênio disponível na água subterrânea. Como resultado destas condições de redução, o íon férrico pode servir como um receptor de elétrons para a degradação anaeróbia de alguns hidrocarbonetos. Neste processo o íon férrico é reduzido a íon ferroso, que é mais solúvel. Quando a água subterrânea oxigenada é introduzida dentro da formação há produção de Fe^{3+} , que se precipita, podendo reduzir a permeabilidade do aquífero.
- **pH:** A biorremediação é favorecida para valores próximos da neutralidade (6 a 8), entretanto, nos aquíferos onde o pH natural está fora deste intervalo, a biodegradação pode atuar sem obstáculo. Onde o pH tem sido alterado pela ação do homem, a biodegradabilidade é, comumente, prejudicada.

3.4.4.3 - Características não favoráveis à implantação da tecnologia (EPA, 1992)

A) Natureza química e física do contaminante

- DNAPL's podem atuar como fonte de contaminação durante um longo período, podendo ser tóxico aos microorganismos;
- resíduos misturados podem inibir a adaptação de organismos indígenas;
- presença de metais tóxicos;
- características da qualidade da água como pH e sólidos totais dissolvidos incompatíveis com a fisiologia bacteriana.

B) Hidrogeologia local e características da fonte

- heterogeneidade do aquífero e lentes argilosas podem criar pacotes contaminados inacessíveis ao tratamento;
- desconhecimento dos limites da fonte;
- dissolução de minerais pode levar a problemas secundários de qualidade da água.

C) Questões de eficiência

- eficiência não comprovada da tecnologia;
- podem-se formar produtos e sub-produtos potencialmente perigosos.

3.5 - “ Air sparging”

Durante a implementação nos EUA do projeto “Superfund” foram desenvolvidas várias técnicas de biorremediação da zona saturada, onde foram testadas e avaliadas a injeção de diferentes fontes de receptores de elétrons. Atualmente considera-se que a biorremediação é uma tecnologia economicamente viável para biodegradar uma ampla variedade de contaminantes tanto na zona não saturada como na zona saturada sendo que o sucesso do projeto depende do fornecimento adequado de ar como receptor de elétrons, já que quando é utilizado outro tipo de receptor, o custo do projeto pode ficar muito elevado.

O tradicional “pump and treat” usado no tratamento da zona saturada contaminada com gasolina tem demonstrado ser uma tecnologia cara e não muito prática devido à baixa solubilidade destes compostos em água (menos de 5%). As moléculas de hidrocarboneto ficam adsorvidas no sedimento do aquífero, dificultando sua remoção (NORRIS, 1992), e o bombeamento de grandes massas de água subterrânea contaminada para a superfície para posterior tratamento, encarece muito a tecnologia.

A técnica de extração de compostos orgânicos voláteis do solo também tem sido amplamente utilizada na zona saturada, esse tratamento é extremamente limitado, pois o rebaixamento artificial do nível d’água só podia ser feito através de uma complexa operação de drenagem no local, é uma operação complicada, tornando o seu custo muitas vezes inviável (MARLEY et alli, 1992).

Assim, em consequência da crescente problemática de contaminação da água subterrânea por hidrocarbonetos de petróleo, várias outras tecnologias tem sido exploradas visando uma maior eficiência associada a um menor custo. A tecnologia que vem sendo utilizada ultimamente é o sistema de “air sparging”.

“Air sparging” é uma técnica relativamente nova no tratamento de zonas saturadas contaminadas por compostos orgânicos. Consiste na injeção de ar sob pressão abaixo do nível d’água do aquífero. O ar injetado promove um deslocamento da água na matriz do solo, produzindo assim, um ar transiente nos poros (figura 3.16).

A pressão mínima necessária para deslocar a água neste sistema é aquela capaz de fazer com que o fluxo de ar vença a resistência da matriz do solo. Essa resistência ao fluxo é função da altura da coluna de água que necessita ser deslocada e a restrição do fluxo (permeabilidade ar/água) a matriz do solo (NORRIS, 1992). A pressão de injeção de ar necessária para atingir o meio saturado pode variar de poucos centímetros para cascalhos e areias grossas a muitos metros em solos argilosos de baixa permeabilidade (JOHNSON et alli, 1993).

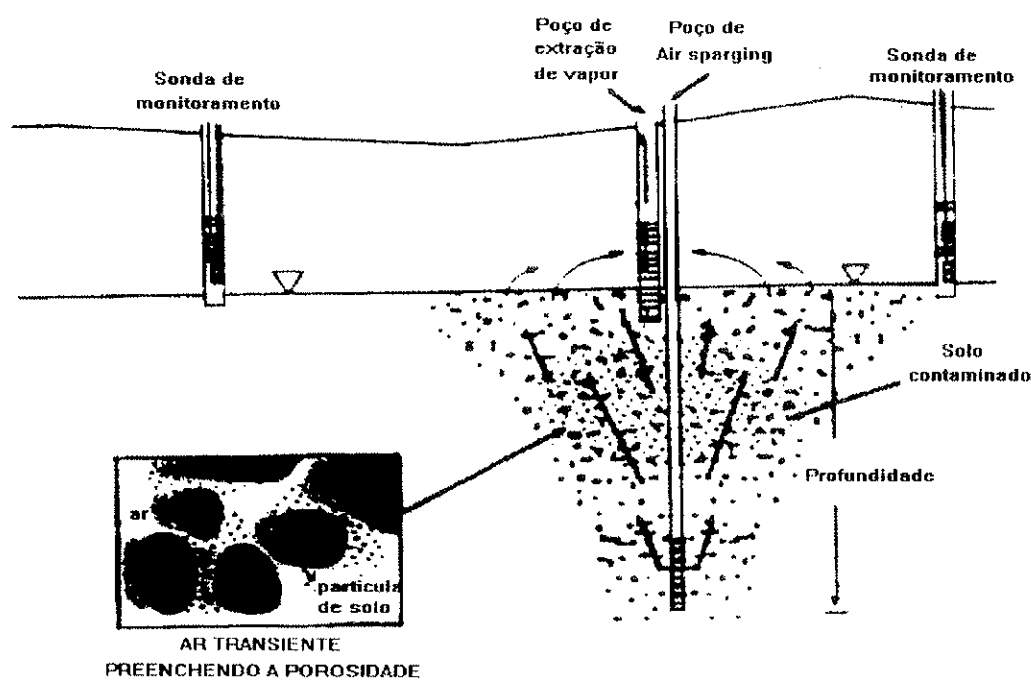


Figura 3.16 - Sistema “air sparging” (NORRIS, 1992).

Através do deslocamento da água na matriz do solo e da sua porosidade ficar preenchida com um ar transiente, a tecnologia de “air sparging” proporciona dois benefícios principais: 1) promove um aumento da oxigenação da água subterrânea que conseqüentemente estimula o processo de biodegradação, e, 2) aumenta a remoção física dos compostos orgânicos voláteis (BROWN et alli, 1994; HINCHEE, 1994; JOHNSON, 1994).

A tecnologia de “air sparging” é chamada por alguns autores de “in situ air sparging” ou IAS (JOHNSON et alli, 1993; HINCHEE, 1994; JOHNSON, 1994), e é assim que ela será referida neste trabalho.

IAS pode tratar compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos de petróleo que contaminam a água subterrânea através da remoção direta dos compostos voláteis e do processo de biorremediação. O IAS tem sido muito utilizado na Alemanha desde 1985 (HILLER & GUDEMANN, 1988) e foi introduzido nos Estados Unidos em 1990 (MARLEY et alli, 1990, e, MIDDLETON & HILLER, 1990; BROWN et alli, 1991).

A tecnologia de IAS hoje utilizada não pode ser confundida com outros sistemas que também recebiam o mesmo nome e foram usados nos primeiros projetos de biorremediação (RAYMOND et alli, 1975). Nas tecnologias antigas o ar era injetado dentro da coluna de água de um poço. O ar passava através da coluna de água e não entrava em contato direto com a formação da matriz do aquífero (HINCHEE, 1994). Com a nova técnica a pressão do ar desloca a coluna de água, assim o ar é diretamente injetado dentro da formação na zona saturada (figura 3.17) (JOHNSON, 1994).

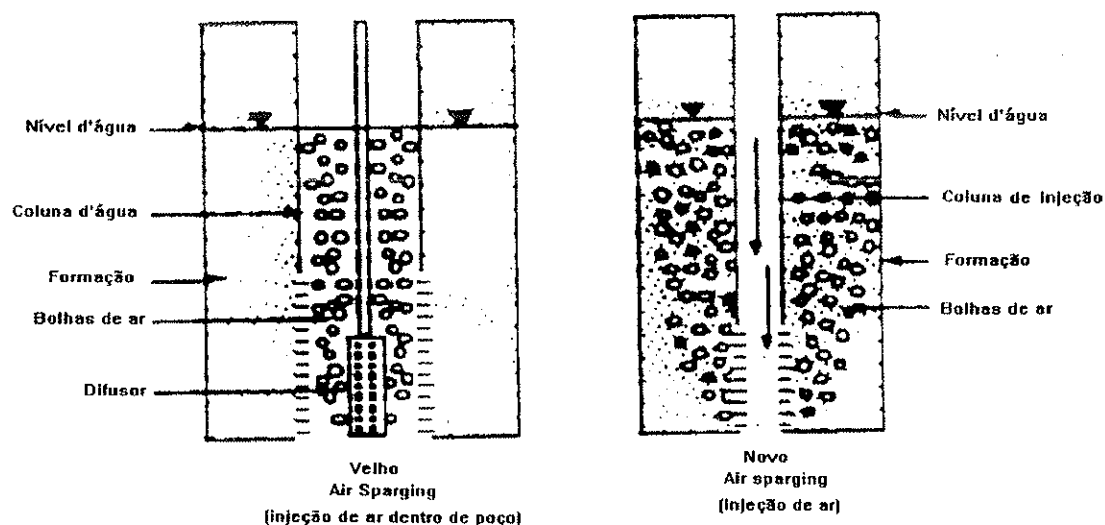


Figura 3.17 - Diferença entre a tecnologia velha e a tecnologia nova de “air sparging” (NORRIS, 1992).

A injeção de ar na zona saturada de um aquífero contaminado pode acarretar em benefícios como a remoção da contaminação ou prejuízos como o aumento ou espalhamento da contaminação. NORRIS (1992), aponta e descreve alguns desses fenômenos:

Aumento da oxigenação: o ar injetado se distribui por todo o aquífero e substitui temporariamente a água nos poros, o ar se dissolve na água repondo rapidamente o oxigênio que poderia ter sido consumido por algum processo químico ou biológico. Assim, o aumento da oxigenação na zona saturada é um fenômeno benéfico.

Aumento da dissolução: o ar injetado no aquífero causa turbulência nos poros, aumentando a partição dos compostos orgânicos voláteis que estão dissolvidos. Normalmente o contato água/solo é praticamente estático e por isso o processo de dissolução é limitado. O aumento da dissolução é benéfico se a água subterrânea for captada e tratada, mas prejudicial se nada for feito, pois, com a dissolução ocorrerá mobilidade e/ou aumento da pluma de contaminação. A dissolução pode também auxiliar a biodegradação.

Volatilização: o contaminante adsorvido evapora com o fluxo de ar e vai para a zona não saturada. O teor de volatilização é controlado pela pressão de vapor dos compostos orgânicos voláteis. É um processo benéfico porque pode remover uma significativa massa de poluente.

“Ground-water stripping”: O processo atua como um “air stripper” menos se um suficiente fluxo de ar passar através da matriz do solo. Compostos orgânicos voláteis com uma alta constante de Henry, se volatilizarão mais facilmente da água para o fluxo de ar, para serem removidos. É um processo geralmente benéfico.

Deslocamento físico: se o fluxo de ar muito forte, a água pode ser rapidamente deslocado, se contaminada, espalhará poluentes em todas as direções de maneira não desejada, isso ocorre frequentemente em perfurações com roto-pneumático. Assim, esse é um fenômeno geralmente prejudicial.

Para maximizar a remoção da massa de contaminação e minimizar seu potencial de espalhamento, é necessário otimizar o fluxo de ar.

3.5.1 - Benefícios do “air sparging”

A aplicação do IAS resulta em uma série complexa de processos de remoção do contaminante: volatilização, biodegradação, e solubilização. Na aplicação do IAS para biorremediação, os mecanismos de remoção primária e secundária dependem da volatilidade do contaminante. A figura 3.18 mostra que com um contaminante altamente volátil o mecanismo de remoção primária é a volatilização. A remoção direta de compostos orgânicos voláteis por IAS pode ser significativa (HILLER & GUDEMANN, 1988). Ao contrário, para contaminantes com baixa volatilidade o mecanismo de remoção primária é através da biodegradação (BROWN et alli, 1994).

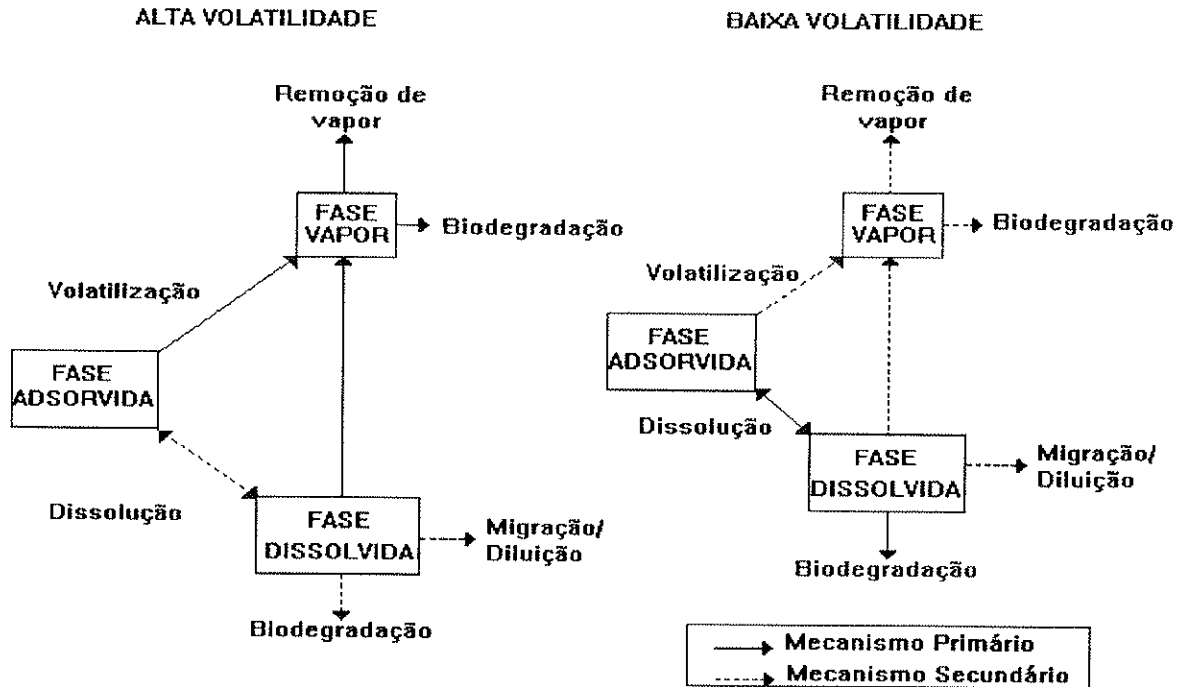


Figura 3.18 - Mecanismos de remoção em função da volatilização do contaminante em sistema de IAS (BROWN, 1994).

O benefício do IAS mais importante para o processo de biorremediação é o fornecimento de oxigênio na zona saturada do aquífero promovendo a biorremediação aeróbia nesta zona. A figura 3.19 mostra os principais mecanismos de remoção do IAS em função da volatilidade dos produtos.

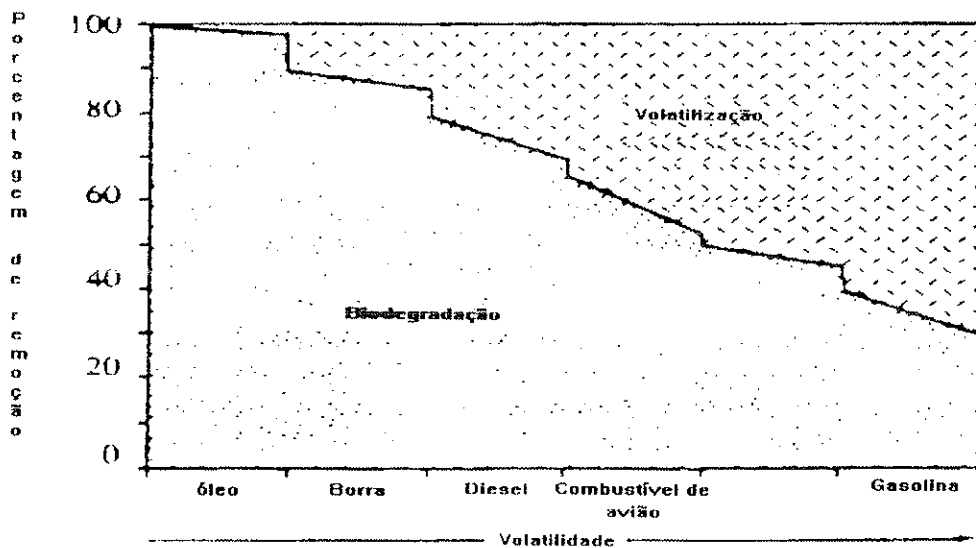


Figura 3.19 - Principais mecanismos de remoção do IAS em função da volatilização do contaminante (NORRIS, 1992).

A remoção do contaminante por volatilização promovida pelo IAS, pode ocorrer de duas formas: diretamente por evaporação da fase adsorvida ou indiretamente pelo “stripping” da água subterrânea (NORRIS, 1992).

No primeiro processo, os hidrocarbonetos voláteis evaporam e são carregados pela corrente de ar para a zona não saturada, podendo ser capturados por um sistema de ventilação (figura 3.20). Se um contaminante possui capacidade de ser extraído por esse método, ele é determinado por sua pressão de vapor. O limite praticável da pressão de vapor para um sistema “air sparging”, como é utilizado para um sistema de extração de vapores do solo, é de aproximadamente 1 mm de Hg.

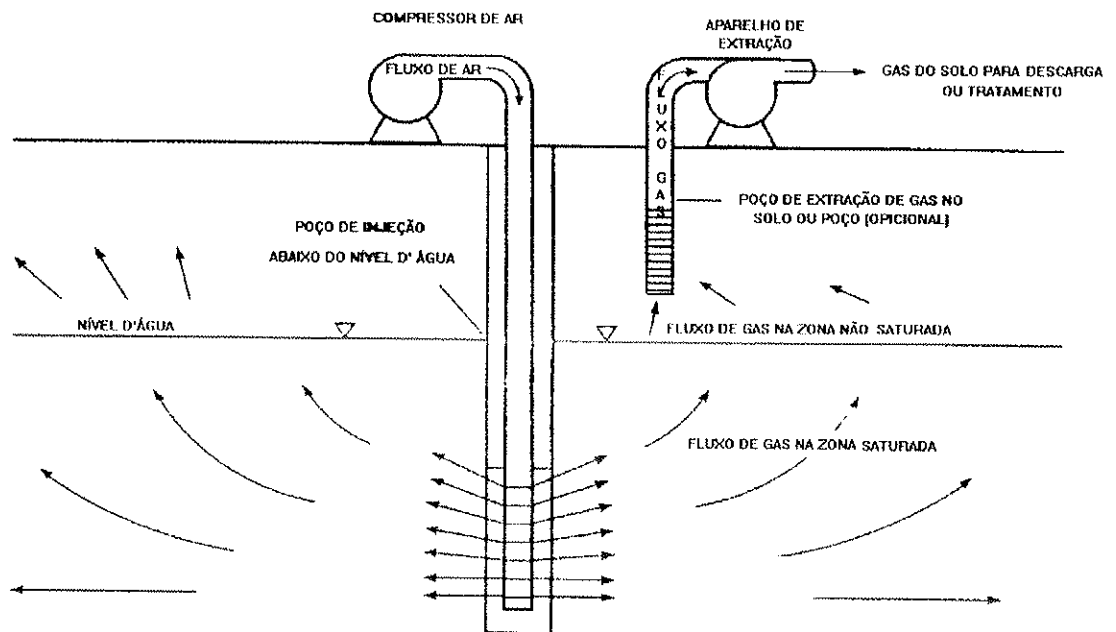


Figura 3.20 - Sistema típico de IAS aplicado juntamente com um sistema de ventilação na zona não saturada (NORRIS, 1992).

No segundo processo de volatilização, “groundwater stripping”, o sucesso do tratamento está em conseguir um bom contato entre o ar injetado e a água subterrânea contaminada. obtendo-se essa condição, a eficiência do tratamento fica então na dependência da constante de Henry dos compostos orgânicos voláteis dissolvidos. Para um valor maior que 10^{-5} ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) indica que o componente pode ser removido por IAS.

A tabela 3.2 lista uma série de compostos orgânicos voláteis e suas respectivas Constantes de Henry (NORRIS, 1992).

Tabela 3.2 - Constante de Henry de alguns compostos orgânicos voláteis (NORRIS, 1992).	
Compostos	Constante de Henry (K_H) ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
Ciclohexano	1.9×10^2
Benzeno	5.6×10^{-3}
Etilbenzeno	8.7×10^{-3}
Tolueno	6.3×10^{-3}
Xileno	5.7×10^{-3}
Naftaleno	4.1×10^{-4}
Fenantreno	2.5×10^{-5}

O IAS tem sido o sistema preferido de suprimento do oxigênio para a tecnologia de biorremediação “in situ”. Comparados com outros sistemas de oxigenação mais antigos, o IAS oferece muitas vantagens, e é geralmente mais eficiente, menos caro, mais fácil e menos perigoso de se controlar do que outros métodos de oxigenação tais como, aeração dentro dos poços, ou o uso de peróxido de oxigênio. Por causa do seu baixo custo e fácil aplicação, o IAS também tem evitado a necessidade do uso de outros receptores de elétrons como o nitrato (BROWN et alli, 1994).

3.5.2 - Perigos do “air sparging”

Existem dois aspectos fundamentais que devem ser levados em conta para a utilização do método: estrutural e operacional (NORRIS, 1992).

Estrutural: baseia-se numa injeção controlada de ar no aquífero. Qualquer fato que venha alterar o fluxo de ar poderá afetar a sua utilização, como: barreira litológica que bloqueia o fluxo vertical de ar, camadas de alta permeabilidade e canais artificiais.

Operacional: é importante ter-se em mente que a injeção de ar pode deslocar vapor e água. A menos que um controle seja estabelecido e mantido, o deslocamento pode acelerar e agravar o espalhamento da poluição.

Outro grande perigo do “sparging” é o transporte acelerado de vapor. Isto pode ocorrer quando o produto é volátil e onde há receptores. Desde que o “sparging” aumenta a pressão na zona não saturada, todo vapor pode ser acumulado na base das construções (como em porões) podendo existir risco de explosão. Como prevenção a tecnologia pode ser operada em conjunto com um sistema de ventilação na zona não saturada (BROWN et alli, 1994).

3.5.3 - Barreiras ao fluxo

Qualquer zona de baixa permeabilidade (como camada argilosa) dentro de um aquífero, constitui uma barreira hidrogeológica. Se ela ocorrer acima do ponto de injeção de ar, pode restringir o fluxo vertical e prejudicar o IAS (figura 3.21). A presença ou ausência de tais barreiras podem ser detectadas durante a instalação do sistema e através de testes piloto (NORRIS, 1992). A existência de camadas ou zonas de alta permeabilidade ou ainda de zonas heterogêneas, podem canalizar o fluxo para um ponto indesejado.

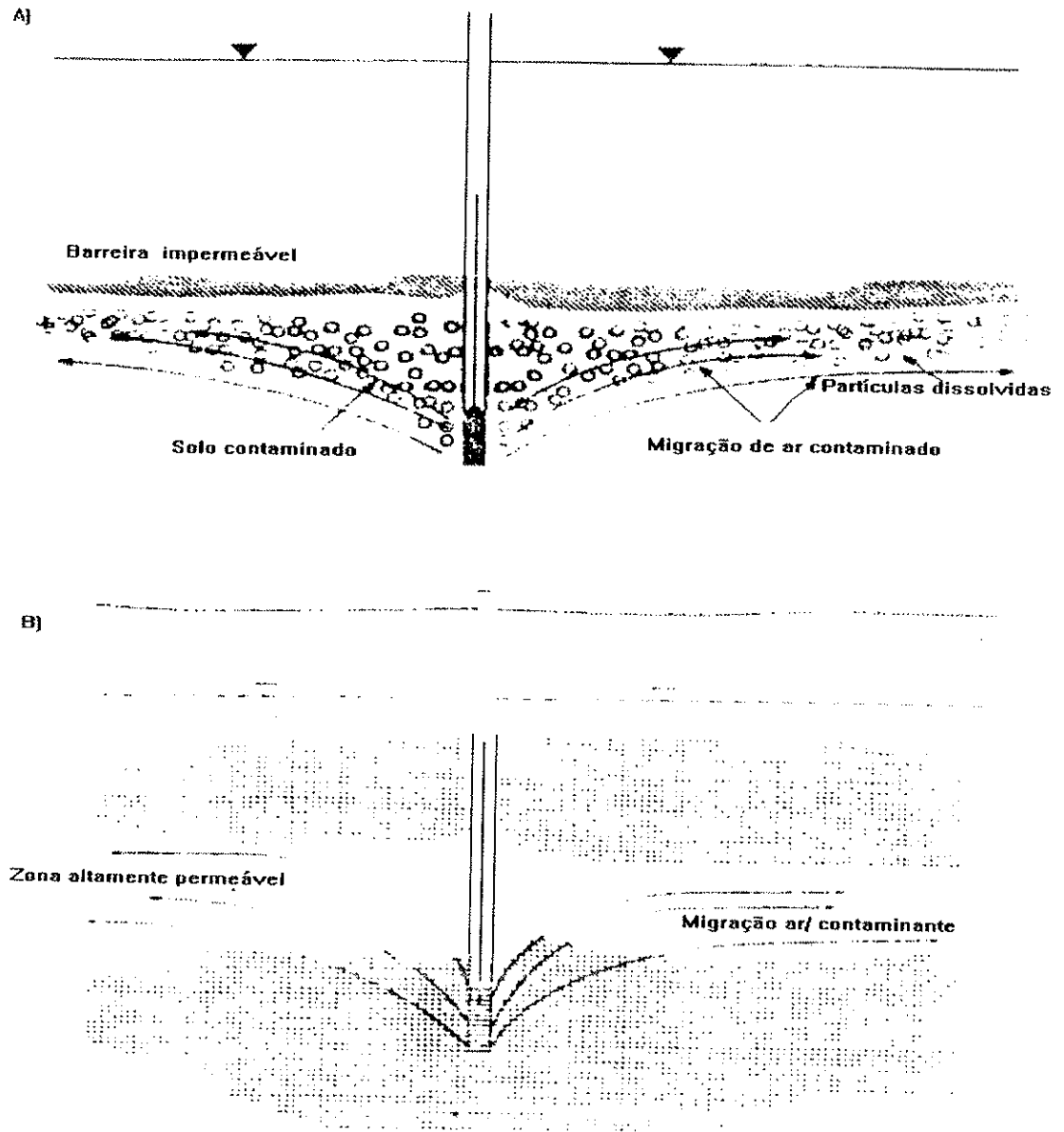


Figura 3.21 - A) Fluxo vertical de ar inibido por barreira impermeável. B) canais de fluxo de ar através de zona altamente permeável (NORRIS, 1992).

3.5.4 - Controle de fluxo de ar

Existem condicionantes que potencialmente podem causar o espalhamento do poluente dissolvido. O primeiro é a pressão de injeção e o fluxo de ar. O segundo é o modelamento do nível d'água.

Como se observa na figura 3.22, existe uma relação inicialmente linear entre a pressão e a direção do fluxo de ar. Com uma pressão equivalente a pressão do nível d'água, o ar caminha 1 a 2 pés horizontalmente para cada pé na vertical. Aumentando-se a pressão, aumenta-se o raio de influência da área tratada. Entretanto, aumentando a pressão, pode-se causar também turbulência e a energia adicionada é perdida. O perigo da turbulência é que a pluma de poluente dissolvida pode ser empurrada para além do ponto desejado. A figura também mostra um ponto de inflexão, onde o aumento da pressão de injeção não corresponde mais a um aumento em área a ser tratada.

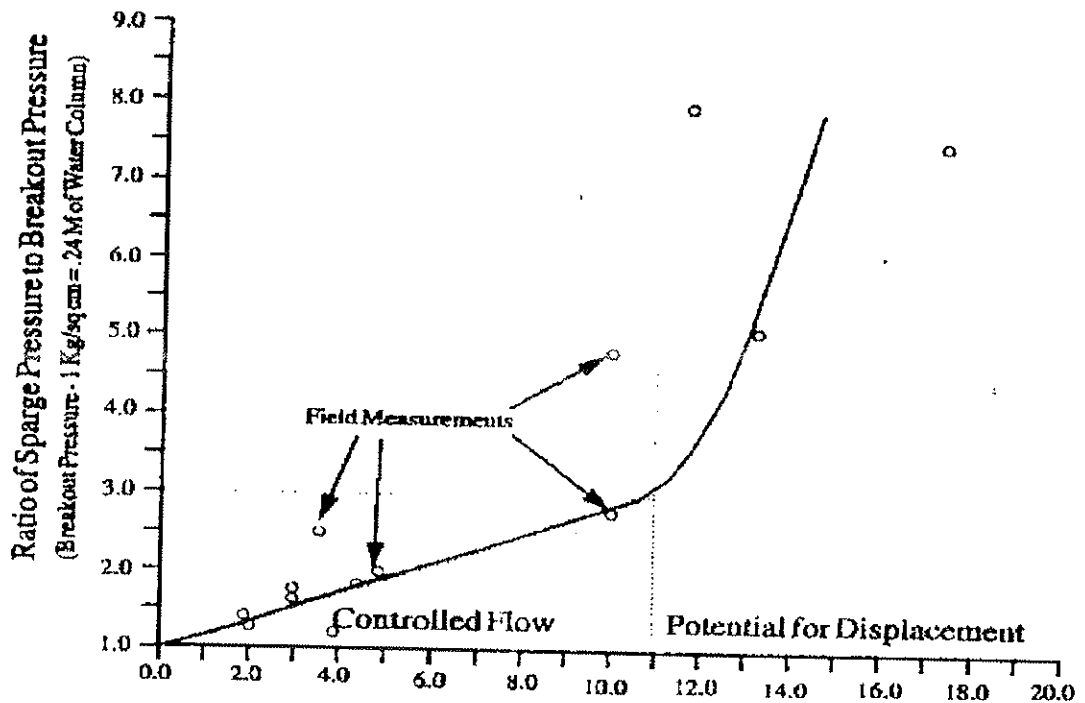


Figura 3.22 - Efeito da pressão de injeção de ar sobre o fluxo de ar (NORRIS, 1992).

O levantamento do nível d'água, faz com que a mesma possa fluir para outros pontos (como uma zona de recarga). Entretanto, o abaulamento produzido pelo "sparging" que é causado pelo deslocamento da água pelo ar, deve voltar a sua posição inicial depois da interrupção da injeção de ar.

JI et alli (1993), realizou em laboratório vários experimentos com o objetivo de observar o comportamento do fluxo de ar no meio poroso saturado sob variações da pressão de injeção de ar. Pérolas de vidro de diversos tamanhos foram usadas para representar o material de subsuperfície natural.

Dois regimes de fluxos de ar foram observados dentro da amplitude das variações de pressão de injeção de ar testadas. Observou-se que o tipo de regime de fluxo de ar depende primeiramente do tamanho dos grãos do sedimento. Para uma granulometria com um diâmetro maior ou igual a 4 mm foram observados fluxo de bolhas de ar (figura 3.23), e para um diâmetro menor ou igual a 0,75 mm foram observadas canais de fluxo de ar (figura 3.24).

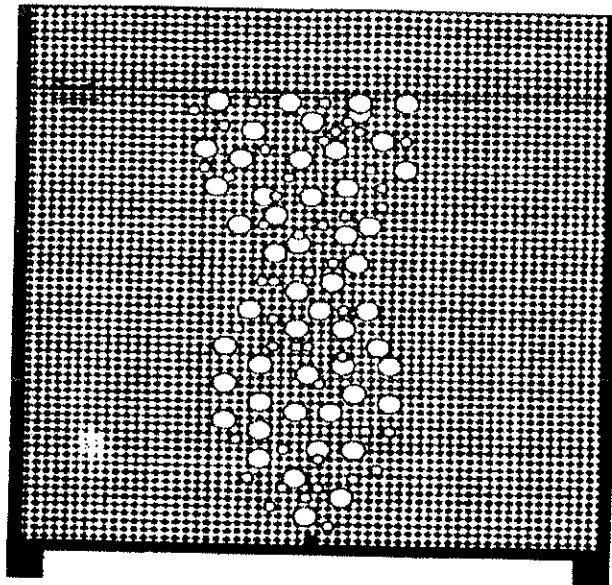


Figura 3.23 - Comportamento do fluxo de ar observado em sedimentos com granulometria com diâmetro maior ou igual a 4 mm (JI et alli, 1993).

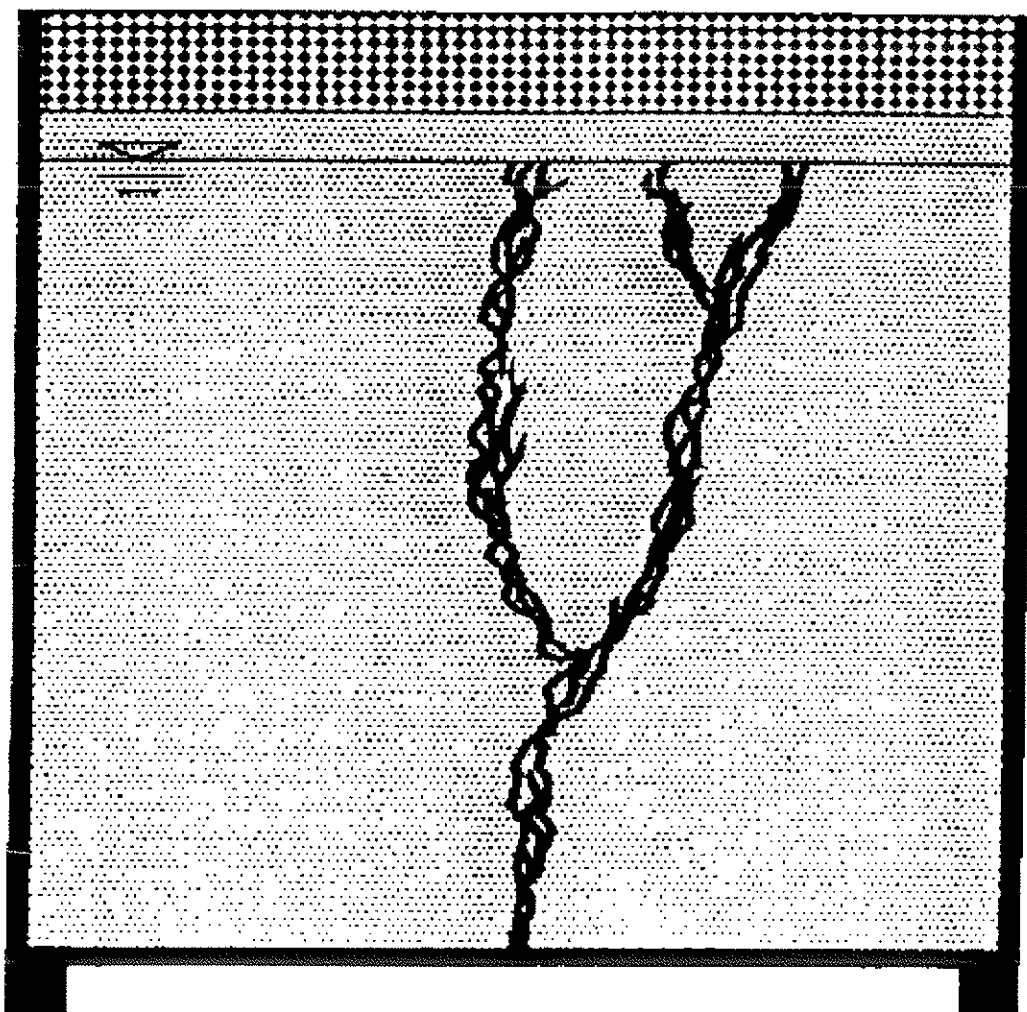


Figura 3.24 - Comportamento do fluxo de ar observado em sedimentos com granulometria com diâmetro menor ou igual a 0,75 mm (JI et alli, 1993).

Variando-se as pressões de fluxo de ar, para meios homogêneos e isotrópicos, os padrões de fluxo apresentaram-se simétricos em ambos os regimes (baixa ou alta pressões) (figura 3.25).

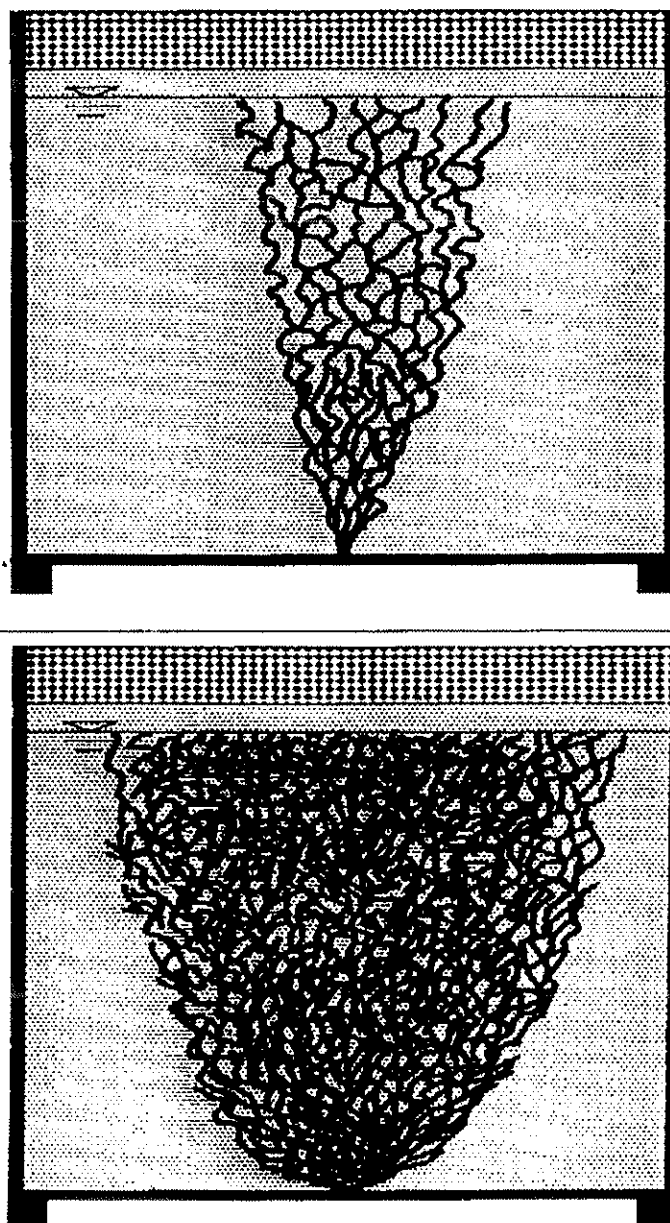


Figura 3.25 - Variação do fluxo de ar em ambientes homogêneos (JI et alli, 1993).

Quando a granulometria era variada os padrões de fluxo eram assimétricos, refletindo aparentemente variações de permeabilidade e de resistência capilar à passagem de ar (figura 3.26).

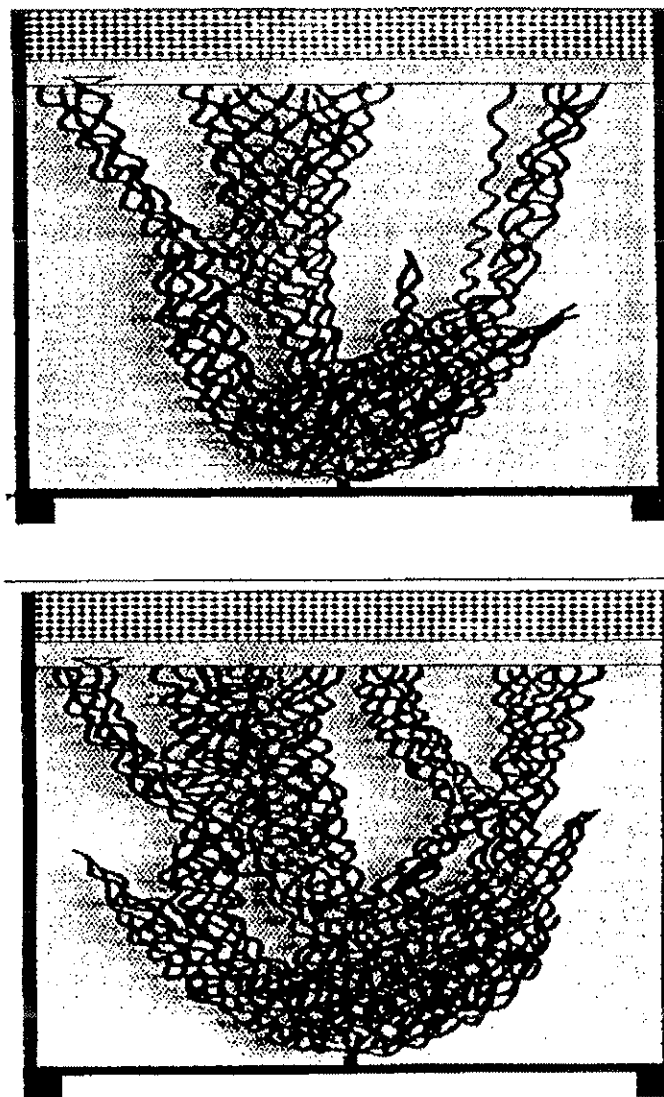


Figura 3.26 - Variação do fluxo de ar em ambiente heterogêneo (JI et alli, 1993).

Observou-se também que os padrões de fluxo de ar sempre serão assimétricos, pois em condições naturais, mesmo que macroscopicamente um sedimento pareça ser homogêneo, sempre ocorrerá microheterogeneidade (figura 3.27).

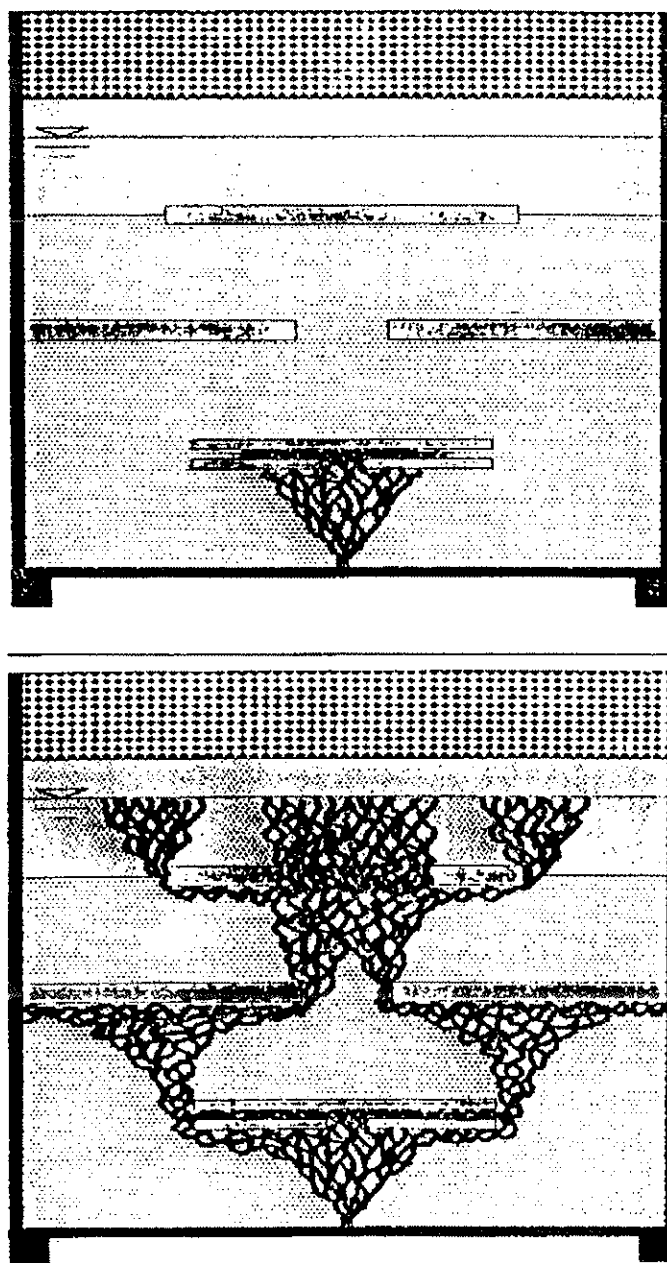


Figura 3.27 - Macroheterogeneidade do meio e a variação do fluxo de ar
(JI et alli, 1993).

Com os resultados observados de seu trabalho, JI et alli (1993), concluiu então que a presença de heterogeneidade como camadas de diferentes permeabilidades, produzem padrões de fluxo de ar fortemente controlados pelo contraste da permeabilidade, geometria e tamanho da camada, e pela pressão de injeção de ar. Uma região contaminada que tenha uma camada diretamente acima de baixa permeabilidade não será alcançada pelo ar injetado (figura 3.28). Sem o contato direto, a eficiência do

sistema de IAS é significativamente comprometida. Resultados semelhantes também foram obtidos por AHLFELD et alli (1994) em seu trabalho.

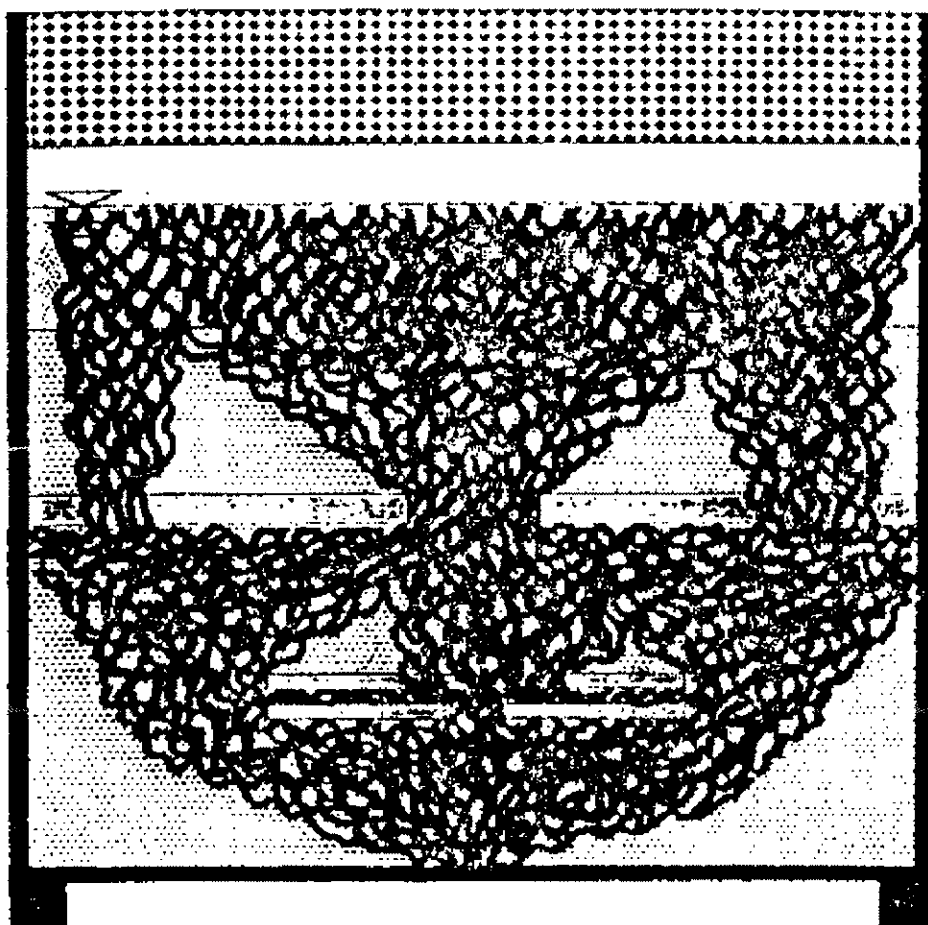


Figura 3.28 - Região não atingida pelo fluxo de ar (JI et alli, 1993).

A tabela 3.3 aponta as principais limitações para a tecnologia de “air sparging” (BROWN, 1994).

Tabela 3.3 - Principais limitações da tecnologia de "air sparging" (BROWN, 1994).		
Fator	Parâmetro	Faixa limite
Contaminante	Volatilidade	> 5 mm Hg
	Solubilidade	< 20.000 mg/l
	Biodegradabilidade	DBO ₅ > .01 mg/l
		DBO ₅ : ThOD >.001
Geologia	Heterogeneidade	sem camada impermeável acima do ponto do "sparge"
	Condutividade Hidráulica	> 10 ⁻⁵ cm/s se a razão da permeabilidade horizontal/vertical for <2:1
		>10 ⁻⁴ cm/s se a razão da permeabilidade horizontal/vertical for >3:1
Física	Profundidade da injeção	> 1,21 m < 9,14 m
	Profundidade da água	> 1,21 m

O sucesso do sistema de "air sparging" está na elaboração adequada do projeto como um todo, desde a caracterização e delimitação do contaminante e do local a ser recuperado até a determinação da dinâmica do fluxo na zona não saturada e zona saturada. Isto deve ser feito em uma escala piloto que definirá o número, a localização e os tipos de poços a serem utilizados (NORRIS, 1992).

MARLEY et alli (1992), mostrou em seu estudo que o uso combinado da tecnologia de extração de voláteis no solo e IAS para remover fontes de compostos orgânicos voláteis da zona não saturada e zona saturada obteve um grande sucesso tanto na sua eficiência como no seu custo. O uso integrado das tecnologias foi bastante eficiente na remoção adsorvida no solo e de compostos orgânicos voláteis dissolvidos na água subterrânea.

3.6 - Caracterização e Comportamento do Contaminante

Vazamentos de combustíveis com posterior contaminação do solo e água subterrânea tem aumentado muito nesta última década se tornando um alarmante e espalhado problema (KARLSON & FRANKENBERGER, 1989; CHAPELLE, 1992). Nos países desenvolvidos, como o EUA, esse problema ainda é maior, por exemplo, no estado de New Jersey, o Departamento de Proteção Ambiental detectou em média para o ano de 1993, dois vazamentos de combustíveis por dia (PEARSON & OUDIJIK, 1993).

No Brasil, desde 1983, a CETESB vem registrando e atendendo casos de vazamento e acidentes ambientais envolvendo combustíveis na Região Metropolitana de São Paulo. Até hoje já foram notificados ao Setor de Operações de Emergência da CETESB 170 casos envolvendo apenas gasolina, desses acidentes, 65% são provenientes de postos de abastecimentos, 13% por acidentes em transportes rodoviários, 6,2% por vazamentos em transportes por ductos, e 15,8% são atribuídos a outros casos como: transporte ferroviário, indústrias, ou de origem não identificada.

Segundo OLIVEIRA *et alli* (1991), a região Metropolitana do Estado de São Paulo possui 40% dos postos de abastecimento do Estado, representando 12% do país. A capacidade total de armazenamento de combustível no Município de São Paulo é de 358 milhões de litros, incluindo gasolina, álcool e diesel. Nestas quantidades não estão incluídos os tanques de propriedade de garagem privada, indústrias, órgãos públicos e aeroportos, que armazenam largas quantidades de combustível (OLIVEIRA, 1991).

Ainda OLIVEIRA *et alli* (1991), diz que os tanques de armazenamento subterrâneos (TAS) de gasolina corroem e vazam num período médio de 15 a 20 anos após sua instalação, e hoje, no Município de São Paulo mais de 80% dos postos já alcançaram esta idade.

3.6.1 - Gasolina: características principais

A gasolina é um dos mais importantes combustíveis usados nos transportes, é usada em motores de automóveis e caminhões, aviões, barcos a motor e muitos outros.

O uso generalizado da gasolina começou no início do século XX, quando teve início a produção em massa de automóveis, desde então, a gasolina assim como outros derivados de petróleo, tem causado graves problemas ambientais.

A gasolina automotiva é uma mistura complexa com mais de uma centenas de compostos químicos diferentes (KREAMER & STETZENBACH, 1990), deste modo, não existe uma fórmula química específica. Sua composição é extremamente variável, dependendo das condições de refinação e do tipo do petróleo que a gerou, assim como, a adição ou não de aditivos.

JOHNSON *et alli* (1990), apresentam na tabela 3.4 a composição de uma gasolina regular com 58 compostos principais.

Tabela 3.4 - Composição de uma gasolina regular (JOHNSON *et alli*, 1990).

Tabela 3.4 - Composição de uma gasolina regular (JOHNSON <i>et alli</i> , 1990).				
Componente	Fórmula Química	Massa Molecular	Fração Mássica	Fração Molar
1. propano	C_3H_8	44,1	0,0001	0,0002
2. isobutano	C_4H_{10}	58,1	0,0122	0,1999
3. n-butano	C_4H_{10}	58,1	0,0629	0,1031
4. trans-2-buteno	C_4H_8	56,1	0,0007	0,0012
5. cis-2-buteno	C_4H_8	56,1	0,0000	0,0000
6. 3-metil-1-buteno	C_5H_{10}	70,1	0,0006	0,0008
7. isopentano	C_5H_{12}	72,2	0,1049	0,1384
8. 1-pentano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
9. 2-metil 1 butano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
10. 2-metil-1,3-butadieno	C_5H_8	68,1	0,0000	0,0000
11. n- pentano	C_5H_{12}	72,2	0,0586	0,0773
12. trans-2-pentano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
13. 2-metil-2-buteno	C_5H_{10}	70,1	0,0044	0,0060

Tabela 3.4 - Composição de uma gasolina regular (Continuação)

(JOHNSON *et alli*, 1990).

14. 3-metil-1,2-butadieno	C_5H_8	68,1	0,0000	0,0000
15. 3,3-dimetil-1-buteno	C_5H_{12}	84,2	0,0049	0,0055
16. ciclopentano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
17. 3-metil-1-penteno	C_6H_{12}	84,2	0,0000	0,0000
18. 2,3-dimetilbutano	C_6H_{14}	86,2	0,0730	0,0807
19. 2-metilpentano	C_6H_{14}	86,2	0,0273	0,0302
20. 3-metilpentano	C_6H_{14}	86,2	0,0000	0,0000
21. n-hexano	C_6H_{14}	86,2	0,0283	0,0313
22. metilciclopentano	C_6H_{12}	84,2	0,0000	0,0000
23. 2,2-dimetilpentano	C_7H_{16}	100,2	0,0076	0,0093
24. benzeno	C_6H_6	78,1	0,0076	0,0093
25. ciclohexano	C_6H_{12}	84,2	0,0000	0,0000
26. 2,3-dimetilpentano	C_7H_{16}	100,2	0,0390	0,0371
27. 3-metilhexano	C_7H_{16}	100,2	0,0000	0,0000
28. 3-etilpentano	C_7H_{16}	100,2	0,0000	0,0000
29. 2,2,4-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2	0,0121	0,0101
30. n-heptano	C_7H_{16}	100,2	0,0063	0,0060
31. metilciclohexano	C_7H_{14}	98,2	0,0000	0,0000
32. 2,2-dimetilhexano	C_8H_{18}	114,2	0,0055	0,0046
33. tolueno	C_7H_8	92,1	0,0550	0,0568
34. 2,3,4-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2	0,0121	0,0101
35. 2-metilheptano	C_8H_{18}	114,2	0,0155	0,0129
36. metilheptano	C_8H_{18}	114,2	0,0000	0,0000
37. n-octano	C_8H_{18}	114,2	0,0013	0,0011
38. 2,4,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,3	0,0087	0,0065
39. 2,2-dimetilheptano	C_9H_{20}	128,3	0,0000	0,0000
40. p-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0957	0,0858
41. m-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0000	0,0000
42. 3,3,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,3	0,0281	0,0209
43. o-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0000	0,0000
44. 2,2,4-trimetilheptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0105	0,0070
45. 3,3,5-trimetilheptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0000	0,0000
46. n-propilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0841	0,0666
47. 2,3,4-trimetilheptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0000	0,0000
48. 1,3,5-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0411	0,0325
49. 1,2,4-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0213	0,0169
50. metilpropilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0351	0,0249
51. dimetiletilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0307	0,0218
52. 1,2,4,5-tetrametilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0133	0,0094
53. 1,2,3,4-tetrametilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0129	0,0091
54. 1,2,4-trimetil-5-etilbenzeno	$C_{11}H_{16}$	148,2	0,0405	0,0260

55. n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170,3	0,0230	0,0129
56. naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,2	0,0045	0,0033
57. n-hexilbenzeno	C ₁₂ H ₂₀	162,3	0,0000	0,0000
58. metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	142,2	0,0023	0,0015
TOTAL			0,9969	1,0000

Os compostos listados acima, possuem características químicas bastante diversas, desta forma, variações na composição relativa destes compostos determinará alterações nas características físicas e químicas da gasolina (CUNHA, 1993). Propriedades químicas de alguns destes compostos são apresentados na tabela (3.5) abaixo.

	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Solubilidade (mg/L)	Pressão de vapor (mm Hg)	Constante de Ads. l/Kg
gasolina	0,73	0,45	158	469	—
n-alcanos					
C4 n-butano	0,579	0,177	61,1	1560	250
C5 n-pentano	0,626	0,224	41,2	424	320
C6 n-hexano	0,659	0,306	12,5	121	600
C7 n-heptano	0,684	0,409	2,68	35,6	1300
C8 n-octano	0,703	0,542	0,66	10,5	2600
C9 n-nonano	0,718	0,620	0,12	3,2	5800
C10 n-decano	0,730	0,740	0,02	0,95	13000
mono-aromáticos					
C6 benzeno	0,885	0,638	1780	75,2	38
C7 tolueno	0,867	0,580	537	21,8	90
C8 m-xileno	0,864	0,608	162	6,16	220
C8 etil-benzeno	0,867	0,666	167	7,08	210
C9 1,3,5-trimetilbenzeno	0,865	0,727	72,6	1,73	390
C10 1,4-dietilbenzeno	0,862	0,700	15	0,697	1100
di-aromáticos					
naftaleno	1,025	—	31,7	0,053	690

Por ter características muito variáveis por diversos fatores já citados, a gasolina automotiva utilizada no Brasil, deve atender as especificações da Resolução CNP nº 10/87 (tabela 3.6) para os três tipos de gasolina produzidos.

Tabela 3.6 - Especificações da gasolina automotiva utilizada no Brasil, Resolução CNP nº 10/87.				
Características	Método	Especificações		
		(1) TIPO A	(2) TIPO B	(3) TIPO C
Cor	VISUAL	amarela	vermelha	amarela
Álcool etílico-%vol., mín.	CNP -202/77	zero	zero	18
%vol., máx.	CNP -202/77	zero	zero	22
Destilação: 10% evaporado, °C,máx	MB -45	70	70	70
50% evaporado, °C, máx.	MB -45	140	140	140
90% evaporado, °C, máx.	MB -45	200	200	200
P.F.E., °C, máx.	MB -45	220	220	220
Resíduo, °C, máx.	MB -45	2,0	2,0	2,0
Pressão de vapor, kgf/cm ² , a 37,8 °C, máx.	MB - 162	0,70	0,70	0,70
Índice de octano, mín.(M.Motor)	MB-457	80 (3)	82	80
Corrosividade a 50°C, 3h, máx.	MB - 287	1	1	1
Goma atual, mg/100 ml	MB - 289	5	5	Anotar
Enxofre, % peso, máx.	MB - 327	0,25	0,25	0,25
Chumbo tetraetila, ml/l máx.	D - 3237	0,8	0,8	—
Período de indução, Minutos, min.	MB - 288	180	180	—
Aspecto	VISUAL	Límpido e isento de material em suspensão		
Densidade relativa a 20/4 °C	MB - 104	Anotar		

(1) A gasolina tipo “A”, com I.O.=80 será comercializada nos estados do Acre e Rondônia e nos Territórios do Amapá, de Fernando de Noronha e de Roraima, até que seja estendido o fornecimento de gasolina “C” as citadas cidades.

(2) A produção de gasolina “B” será para uso exclusivo das Forças Armadas.

(3) A refinaria de origem tem por obrigação fornecer uma gasolina que, misturada na proporção de 80 partes da mesma com 20 partes de AEAC, atinja o índice de octano especificado para gasolina tipo “C”.

3.6.2 - Comportamento de um vazamento de gasolina na subsuperfície

Produtos derivados do petróleo, são geralmente menos densos que a água assim, são chamados de “LNAPL” (fase líquida não aquosa leve), contaminação da

subsuperfície por LNAPL são bastante comuns, principalmente em casos de vazamento de gasolina.

Os compostos químicos presentes na gasolina possuem vários graus de solubilidade em água. Alguns aditivos como o álcool, são altamente solúveis, outros componentes (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são levemente solúveis e ainda existem aqueles (n-dodecano e n-heptano) que possuem uma solubilidade em água relativamente baixa sob condições ideais. Assim, todas as propriedades físicas e químicas afetam de uma forma ou outra o transporte e destino do contaminante

Se um pequeno volume de LNAPL for liberado na subsuperfície, ele irá mover-se através da zona não saturada onde uma fração de hidrocarbonetos irá ser retida pelas forças capilares formando a saturação residual do produto dentro dos poros do solo, que vai ocorrer até que o movimento do produto que foi liberado cessar.

CONCAWE (1979) in TESTA & PACZKOWSKI (1989), apresenta na tabela 3.7 valores típicos de saturação residual da zona não saturada. Estes fatores devem ser multiplicados, no caso da gasolina, por 0,5, para se levar em consideração a viscosidade do produto. Para os demais hidrocarbonetos, existem outros fatores de correção específicos.

Tabela 3.7 - Valores típicos de saturação residual da zona não saturada (CONCAWE, 1979 in TESTA AND PACZKAWSHI, 1989).	
Tipo de solo	Capacidade de retenção de óleo (litros/ m ³)
Cascalho grosseiro	5
Cascalho, areia grosseira	8
Areia grosseira a média	15
Areia média a fina	25
Areia fina a silte	40

Quando grande quantidade de LNAPL for liberado, ele irá migrar até encontrar uma barreira física (camada de baixa permeabilidade) ou for afetado pela força ascensional perto do nível d'água. Alcançando a franja capilar, o LNAPL pode mover lateralmente como uma camada contínua de produto livre ao longo do limite superior da zona saturada (NEWELL, 1995).

A porção da gasolina que consegue entrar em contato com o nível d'água, pode continuar seu movimento, mas terá que ter força suficiente para deslocar a água. A porção da gasolina que ainda permanece acima do nível d'água poderá continuar seu movimento deslocando lateralmente o ar e assim, se espalhar pela zona não saturada e formar a fase adsorvida do contaminante (CHAPELLE, 1992).

A medida que a pluma de contaminação encontra a zona capilar, acima do lençol freático, o seu peso pressiona a água subterrânea. Isso produz forças contrárias causando o movimento horizontal do contaminante, que por ser mais leve que a água, espalha-se na horizontal na direção do fluxo da água subterrânea, gerando a fase livre (NEWELL, 1995). A infiltração de precipitação e a passagem da água subterrânea em contato com o LNAPL residual ou móvel irá dissolver componentes solúveis e formar uma fase aquosa da pluma de contaminação (fase dissolvida). A volatilização do contaminante também pode resultar em um futuro espalhamento da contaminação (EPA, 1990).

Os contaminantes podem estar presentes na subsuperfície em 4 fases distintas, fase adsorvida, dissolvida, gasosa e livre. Constituintes do NAPL podem partir-se ou mover-se de uma fase para outra, dependendo das condições ambientais. A tendência de um contaminante para passar de uma fase para outra pode ser descrita pelo coeficiente de partição. É importante observar que essa distribuição não é estática e pode variar ao longo do tempo devido a ações de remediação e processos naturais (NEWELL, 1995).

3.6.3 - Transporte de massas

Em um trabalho de remediação na zona saturada contaminada, o entendimento da teoria que envolve o movimento dos solutos contidos na água subterrânea é de grande importância. Existem dois processos básicos atuando no transporte dos solutos, difusão e advecção (FETTER, 1988).

Se os contaminantes não são distribuídos uniformemente na água do solo, gradientes de concentração irão existir, tendendo a ocorrer a difusão dos solutos (HILLEL, 1980). Difusão é o processo pelo qual íons e moléculas dissolvidas na água se movem de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração. Esse processo é conhecido como difusão molecular, ou difusão. A difusão irá ocorrer sempre que existir uma concentração de gradientes. A massa do fluido difundido é proporcional a concentração do gradiente (FETTER, 1993).

A difusão de um soluto através da água é descrita pela 1ª lei de Fick que descreve o fluxo de um soluto sob condições de estado estacionário ("steady-state").

$$F = - D \, dC / dx$$

Onde:

F = fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo

D = coeficiente de difusão (área / tempo)

C = concentração do soluto (massa / volume)

dc / dx = concentração do gradiente (massa/ volume/ distância)

O sinal negativo indica que o movimento está ocorrendo da maior para a menor concentração

Para um sistema onde a concentração pode ser mudada com o tempo, a 2ª lei de Fick pode ser aplicada (FREEZE & CHERRY, 1979).

$$dC / dt = D \, d^2 C / dx^2$$

Onde:

dC / dt = mudança na concentração com o tempo

Tanto a primeira como a segunda lei de Fick expressadas acima são para situações unidimensionais.

A advecção é o processo primário responsável pela migração dos contaminantes em meios porosos. A advecção ou convecção é descrito pelo movimento da água subterrânea em resposta a um gradiente hidráulico. Desde modo, o processo atua como dispersor a fim de diluir o contaminante diminuindo sua concentração, já que o movimento da água como um todo se dirige para regiões de menor potencial hidráulico. Existe ainda, processos físicos e químicos que causam a retardação do movimento dos solutos.

A taxa do fluxo de água subterrânea pode ser determinada pela lei de Darcy.

$$V_x = K / n_e \cdot dh / dl$$

Onde:

V_x = média da velocidade linear

K = condutividade hidráulica

n_e = porosidade efetiva

dh / dl = gradiente hidráulico

Contaminantes que estão sofrendo o processo de advecção estão caminhando na mesma taxa que a média da velocidade linear da água subterrânea.

Dispersão Hidrodinâmica

O fluxo advectivo da solução afeta os processos de difusão pela mudança da distribuição do contaminante e por induzir o processo chamado de dispersão hidrodinâmica ou mecânica (GLOEDEN, 1994)

Como o fluxo do contaminante flui através de um meio poroso, ela irá se misturar com a água não contaminada. A dispersão hidrodinâmica resulta da não uniformidade da velocidade de fluxo nos poros condutores. O resultado irá ser a diluição do contaminante por um processo conhecido como dispersão. A dispersão que normalmente ocorre no caminho do fluxo do fluido é a dispersão lateral (FETTER, 1988).

As principais causas de dispersão lateral são: a água move-se mais rápido através de poros grandes do que nos pequenos e é mais rápido no centro dos poros do que ao longo dos seus limites, e alguns fluidos podem percorrer caminhos mais longos que outros (FETTER, 1993).

A dispersão mecânica feita pelos fatores acima citados é igual ao produto da velocidade média linear e um fator chamado de dispersividade dinâmica (a_L) (FETTER, 1993).

dispersão mecânica = $a_L \cdot V_x$

Retardação

Os contaminantes podem ser divididos em duas classes principais: conservativos ou reativos. Os contaminantes conservativos não reagem com o material poroso ou água subterrânea, não são adsorvidos e não são afetados pela atividade biológica. Os contaminantes reativos podem sofrer adsorção, passar por mudanças químicas e biológicas que irão tender a reduzir a sua concentração. Reações químicas incluem adsorção-desorção, trocas iônicas, precipitação-dissolução, e oxidação-redução. Reações biológicas podem ser aeróbias ou anaeróbias (FETTER, 1993).

4 - METODOLOGIA

Para avaliar a tecnologia de “air sparging” ou injeção de ar no processo de biorremediação de um aquífero contaminado com gasolina, foi realizado um estudo em laboratório, onde um microcosmo foi montado reproduzindo todas as características biogeoquímicas de um aquífero selecionado.

O microcosmo foi montado com o intuito de conhecer e controlar os processos inerentes ao mecanismo de biorremediação, já que para as condições geológicas e hidrobiogeológicas locais, estes mecanismos ainda são pouco conhecidos.

A metodologia utilizada neste estudo compreendeu as seguintes etapas:

- Seleção e caracterização de uma área que pudesse ter todas as suas características microbiológicas e hidrogeoquímicas transportadas para um microcosmo para que o aquífero montado em laboratório representasse as condições reais do local;
- Montagem e adequação do microcosmo segundo as características do local selecionado;
- Implantação de poços de injeção de nutrientes e ar, bombeamento e monitoramento do microcosmo;
- Aplicação da gasolina e monitoramento da biodegradação na zona saturada;
- Interpretação dos dados obtidos.

4.1 - Seleção da área de amostragem

A área em estudo foi selecionada principalmente por 5 aspectos principais:

- o local deve ser completamente desprovido de qualquer tipo de contaminação;
- possuir meio poroso homogêneo, facilitando a padronização e operação do sistema;
- presença de lençol freático raso, facilitando as operações de perfuração e amostragem;
- fácil acesso para viabilização este estudo.

A área em estudo selecionada está localizada numa porção “isolada” do condomínio residencial Riviera de São Lourenço situado no Município de Bertioga, litoral norte do Estado de São Paulo. O aquífero estudado trata-se do Sistema Litorâneo que repousa sobre o embasamento cristalino e é explorado por cerca de 60 poços com vazões que variam de 3 a 20 m³/h (IG/ CETESB/ DAEE, no prelo). É formado de sedimentos finos e areia inconsolidados limonitizados, dispostos em terraços com espessura média de 30 metros. Possui extensão limitada, granular, descontínua e heterogênea. A área de afloramento é de 4.600 Km² e tem espessura máxima de 100m. A profundidade do lençol freático na época da coleta era de 90 cm.

4.2 - Caracterização microbiológica da área

4.2.1 - Amostragem de sedimento e água

As amostras de sedimento foram coletadas através de trado previamente limpo com álcool iodado e água destilada, utilizou-se apenas o núcleo da porção coletada pelo trado para que não houvesse contaminação por outros microrganismos. As amostragens de água foram feitas através de uma bomba de vácuo que retirava a água de um piezômetro a 90 centímetros de profundidade. Todas as amostras foram manuseadas assépticamente e acondicionadas a 4°C até chegar ao laboratório do setor de microbiologia da CETESB, onde foram examinadas. Todas as análises microbiológicas foram realizadas em triplicatas.

4.2.2 - Caracterização prévia da microbiologia

Antes que se fizesse uma caracterização bacteriana mais detalhada do aquífero selecionado, uma caracterização microbiológica mais geral foi importante para que houvesse a confirmação de que existia no local uma fauna microbiana capaz de degradar compostos orgânicos. Assim, como análise preliminar, foi analisado os seguintes parâmetros tanto para amostras de sedimento como para amostras de água:

bactérias heterotróficas, e *Pseudomonas aeruginosas*; para amostras de água subterrâneas, além destes parâmetros, coliformes totais e coliformes fecais também foram analisados. Todas as análises microbiológicas foram realizadas pelo laboratório de microbiologia do Setor de Microbiologia da CETESB e foram baseados na 18ª edição do “STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER” APHA-AWWA-WEF.

Ainda como caracterização prévia do local, análises de toxicidade aguda também foram realizadas nas amostras de água e sedimento através do método de toxicidade aguda de *Spirillum volutans*, segundo norma CETESB L5.228 e o *Photobacterium phosphoreum*, segundo norma CETESB L5.227.

Depois da caracterização microbiológica preliminar foi realizado uma caracterização bacteriológica do aquífero, e um estudo comparativo para selecionar o melhor meio de cultura para avaliar a densidade da população de subsuperfície. O meio selecionado neste estudo foi utilizado no acompanhamento microbiológico que ocorreu no período de monitoramento do microcosmo montado em laboratório a fim de avaliar a tecnologia de biorremediação “in situ”.

4.2.3 - Caracterização bacteriológica do aquífero

A caracterização e a densidade bacteriana da água subterrânea e sedimento foram efetuados através de um estudo comparativo entre três meios de cultura, como utilizado por BALKWILL et alli (1985): PTYG (5g de peptona, 5g de triptona, 10g de levedura, 10g de glicose, 0,6g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,07g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 15g agar) para um litro de água destilada; PTYG diluído, foi feita uma diluição 1:20 da fórmula PTYG com exceção da concentração de agar que foi de 15g por litro de água destilada; e Extrato de Sedimento que continha os seguintes ingredientes por litro: 100ml de extrato de sedimento, 900 ml de água destilada e 15g de agar. O extrato de sedimento foi preparado misturando-se quantidades (peso) iguais de sedimento e água destilada com 1ml de solução de traços de elementos, deixando-se macerar por 24h à temperatura ambiente, sendo autoclavado por 1h à 127°C. Após decantação foi filtrado

varias vezes ainda quente em papel de filtro Laurent nº7. até obter-se um líquido perfeitamente claro. O pH final do extrato de sedimento assim como dos outros meios foi ajustado para 6,1 sendo o pH da subsuperfície do local amostrado. O filtrado foi repartido em porções de 100ml e depois esterilizado em autoclave por mais 30 minutos à 121°C. O extrato obtido foi límpido e de coloração âmbar. Depois de pronto, 100ml do extrato de sedimento foi misturado à 900ml de água destilada e 15g de agar.

TZ462

A amostra de sedimento foi preparada misturando-se 200g de sedimento a 800ml de água destilada esterilizada, a partir do qual foram efetuadas diluições em série para o sedimento e para água subterrânea. Para o sedimento preparou-se diluições de até 10^{-7} e para água subterrânea até 10^{-6} . Das frações resultantes das diluições foram efetuadas plaqueamento em duplicata adicionando-se 1ml de actidione em cada placa para os três meios. As placas foram incubadas aerobicamente em posição invertida por 1 semana (PTYG) e 2 semanas (PTYG diluído e extrato de sedimento) a 28°C.

As placas foram avaliadas primeiramente para o número de colônias totais em cada diluição de cada meio e por fim escolhendo a placa que possuía a contagem total entre 30-300 colônias dentro de cada grupo de diluições. A placa escolhida teve seu número de colônias transformado em unidade formadora de colônia por grama (UFC/g) de acordo com a diluição. Deste modo determinou-se qual meio de cultura é o mais adequado para estudos de bactérias de subsuperfície.

4.3 - Caracterização hidrogeológica

4.3.1 - Granulometria

Através deste ensaio, determina-se a distribuição das partículas sólidas do solo em classes de tamanho. Neste trabalho foi adotada a classificação da USDA (United States Department of Agricultural).

Este ensaio foi realizado de acordo com o método de pipetagem e peneiramento (CAMARGO et alli, 1986) no laboratório de Física do solo do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

4.3.2 - Coleta de amostras indeformadas

No local selecionado foi aberta uma trincheira com 1,2m de largura, 1,2m de comprimento e 90 cm de profundidade para a obtenção de amostras indeformadas de material do aquífero para realização de ensaios em laboratório.

Foram coletadas amostras em triplicata de três profundidades (30, 60, 90 cm) utilizando-se o método do cilindro (BLAKE & HARTGE, 1986) de 300 cm³ com o amostrador Uhland modificado, encamisado com um cilindro de aço que é cravado com o auxílio de um peso que corre livremente por uma haste vertical. As amostras obtidas foram mantidas no próprio anel metálico e envoltas com papel alumínio até chegar ao laboratório de Física do solo do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

4.3.3 - Densidade do solo

A densidade do solo é a razão entre a massa das partículas sólidas e o volume total da amostra de solo. A densidade do aquífero foi determinada no laboratório de Física do solo do IPT que utilizou o método do anel de volume constante descrito por BLAKE & HARTGE (1986). As amostras tiveram seus pesos saturados anotados e novamente determinados após secagem em estufa a 105°C.

4.3.4 - Condutividade hidráulica

O método adotado neste estudo é o da carga constante (KLUTE & DIRKSEN, 1986), baseado na aplicação direta da equação de Darcy para uma coluna

de solo com área de secção transversal uniforme. O teste de condutividade hidráulica foi realizado pelo laboratório de Física do Solo do IPT.

As amostras indeformadas do solo foram saturadas por capilaridade em uma cuba de saturação por 48 horas, até a sua superfície superior apresentar sinais de completa saturação. Após ter sido constatada a completa saturação, a amostra é submetida a uma carga hidráulica (h) de 7 cm durante 24 horas. Após este tempo, é medido o volume de água (V) que passou pela amostra durante ½ hora.

4.3.5 - Porosidade total (%)

A porosidade total, também foi calculada pelo laboratório de Física do Solo do IPT através da relação:

$$S_t = (1 - D_s / D_p) \cdot 100$$

Onde:

D_s - densidade do solo;

D_p - densidade das partículas

S_t - porosidade total

4.4 - Caracterização química da área

Em amostra de água subterrânea foram determinados os s parâmetros, carbono orgânico dissolvido, cloreto total, ferro total, orto fosfato, fosfato total, magnésio total, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e sulfato total. Todos os parâmetros analisados foram realizados no laboratório de análises químicas da CETESB , e foram baseados na 17ª edição do “STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER” APHA-AWWA-WPCF.

4.4.1 - Coleta de amostras de água

A água enviada para análise foi coletada dentro dos padrões de coleta sugeridos pela EPA (Environmental Protection Agency). As amostras foram coletadas com o auxílio de uma bomba de vácuo manual. Todos os frascos utilizados foram previamente limpos e esterilizados em laboratório, sendo hermeticamente fechados com tampa de teflon.

Todo o procedimento de amostragem foi realizado com luvas cirúrgicas esterilizadas, um novo par a cada nova operação, e o amostrador foi submetido ao mesmo processo de limpeza aplicado ao amostrador de solo.

4.4.2 - Análise de BTX

As amostras de água também foram submetidas a análise de compostos orgânicos voláteis (BTX). As análises seguiram o método 5030 da EPA que descreve a preparação e a extração de orgânicos voláteis pelo processo conhecido como “purge and trap”, associados ao método 8020 que descreve o processo de cromatografia gasosa com detector de fotoionização.

4.5 - Montagem do microcosmo

4.5.1 - Aspectos construtivos

O modelo físico de aquífero foi montado com placas de acrílico, suas dimensões e formato estão representados na figura 4.1.

O tamanho do modelo físico ficou limitado ao material disponível já existente, sendo que a altura mínima do modelo deveria ser aquela que permitisse a formação da zona não saturada, franja capilar e zona saturada.

O modelo físico foi construído com um corpo principal de 90 cm, onde 5 cm de cada extremidade foi separado por uma divisória permeável de acrílico. Este espaço reservado em cada extremidade representa a área de descarga e recarga do modelo, por onde a água foi recirculada.

Foram construídos e instalados dois piezômetros com profundidade de 45 centímetros, um poço de injeção de ar a 52 centímetros de profundidade, e um poço de injeção de nutrientes de 57 centímetros de comprimento totalmente perfurado. Dois visores de acrílico permeável foram construídos para observar melhor o nível d'água subterrânea no modelo e a fase livre do contaminante. Um esquema com o posicionamento de cada poço assim como, a posição dos visores são representados na figura 4.1 abaixo.

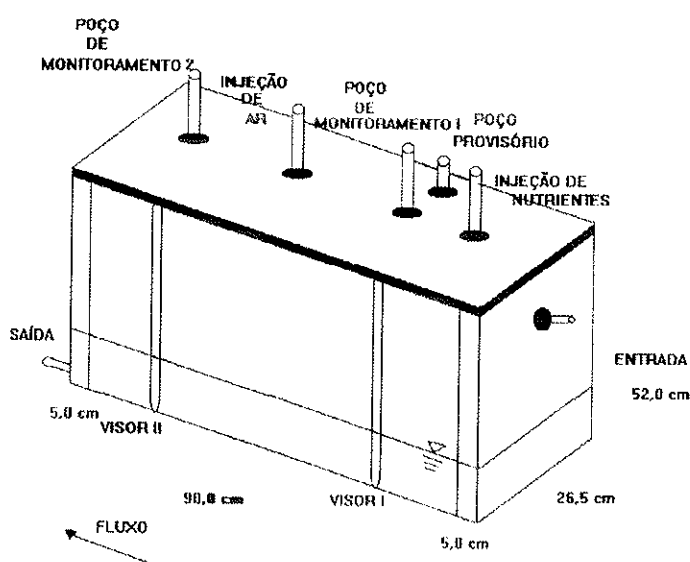


Figura 4.1 - Microcosmo com os poços e local de contaminação

Os poços de monitoramento foram construídos com mangueira cristal acoplados na sua extremidade a um tubo de acrílico com fundo fechado de 5 centímetros perfurado em toda sua extensão e revestidos com tecido do tipo “voil”, que impede a entrada de sedimento para dentro dos poços.

Tanto as canaletas laterais como os visores foram construídos com placas de acrílico perfuradas com furos de aproximadamente 1 centímetro distribuídos de maneira uniforme. Depois de furadas, as placas foram revestidas com tecido do tipo “voil”, esse mesmo tecido também cobriu a entrada e saída do modelo, para impedir que o sedimento fosse arrastado, e prejudicasse a visão e a circulação da água dentro do microcosmo.

4.5.2 - Coleta de sedimento e água para a montagem do microcosmo

O microcosmo foi preenchido com sedimento coletado da área selecionada. Construiu-se uma trincheira de onde o sedimento foi retirado com o auxílio de pá e enxada previamente limpas. Os primeiros centímetros do solo foram desprezados na coleta depois. Foi armazenado em caixa de PVC até chegar ao laboratório..

Ainda em campo, a água subterrânea foi coletada através de uma bomba de vácuo manual que foi utilizada nos 3 poços construídos exclusivamente para essa finalidade. A água amostrada foi armazenada em garrafas de PVC de 5 litros e mantidas a temperatura de 4°C até sua utilização.

4.5.3 - Preenchimento do microcosmo

Para que a estrutura do sedimento no microcosmo pudesse representar de forma mais adequada as condições hidrogeológicas do aquífero natural da área selecionado, o seu preenchimento foi efetuado com o cuidado para que a mesma densidade do aquífero natural fosse mantida.

Considerando que a densidade do aquífero natural é 1,6 e, o volume do microcosmo 124.020 cm^3 ou 124 litros, foi possível calcular a massa de sedimento (198,4 Kg) para o mesmo. O preenchimento foi feito de maneira que o sedimento ficasse uniforme mas sem compactação para não provocar alterações na condutividade hidráulica do aquífero no microcosmo. Desta maneira, este foi dividido em 10 partes de 5 centímetros cada, onde foi colocado 19,84 Kg de sedimento em cada 5 centímetros, sendo compactado com marteladas constantes

O sedimento antes de ser colocado no modelo, foi seco naturalmente permitindo que o sedimento se acomodasse melhor dentro do microcosmo. Com o sedimento muito úmido não se conseguiu uniformidade e com o sedimento totalmente seco poderia ocorrer a perda dos microorganismos existentes naturalmente no solo. A compactação do sedimento no modelo foi feita com o auxílio de um martelo de borracha. O preenchimento do modelo foi feito já com todos os poços posicionados.

Depois de preenchido com material geológico, a água foi adicionado pouco a pouco na canaleta de entrada do modelo até que o nível da água chegasse a 10 centímetros. Com essa quantidade, foi possível observar uma zona saturada de 10 cm, uma franja capilar de 8 cm, e uma zona não saturada de 34 centímetros.

Antes de contaminar o modelo, a água ficou recirculando por uma semana com a ajuda de uma bomba peristáltica modelo 1503 (Carlo Erba Strumentazione) interligada ao modelo por mangueiras de silicone de 0,030 de diâmetro interno. A recirculação promovia o fluxo e distribuição da água por toda a zona saturada.

4.6 - Contaminação do microcosmo

A contaminação foi realizada com gasolina, fornecida pela Petrobrás de Paulínea, sem os 22 % de etanol que são característicos das gasolinas automotivas brasileiras.

A adição da gasolina foi efetuada com ajuda de um equipo médico que proporcionou uma contaminação por gotejamento dentro do local de contaminação

através de um poço provisório. Esse processo durou 3 dias onde um total de 4,5 litros de gasolina contaminou o aquífero construído. A figura 4.2 esquematiza a pluma de gasolina no início da contaminação dentro do microcosmo.

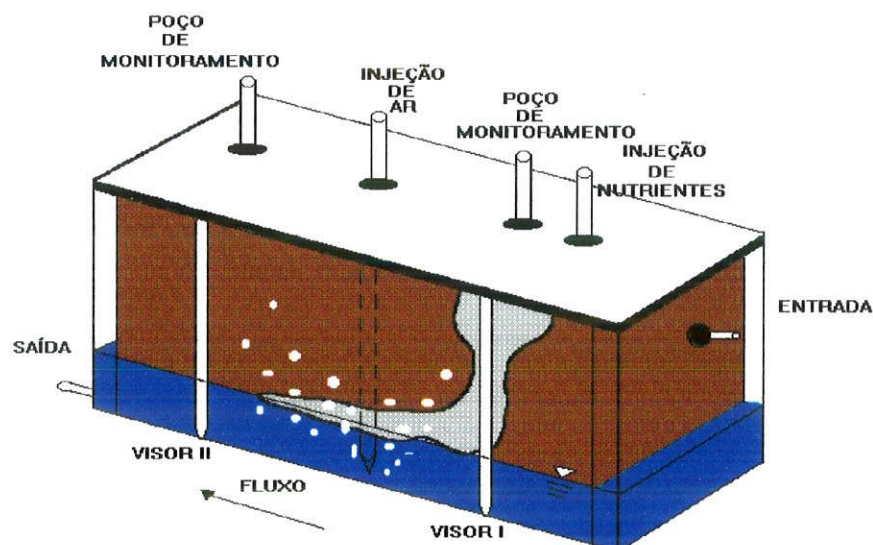


Figura 4.2 - Pluma de contaminação no microcosmo

A concentração de gasolina utilizada foi baseada nas informações de ROBINSON et alli (1990), que sugere não ultrapassar 200 mg/L de benzeno.

A contaminação ocorreu com a bomba peristáltica em funcionamento, a velocidade da água dentro do modelo foi calculada em 2,23 cm/h. Durante o período da contaminação e até o aparecimento de uma fase livre nos dois visores, foi feito um acompanhamento diário com o objetivo de observar o comportamento da pluma contaminante no microcosmo. Durante o período de monitoramento, este foi mantido envolto por uma lona opaca a fim de evitar o crescimento de algas em suas paredes e a fotooxidação do contaminante.

4.7 - Adição de nutrientes

A injeção de nutrientes começou quinze dias depois que o modelo foi contaminado, após a retirada da fase livre do contaminante, existindo portanto, somente as fases dissolvida, adsorvida e volátil do contaminante.

Os nutrientes adicionados seguiram a proporção 100C : 5N : 1P. O cloreto de amônia forneceu nitrogênio amoniacal e o fosfato de potássio, o fósforo. Assim, adicionou-se 324,82g de cloreto de amônia e 74,58g de fosfato de potássio.

As concentrações calculadas acima, foram dissolvidas separadamente na água originária do aquífero da área selecionada, e adicionadas por gotejamento ao microcosmo, da mesma maneira que foi efetuada a contaminação. O processo de adição de nutrientes durou um dia e meio.

4.8 - Injeção de ar

Ar comprimido foi injetado no microcosmo seguindo a técnica de "air sparging", ou seja um poço ou lança foi cravado no sedimento, dentro da zona saturada, a uma profundidade de 52 centímetros do microcosmo.

O poço ou lança foi projetado e construído pela empresa "Air Products" Gases Industriais e estava conectado por meio de mangueiras a saída de ar comprimido do laboratório e a um painel de controle de vazão de ar, onde estava instalado um rotâmetro modelo R2-15-A, Float Inox número 2. O ar comprimido que fornece o oxigênio molecular e funciona como receptor de elétrons para a biorremediação foi injetado numa vazão constante de 3.558 mm/ min, logo após a injeção dos nutrientes.

4.9 - Monitoramento do microcosmo

Para se ter um maior controle de todos os processos biogeoquímicos do modelo, seguiu-se um cronograma de amostragem que compreendeu os seguintes parâmetros:

Análises em amostras de água:

Análises Químicas: BTX, pH, Oxigênio Dissolvido, Eh, Nitrogênio Total, Nitrato, Fósforo Orgânico, Carbono Orgânico Total (TOC), Carbono Orgânico Dissolvido, e Temperatura.

Análise de Toxicidade Aguda: **Photobacterium phosphoreum**

Análises em amostras de sedimento:

Análise Microbiológica: bactérias heterotróficas

A amostragem de água subterrânea no microcosmo foi efetuada nos dois parâmetros e seguiu a mesma metodologia de coleta utilizada nas amostragens de água subterrânea realizadas na área selecionada. O volume amostrado foi sempre o mínimo necessário para as análises sendo que o volume retirado foi sempre repostado com a água subterrânea original do aquífero.

A amostragem do sedimento foi efetuada através de um amostrador de PVC construído especialmente para ser utilizado no modelo físico. O amostrador de PVC foi montado por um tubo de PVC graduado em centímetros, totalizando 70 centímetros de comprimento e 0.5 cm de diâmetro interno. Uma de suas extremidades foi afinada para cravar melhor no sedimento. Dentro do tubo de PVC existia um êmbolo que servia tanto para controlar a profundidade do sedimento amostrado como para expulsá-lo do amostrador.

As amostras de sedimento foram sempre retiradas na altura do nível d'água. Para que não houvesse uma desestruturação hidrogeológica no modelo, o número de amostragem teve que ser minimizado.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Caracterização preliminar da área

5.1.1 - Caracterização microbiológica

As tabelas 5.1 e 5.2, representam respectivamente os resultados microbiológicos preliminares em amostras de sedimento e água subterrânea antes da montagem do microcosmo.

Os resultados preliminares mostraram que existe baixa densidade de microorganismos na área em estudo, com uma população bacteriana na ordem de 10^3 UFC/g em amostras de sedimento, e na ordem de 10^2 UFC/g em amostras de água subterrânea. Os resultados dessas análises podem não representar a realidade já que o meio de cultura utilizado nesta etapa do trabalho pode não ser o mais adequado para se analisar bactérias de subsuperfície.

Os resultados da caracterização microbiológica preliminar também mostraram que a área se encontra livre de contaminação microbiológica.

Parâmetro	Resultado	Unidade de medida
Actinomiceto	ausente	UFC/ g
Bactérias precipitadora do ferro	$3,5 \times 10^3$	UFC/ g
Bactérias redutoras do sulfato	ausente	NMP/ 100g
Bactérias heterotróficas	$3,6 \times 10^3$	UFC/ g
Fungos - Bolores	50	UFC/ g
Fungos - Leveduras	180	UFC/ g
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ausente	NMP/ 100g

Legenda: NMP = número mais provável

UFC = unidade formadora de colônia

Parâmetro	Resultado	Unidade de medida
Actinomiceto	ausente	UFC/ ml
Bactérias precipitadora do ferro	$1,7 \times 10^2$	UFC/ ml
Bactérias redutoras do sulfato	4	NMP/ 100ml
Bactérias heterotróficas	$4,5 \times 10^2$	UFC/ g
Coliformes totais - TM	23	NMP/ 100ml
Coliformes fecais - TM	ausente	NMP/ 100ml
Fungos - Bolores	ausente	UFC/ ml
Fungos - Leveduras	ausente	UFC/ ml
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ausente	NMP/ 100ml

Legenda: NMP = número mais provável

UFC = unidade formadora de colônia

TM - tubos múltiplos

Os resultados das análises de toxicidade aguda pelo método de *Spirillum volutans* efetuadas tanto em amostras de sedimento e de água subterrânea estão respectivamente representadas nas tabelas 5.3 e 5.4. Já os resultados das análises de toxicidade aguda pelo método de *Photobacterium phosphoreum* também efetuadas em amostras de sedimento e água subterrânea estão representadas nas tabelas 5.5 e 5.6 respectivamente.

Os resultados de ambas análises mostraram que o material geológico e a água subterrânea do aquífero não apresentam qualquer toxicidade que possa afetar o crescimento microbiológico e assim, prejudicar o estudo.

Tabela 5.3 - Toxicidade aguda - sedimento e água subterrânea		
Parâmetro	Resultado	Unidade de medida
<i>S. volutans</i> - sedimento	N.T	MEC90 (%)
	< 1	Unidade tóxica
<i>S. volutans</i> - água subterrânea	90	MEC90 (%)
	1,1	Unidade tóxica
<i>P. phosphoreum</i> - sedimento	47,6	EC 50 (%)
	2,1	Unidade tóxica
<i>P. phosphoreum</i> - água subterrânea	83,9	EC 50 (%)
	1,2	Unidade tóxica

Legenda: MEC90 = concentração mínima efetiva da amostra que causa a perda da motilidade típica e/ou imobilização total de 90 % das bactérias *Spirillum volutans*.

N.T. = não tóxica

EC50= concentração efetiva da amostra que causa 50 % de redução na quantidade de luz emitida por *Photobacterium phosphoreum* a 15 graus Celsius.

5.1.2 - Caracterização bacteriológica do aquífero

Em virtude dos resultados preliminares discutidos no item 5.1.1, decidiu-se testar e avaliar diferentes meios de cultura com o objetivo de caracterizar, de forma adequada, a população bacteriana de subsuperfície.

A tabela 5.4 mostra os resultados dessas análises. Os resultados aqui encontrados são coerentes com os de BALKWILL (1985), que mostraram que as bactérias de subsuperfície cresceram mais em meio diluído do que em meio típico, nutricionalmente rico. Isso demonstra que as bactérias encontradas na subsuperfície estão adaptadas a crescer e sobreviver em condições oligotróficas. Este foi considerado o meio de cultura mais apropriado para quantificar a população bacteriana

de subsuperfície, assim, o meio PTYG diluído, foi o meio utilizado durante o monitoramento no microcosmo contaminado.

Os resultados apresentados nesta pesquisa também são semelhantes aos encontrados por WILSON (1983), GHIORSE (1985), BALKWILL (1985), BEEMAN (1987), que demonstram que os sedimentos dos aquíferos são habitados por um número considerável de bactérias, em torno de 10^6 UFC/g e a água subterrânea por uma população em torno de 10^2 - 10^4 UFC/ml.

Amostra	Meio de Cultura		
	PTYG	PTYG diluído	Extrato de Sedimento
Água Subterrânea - Abr/94 UFC/ml	$4,0 \times 10^4$	$1,18 \times 10^5$	$4,0 \times 10^2$
Água Subterrânea - Jan/95 UFC/ml	$4,0 \times 10^3$	$8,0 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$
Sedimento - Abr/94 UFC/g	$3,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	$4,0 \times 10^3$
Sedimento - Jan/95 UFC/g	$8,0 \times 10^3$	$8,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^4$

5.1.3 - Caracterização hidrogeológica

As tabelas 5.5 e 5.6 representadas abaixo mostram as características hidrogeológicas do aquífero que apresenta pH 6,1.

Comparando-se a caracterização hidrogeológica com os dados da literatura discutidos na revisão bibliográfica para a tecnologia de biorremediação com injeção de ar, conclui-se que o aquífero selecionado possui granulometria arenosa e homogênea e condutividade hidráulica adequadas para o efetivo sucesso dessa tecnologia.

Profundidade (cm)	Densidade do solo (g/cm ³)	Condutividade hidráulica (cm/s)	Porosidade total (%)
30	1,50	14 x10 ²	39,98
60	1,58	16 x10 ²	40,06
90	1,69	12x10 ²	42,78

	Areia	Silte	Argila	Total
Massa (g)	88,9	0,2	0,0	88,8
Porcentagem	99,8	0,2	0,0	100,0

5.1.4 - Caracterização química

A tabela 5.7 mostra os resultados analítico da caracterização química da água subterrânea usada no microcosmo. Observa-se que em relação aos parâmetros para avaliação da qualidade, esta água atende aos padrões de potabilidade de acordo com a Portaria 36 (MS/ 90). Em relação aos nutrientes necessários para o favorecimento da biorremediação observa-se a necessidade da adição.

Parâmetro	Resultado
Carb. org. Dissol.	3,4 mg/l
Cloreto total	42,0 mg/l
Ferro Total	0,05 mg/l
Fósf. Orto Total	0,005 mg/l
Fosfato Total	0,025 mg/l
Magnésio Total	<2,0 mg/l
Nit. Amoni. Total	0,14 mg/l
Nit. Nitrato	0,82 mg/l
Nit. Nitrito	<0,005 mg/l
Sulfato Total	7 mg/l

5.2 - Monitoramento e avaliação da biorremediação com “air sparging” da zona saturada

Depois da fase de contaminação que durou três dias, até a primeira amostragem do monitoramento, acompanhou-se a formação e o comportamento da pluma de contaminação através dos visores do microcosmo.

No segundo dia de contaminação foi possível observar uma pequena fase livre com 0,4 cm de espessura no visor I. No terceiro dia, a fase livre no mesmo visor, era de 2 cm e, no quinto dia, era de 8 cm. A partir deste dia, foi possível observar pelo visor I que a fase livre presente empurrava a água para baixo. No sexto dia, a fase livre no visor I chegou a 13 cm, e praticamente não se observava mais água neste visor, enquanto que no visor II e nas canaletas de entrada e saída, o nível d'água aumentou em média 1,5 cm. Isto demonstra as dificuldades de avaliação da espessura da fase livre em poço de monitoramento para a avaliação da quantidade de gasolina vazada em postos de serviços (KEMBLOWSKI & CHIANG, 1990; LENHARD & PARKER, 1990; TESTA, 1991).

Estas observações foram efetuadas, pois a remoção da fase livre só seria executada quando o contaminante estivesse distribuído por todo o microcosmo, ou seja, quando aparecesse no visor II.

A partir do oitavo dia, o tamanho da fase livre no visor I começou a diminuir e pela primeira vez, observou-se a presença de vapores no visor II. No décimo sétimo dia de acompanhamento da pluma de contaminação, retirou-se a fase livre, quando existia 7,0 cm no visor I e 5 cm no visor II. Aguardou-se até 22º dia para certificar-se de que não existia a presença de fase livre, para então iniciar o processo de monitoramento da biodegradação da gasolina dissolvida.

No tempo designado $T_1 = 1$, 1ª dia de monitoramento, ocorreu a primeira amostragem do microcosmo e no $T_{13} = 216^\circ$ dia, a última. A adição de nutrientes e ar comprimido ocorreu 19 dias depois de vazado, entre o T_1 e T_2 .

Em função dos resultados obtidos para a concentração de BTX (ver tabelas 5.8 e 5.9), depois de 135 dias de monitoramento, o nível d'água dentro do microcosmo foi elevado de 5 cm para 25 cm (figura 5.1), objetivando a minimização da volatilização e dissolução do contaminante que estava adsorvido na matriz sólida do aquífero. Também para minimizar a volatilização, as canaletas de entrada e saída, foram preenchidas com sedimento.

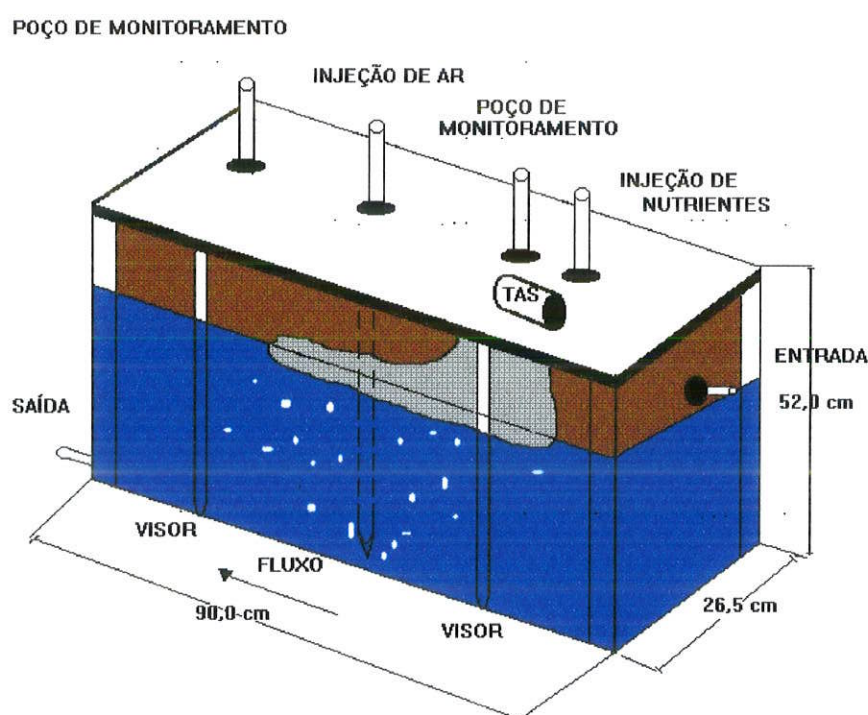


Figura 5.1 - Representação do microcosmo com o nível d'água elevado

As tabelas 5.8 e 5.9 mostram os resultados obtidos durante o período de monitoramento da água subterrânea, com exceção dos resultados de densidade bacteriana analisados em sedimento que estão representados na tabela 5.10. Os resultados obtidos nos dois pontos de monitoramento foram bastante semelhantes, desta forma, apenas os resultados da tabela 5.8 serão discutidos neste trabalho.

Tabela 5.8 - Variação de parâmetros físicos, químicos e toxicidade no microcosmo - ponto 1											
T/dia	Temp °C	pH	Eh (mV)	O.D ¹ (mg/L)	B ² (mg/L)	T ³ (mg/L)	X ⁴ (mg/L)	P-PO ₄ T (mg/L)	N-total (mg/L)	C.O.D ⁵ (mg/L)	Toxicidade aguda EC 50 ⁶ (%) / UT ⁷
T ₀ = 1	18	6,6	150	5,3	289	308	230	< 0,005	0,71	77	
T ₁ = 14	19	6,0	100	5,8	278	295	222	< 0,005	0,2	3300	19,8 / 5,0
T ₂ = 28	19	5,5	180	7,5	265	280	211	0,117	753	2200	11,2 / 8,9
T ₃ = 42	21	5,15	128	6,8	250	263	200	0,270	7400	1800	7,2 / 13,9
T ₄ = 56	21	5,07	125	6,5	205	203	175	0,320	5500	1100	5,1 / 19,6
T ₅ = 70	22	4,84	126	5,2	135	123	135	0,060	3300	530	6,3 / 15,9
T ₆ = 84	22	4,5	150	5,0	45	25	85	0,060	4300	505	5,8 / 17,2
T ₇ = 98	23	4,5	153	5,7	4,26	N.D ⁸	26	0,180	2800	265	4,6 / 21,7
T ₈ = 112	20	5,0	143	5,8	N.D ⁸	N.D ⁸	13	0,210	1800	227	4,9 / 20,4
T ₉ = 126	20	5,0	154	6,0	N.D ⁸	N.D ⁸	N.D ⁸	0,060	2500	145	6,0 / 16,7
T ₁₀ = 140	21	6,1	145	6,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	0,060	110	48,0	N.T ⁹ / < 1
T ₁₁ = 154	21	4,5	167	6,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	0,100	2300	42,0	N.T ⁹ / < 1
T ₁₂ = 181	24	5,5	100	6,8	N.D ⁸	N.D ⁸	N.D ⁸	0,200	700	34,0	N.T ⁹ / < 1
T ₁₃ = 216	22	6,3	170	6,8	N.D ⁸	N.D ⁸	N.D ⁸	< 0,10	580	18,0	N.T ⁹ / < 1

1 - O.D.: oxigênio dissolvido

2 - B: benzeno

3 - T: tolueno

4 - X: xileno

5 - C.O.D: carbono orgânico dissolvido

6 - EC 50: Concentração efetiva da amostra que causa 50% de redução na quantidade de luz emitida por *Photobacterium phosphorum* a 15 graus Celsius;

7- U.T.: Unidade Tóxica

8 - N.D.: não detectado. Limite de detecção do aparelho para benzeno 0,01 ppb

9 - N.T.: não tóxica

Tabela 5.9 - Variação de parâmetros físicos, químicos e toxicidade no microcosmo - ponto 2

T/dia	Temp °C	pH	Eh (mV)	O.D ¹ (mg/L)	B ² (mg/L)	T ³ (mg/L)	X ⁴ (mg/L)	P-PO ₄ T (mg/L)	N-total (mg/L)	C.O.D ⁵ (mg/L)	Toxicidade aguda EC 50 ⁶ (%) / UT ⁷
T ₀ = 1	18	6,6	150	5,3	285	303	226	< 0,005	0,93	74	
T ₁ = 14	19	5,64	83	3,8	271	288	218	< 0,005	0,1	3280	16,6 / 5,1
T ₂ = 28	19	5,62	178	6,9	259	276	210	0,150	590	2215	9,6 / 10,4
T ₃ = 42	21	5,07	112	6,8	2480	260	200	0,090	800	1808	7,2 / 13,9
T ₄ = 56	21	5,34	108	6,5	201	198	171	0,360	1300	1112	7,3 / 13,7
T ₅ = 70	22	5,48	90	5,2	137	120	129	0,060	900	544	3,8 / 26,3
T ₆ = 84	22	5,6	97	5,0	43	23	81	0,090	1200	506	8,4 / 11,9
T ₇ = 98	23	5,6	112	5,5	5,6	N.D ⁸	27	0,060	1300	267	6,2 / 16,1
T ₈ = 112	20	6,04	114	5,3	N.D ⁸	N.D ⁸	11	< 0,050	1300	229	16,5 / 6,1
T ₉ = 126	20	6,38	145	5,8	N.D ⁸	N.D ⁸	N.D ⁸	0,090	380	148	17,3 / 5,8
T ₁₀ = 140	21	6,28	153	6,0	N.D ⁸	N.D ⁸	N.D ⁸	< 0,050	270	52	49,3 / 2,0
T ₁₁ = 154	21	6,12	167	5,7	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 0,050	2100	45	N.T ⁹ / < 1
T ₁₂ = 181	24	5,8	170	6,1	< 2,0	< 2,0	< 2,0	0,500	1200	36	N.T ⁹ / < 1
T ₁₃ = 216	22	6,3	173	6,5	N.D ⁸	N.D ⁸	N.D ⁸	< 0,10	3700	21	N.T ⁹ / < 1

1 - O.D.: oxigênio dissolvido

2 - B: benzeno

3 - T: tolueno

4 - X: xileno

5 - C.O.D: carbono orgânico dissolvido

6 - EC 50: Concentração efetiva da amostra que causa 50% de redução na quantidade de luz emitida por *Photobacterium phosphorum* a 15 graus Celsius;

7- U.T.: Unidade Tóxica

8 - N.D.: não detectado. Limite de detecção do aparelho para benzeno 0,01 ppb

9 - N.T.: não tóxica

Durante a implementação da tecnologia de injeção de ar, foi mantido constante a aplicação de ar comprimido na vazão de 3.558 mm/ min. Como observa-se nas tabelas 5.8 e 5.9, os parâmetros potencial redox (Eh) e oxigênio dissolvido (OD) se mantiveram relativamente constante e com correlação positiva refletindo apenas variações inerentes do sistema de fornecimento de ar nas instalações do laboratório.

A variação de pH demonstrou que durante o processo de biodegradação ocorreu uma acidificação do meio provavelmente em função da produção de ácidos orgânicos provenientes da degradação parcial dos compostos BTX até o T₇. Após este período, que coincide com o crescimento máximo microbiano, ocorre uma recuperação do pH demonstrando a biodegradação total desses ácidos orgânicos até gás carbônico e água.

Em relação ao nitrogênio total observou-se um aumento inicial seguido de um decaimento. Não foi possível uma avaliação adequada deste parâmetro pois não foi efetuada análises da série nitrogenada completa para os parâmetros, N-orgânico, N-amoniacal, N-nitrato, N-nitrito e N-total. Lembra-se que o nitrogênio foi adicionado em solução nutriente a montante, próximo do poço de monitoramento do ponto 1, bem como da lança de injeção de ar comprimido, e que a contagem microbiológica foi efetuada próximo ao poço de monitoramento do ponto 2. Esta variação demonstrou que até o T₃ a solução de nutrientes ainda não tinha atingido o ponto 1 de monitoramento. Isto pode ser observado na tabela 5.9 onde a concentração de N-total é bem menor.

Uma outra possibilidade para as menores concentrações de N-total do ponto 2, seria um maior crescimento microbiano em função da concentração de fase livre e menor toxicidade

O parâmetro carbono orgânico dissolvido (COD) mostrou ser um bom parâmetro indicador do decaimento do BTX pois ao longo do tempo sua concentração também foi diminuindo.

Já a toxicidade aguda analisada em água não mostrou ser um bom parâmetro indicador do decaimento do BTX pois seu comportamento observado não foi o

esperado, não acompanhou o decaimento das concentrações dos compostos contaminantes.

Inicialmente, se pretendia também analisar em amostras de sedimento o parâmetro TPH (hidrocarbonetos totais) através de procedimento desenvolvido por AVANCINI et alli, (1996) baseado no método 418.1 da EPA. Apesar de ser um parâmetro extremamente importante, tal análise neste estudo não foi realizada devido as limitações físicas inerente a este estudo. Inúmeras amostragem de sedimento no microcosmo causariam uma alteração em sua estrutura modificando sua densidade e porosidade. Mesmo assim, acredita-se que a análise de TPH em solos possa contribuir tanto para o diagnóstico e mapeamento de plumas de contaminação com hidrocarboneto poliaromáticos, quanto para o monitoramento de sua remediação (AVANCINI et alli, 1996).

Tabela 5.10 - .Variação da densidade bacteriana no microcosmo	
T	Densidade Bacteriana UFC/g
13	$6,0 \times 10^3$
43	$50,0 \times 10^7$
57	$3,2 \times 10^{10}$
85	$2,8 \times 10^{10}$
210	$3,6 \times 10^3$

As curvas obtidas da biodegradação dos compostos benzeno, tolueno, e xileno (BTX) são apresentadas nas figuras 5.2, 5.3, e 5.4.

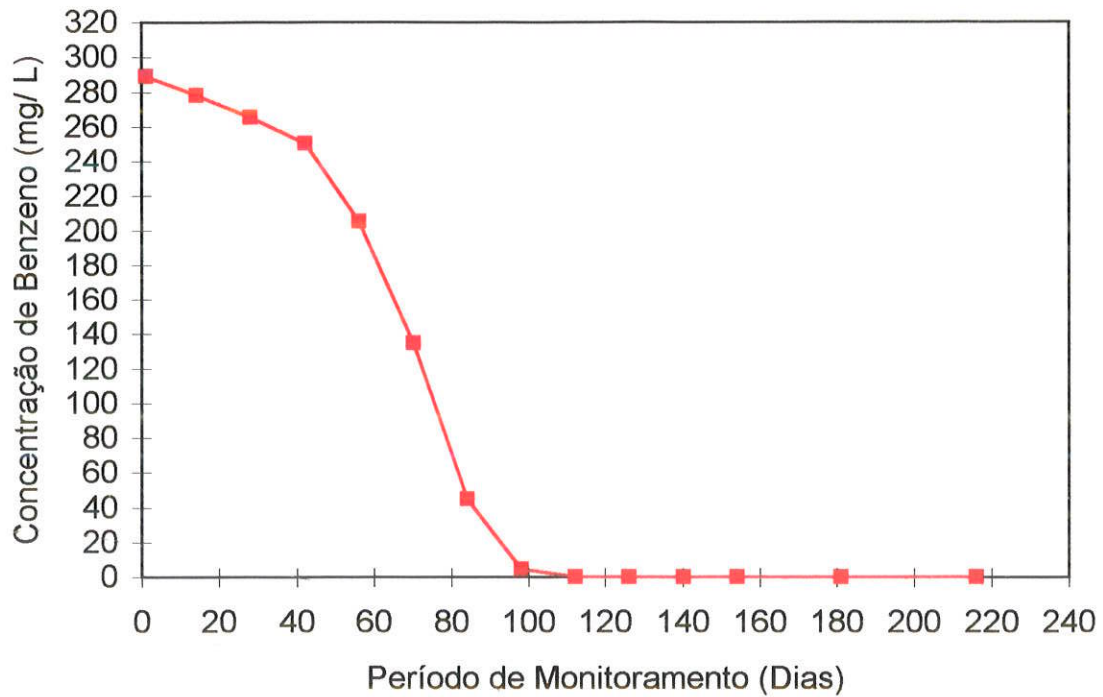


Figura 5.2 - Biodegradação de Benzeno

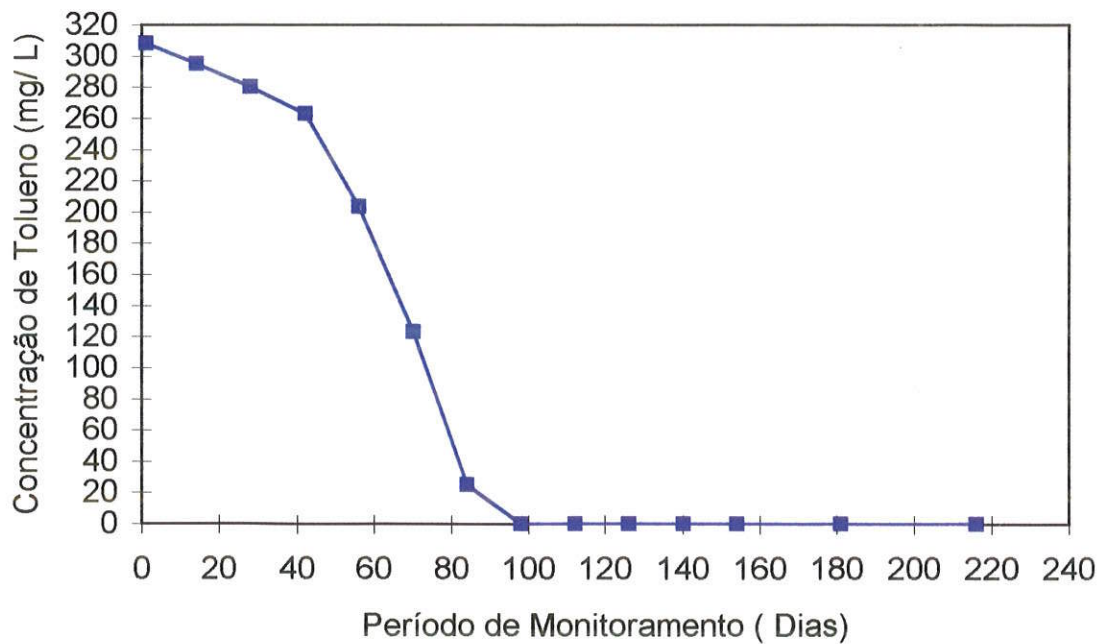


Figura 5.3 - Biodegradação de Tolueno

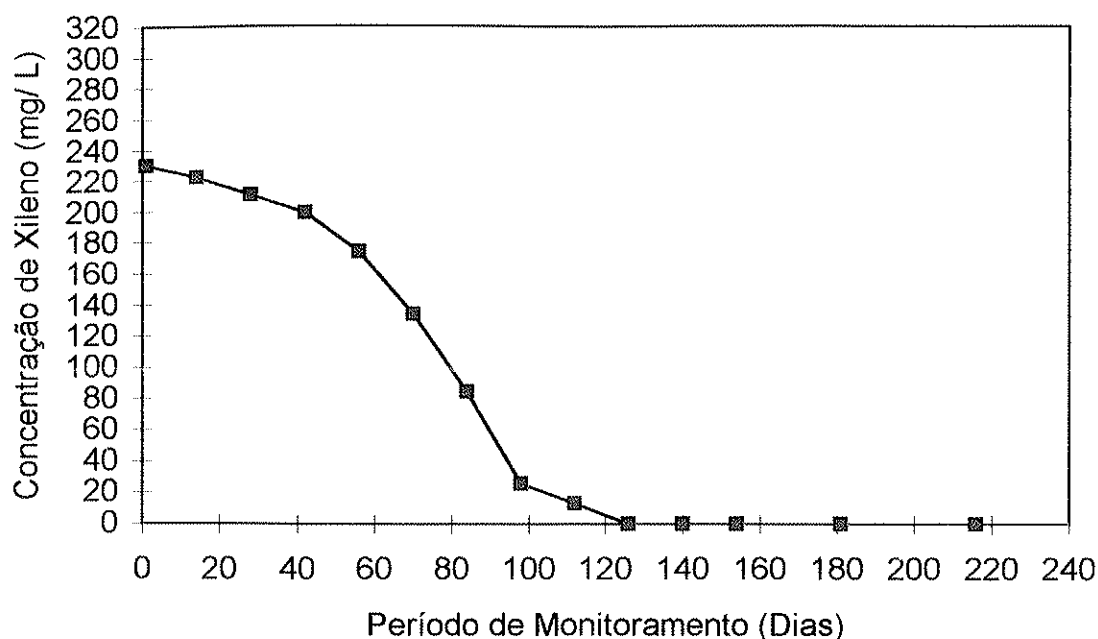


Figura 5.4 - Biodegradação de xileno

Através da adição de 4,5 litros de gasolina injetado na zona não saturada do microcosmo obteve-se a concentração inicial ($T_0 = 1$) dos compostos BTX no microcosmo de 289 mg/L de benzeno, 308 mg/L de tolueno e 230 mg/L de xileno. A adição de ar comprimido e nutrientes ocorreu após 25 dias de monitoramento.

Segundo os dados da literatura a meia vida de BTX é 10, 7 e 16 dias respectivamente, sendo que trabalhos avaliando a biodegradação destes compostos (KARLSON & FRANKENBERGER, 1989 e SANTOS, 1996) demonstraram que o tolueno sempre degrada mais rápido seguido pelo benzeno.

Neste experimento todos os compostos BTX foram completamente degradados num período máximo de 126 dias. O tolueno foi biodegradado mais rapidamente, depois de 98 dias, não era mais detectado seguido do benzeno, que teve sua completa biodegradação depois de 112 dias, e do xileno, que depois de 126 dias não foi mais detectado.

Observando se as figuras 5.2, 5.3 e 5.4, fica demonstrado que durante o processo de biodegradação de BTX, ocorreu um período de aclimação de 42 dias das bactérias heterotróficas totais, o que esta de acordo com a literatura (SPAN & VANVELD, 1983), correspondendo a fase lag da figura 5.5. Após este período os compostos BTX são efetivamente biodegradados, variando o tempo de acordo com a meia vida de cada composto. Isto também pode ser observado nas figuras 5.6 e 5.7 que mostra o decaimento da concentração de matéria orgânica (BTX) e aumento do crescimento bacteriano no microcosmo. Comparando-se essas figuras, observa-se que após 112 dias de monitoramento a concentração de BTX não era detectada refletindo um retorno da densidade bacteriana aos valores iniciais de 10^3 UFC/g.

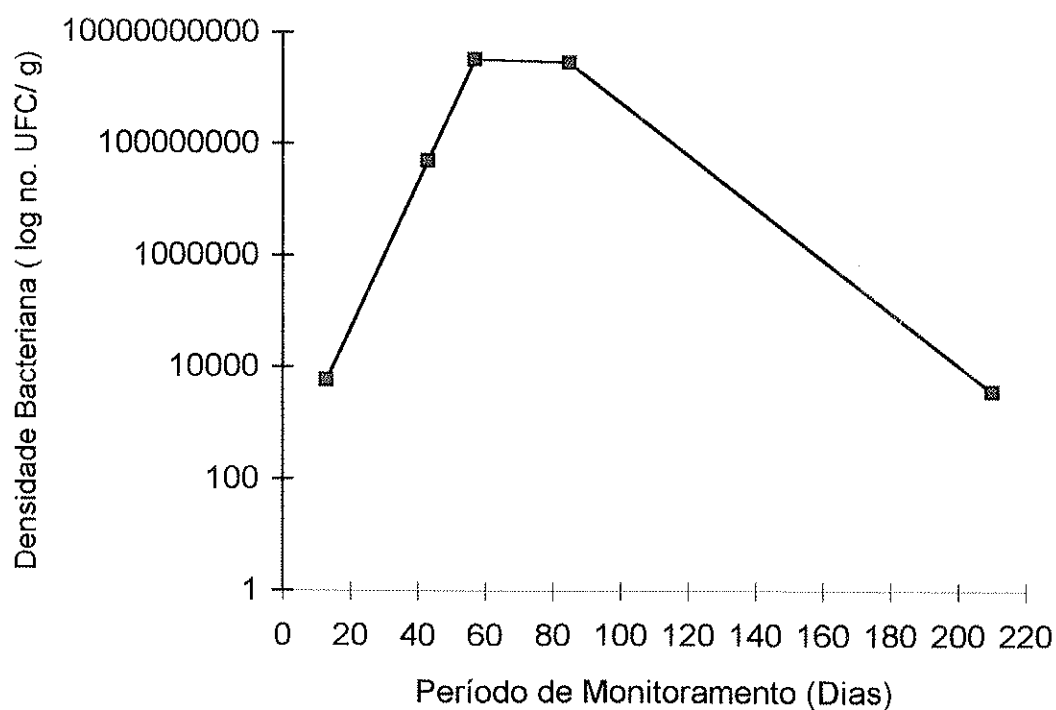


Figura 5.5 - Densidade da população bacteriana no microcosmo

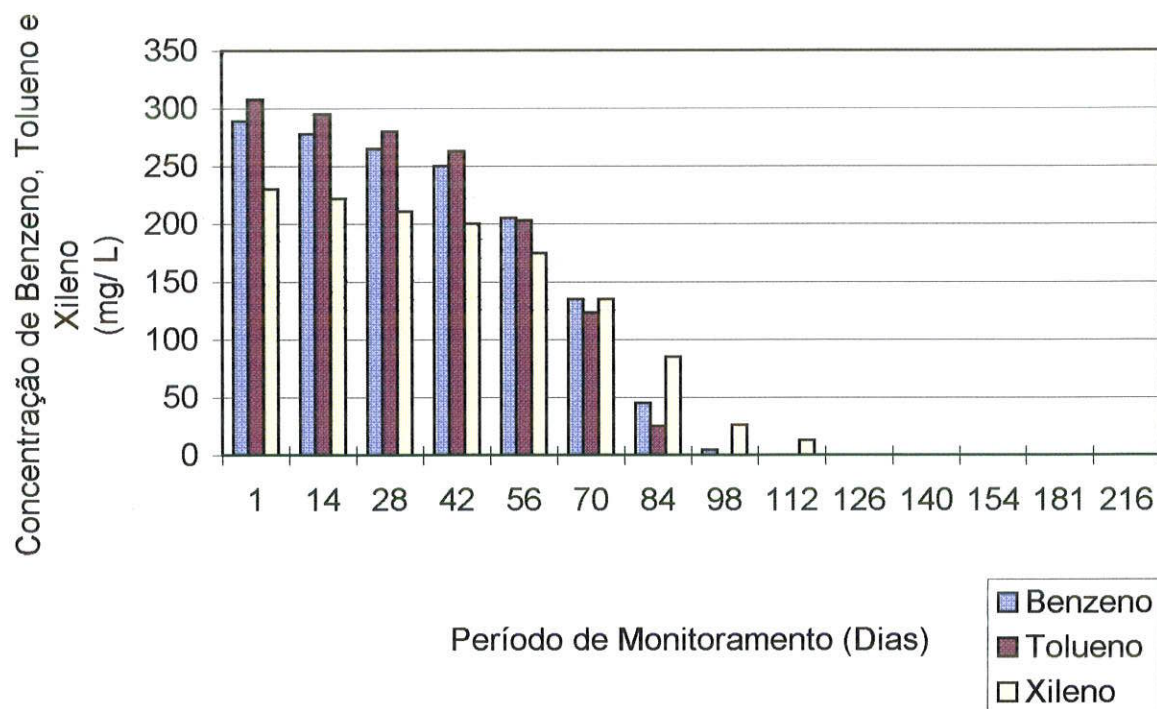


Figura 5.6 - Biodegradação de BTX

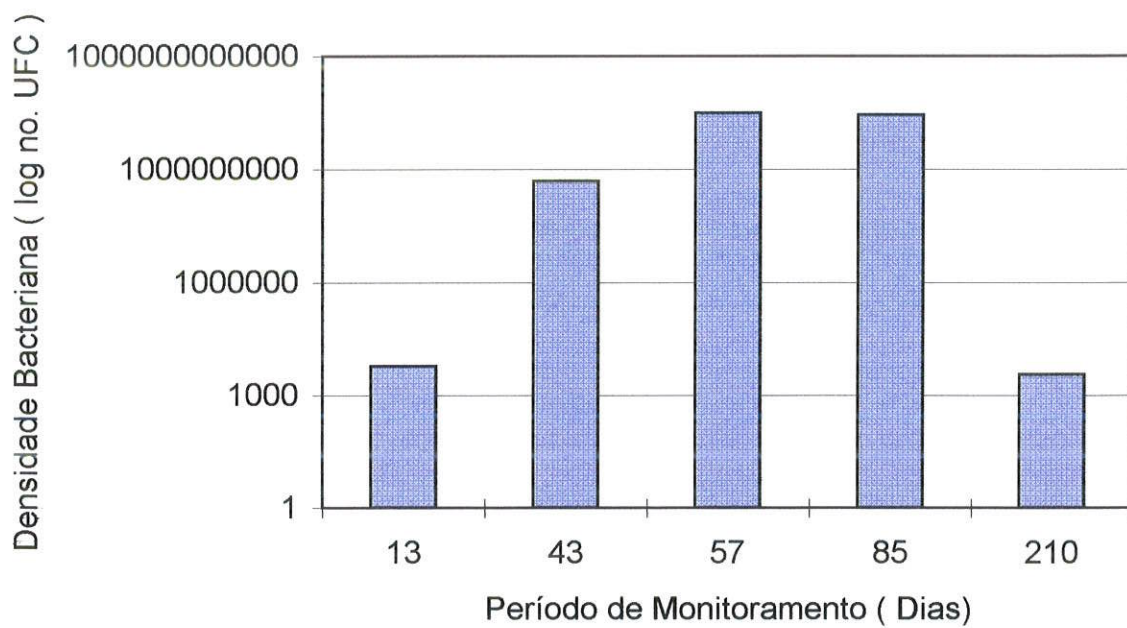


Figura 5.7 - Crescimento bacteriano no microcosmo durante o monitoramento

6 - CONCLUSÕES

CARACTERIZAÇÃO

- ✓ A área escolhida para o estudo se mostrou bastante adequada pois se apresentava livre de contaminação microbiológica, e tanto o material geológico quanto a água subterrânea do aquífero não apresentaram qualquer toxicidade, fato que poderia prejudicar o estudo de biorremediação.
- ✓ O meio PTYG diluído foi considerado o meio mais apropriado para quantificar a população bacteriana de subsuperfície e por isso foi o meio utilizado durante o monitoramento no microcosmo contaminado.
- ✓ O aquífero da área escolhida apresentou uma população bacteriana de 10^6 UFC/g em sedimentos e 10^2 - 10^4 UFC/ml em água, densidade suficiente para se implantar a tecnologia de biorremediação.
- ✓ O aquífero selecionado possui granulometria arenosa e homogênea, e condutividade hidráulica adequadas para o sucesso da tecnologia de biorremediação.
- ✓ Os resultados da análise química da água do aquífero mostraram que a água subterrânea atende aos padrões de potabilidade (portaria 36 MS/90), mas observa-se a necessidade de adição de nutrientes para implantação da tecnologia.

MONITORAMENTO

- ✓ O microcosmo utilizado se mostrou adequado para o estudo de biorremediação “in situ” através da tecnologia de “air sparging”.

- ✓ A fase livre quando presente, foi detectada nos poços de monitoramento em níveis variados, esse fato, em escala real, pode dificultar a avaliação da espessura da fase livre existente no aquífero.
- ✓ O processo de biodegradação promove uma acidificação do meio provavelmente em função da produção de ácidos orgânicos proveniente da degradação parcial dos compostos BTX.
- ✓ O parâmetro carbono orgânico dissolvido mostrou ser um bom parâmetro indicador do decaimento do BTX pois ao longo do tempo sua concentração também foi diminuindo.
- ✓ O parâmetro toxicidade aguda analisado em água, não mostrou ser um bom parâmetro indicador do decaimento do BTX, pois não acompanhou o decaimento da concentração do contaminante.
- ✓ Mesmo não sendo avaliada neste trabalho, acredita-se que a análise de TPH em solos possa contribuir tanto para o diagnóstico e mapeamento de plumas de contaminação com hidrocarbonetos poliaromáticos, quanto para o monitoramento de sua remediação.
- ✓ Durante o processo de biodegradação de BTX, ocorreu um período de aclimação de 42 dias das bactérias heterotróficas totais encontradas no microcosmo.
- ✓ Após o período de aclimação, os compostos BTX foram efetivamente biodegradados, variando o tempo de acordo com a meia vida de cada composto (tolueno 98 dias, benzeno 112 dias e xileno 126 dias).
- ✓ O decaimento da concentração dos compostos contaminantes foi acompanhado por um aumento na densidade da população bacteriana que, voltou aos seus valores de densidade iniciais assim que a concentração de BTX não era mais detectada, caracterizando deste modo, o processo de biorremediação.

✓ Neste estudo, a tecnologia de “air sparging” foi bastante eficiente. Essa tecnologia que é relativamente nova, quando aplicada adequadamente tende a ser uma das tecnologias de remediação com melhor relação custo/benefício para tratamentos de hidrocarbonetos de petróleo.

7 - GLOSSÁRIO

Abiótico - Componente do ecossistema que não inclui seres vivos, por exemplo, substâncias minerais, os gases e os elementos climáticos isolados.

Acimatação - É o ajuste gradual e reversível da fisiologia e morfologia a mudanças nas condições ambientais.

Adsorção - Aderência de moléculas sobre uma superfície mineral ou de partículas sólidas por meios físicos sem comportar interação química.

Adveção - Processo de transferência de calor ou matéria devido ao movimento horizontal das massas de ar ou de água.

Aeróbio - Organismo cuja vida é dependente ou que se desenvolve na presença de oxigênio livre.

“Air sparging” - Injeção de ar dentro da água subterrânea para remover químicos voláteis e liberar oxigênio, o qual promove crescimento de microbiano.

“Air stripping” - Processo acima do solo usado para remover contaminadores voláteis da água. Envolve exposição da superfície da água a um grande volume de ar, geralmente fluindo a água por uma torre em uma direção e o ar pela torre na direção oposta.

Anabolismo - Metabolismo construtivo que forma substâncias mais complexas típicas do organismo, a partir de precursores mais simples derivados dos alimentos.

Anaeróbio - Organismo que não requer oxigênio para viver e reproduzir.

Aqüífero - Formação geológica que armazena água, permite o movimento de determinado volume sob condições naturais, e fornece água em quantidades significantes.

Bactéria - Um organismo unicelular de tamanho microscópico. As bactérias são ubíquas no meio ambiente, habitando a água, solo, matérias orgânicas, e os corpos de plantas e animais.

Benzeno - Substância química composta de seis átomos de carbono arranjados em um anel hexagonal, com um átomo de hidrogênio preso a cada carbono.

Biaugmentation - A adição de microorganismos não-nativos em um local.

Biodegradação - Conversão biologicamente mediada de um composto para outro.

Biomassa - Massa total de microorganismos presentes em uma certa quantidade de água ou solo.

Biorremediação - Uso de microorganismos para controlar e destruir contaminantes.

Biorremediação engenherada - Tipo de biorremediação que aumenta o crescimento e a atividade degradativa dos microorganismos pelo uso de sistemas engenherados fornecendo nutrientes, receptores de elétrons e outros materiais que estimulam o crescimento.

Bioremediação intrínseca - Um tipo de biorremediação “in situ” que administra as capacidades inatas de micróbios de ocorrência natural para degradar contaminantes sem nenhuma interferência da engenharia para estimular o processo.

Biotransformação - Transformação catalizada micróbicamente de uma substância química para outro produto.

“Bioventing” - Circulação de ar através da subsuperfície para remover contaminantes voláteis e liberar oxigênio, o qual estimula os microorganismos para degradar contaminantes remanescentes.

BTEX - Abreviação para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. São compostos presentes na gasolina e outros produtos derivado de petróleo.

Catabolismo - Metabolismo destrutivo, de decomposição, degradação e excreção, que geralmente libera energia e resulta em estados maiores de oxidação.

Cinética - Refere-se ao índice pelo qual uma reação ocorre.

Coluna de carvão - Processo acima do solo para remover contaminantes do solo ou do ar. Envolve contato entre a água e o ar e carvão ativado, na qual absorve os contaminantes, geralmente fluindo a água ou ar através de colunas repletas de carvão.

Cometabolismo - Uma população se beneficia do subproduto de uma reação de outra população sem prejudicar a primeira.

Composto inorgânico - Uma substância química que não é baseada em ligações covalentes de carbono. Exemplos importantes são metais, nutrientes como nitrogênio e fósforo, minerais e dióxido de carbono.

Composto orgânico - Um composto formado de átomos de carbono, tipicamente ligados em correntes ou anéis.

Convecção - Movimento vertical, ascendente ou descendente, de massas de ar ou de água, através de um mecanismo circular, duplo e oposto, ocasionado por diferenças de temperatura.

Cromatógrafo de Gás - Instrumento usado para identificar e quantificar químicos voláteis numa amostra.

Doador de Elétron - Composto que doa elétrons (portanto é oxidado) nas reações de produção de energia e são essenciais para o crescimento de microorganismos e no processo de bioremediação. Na biorremediação o contaminante orgânico frequentemente serve como doador de elétron.

Enzima - Uma proteína criada por organismos vivos para ser usado na transformação de um composto específico. A proteína serve como um catalizador na transformação de um composto bioquímico.

Espectrômetro de massa - Instrumento usado para identificar a estrutura química de um composto. Normalmente, as substâncias químicas no composto são separadas previamente por cromatografia.

“Ex situ” - termo em latim referente a remoção de substância de sua posição natural ou originária.

Fase não aquosa do líquido - Solução líquida que não se mistura facilmente com água. Muitos contaminantes da água subterrânea, incluindo solventes clorinizados e muitos produtos de petróleo, entram na subsuperfície em fases de soluções não aquosas.

Galeria de infiltração - Sistema de mecânico usado para injetar substâncias que estimulam microorganismos na subsuperfície. Galerias de infiltração consistem tipicamente de canos subterrâneos perfurados através dos quais a água contendo os materiais de estimulação apropriados é bombeada.

Gradiente hidráulico - Mudança na diferença de nível (ex., pressão da água) por unidade de distância em uma dada direção, tipicamente na direção do fluxo principal.

Hidrocarboneto - Uma substância química composta de carbono e hidrogênio em qualquer variedade de configuração. Produtos de petróleo, assim como muitas substâncias químicas sintéticas industriais, contém vários hidrocarbonetos diferentes.

Hidrocarboneto de petróleo - Uma substância química derivada de petróleo por vários processos de refinaria. Exemplos incluem gasolina, óleo combustível, e uma vasta escala de produtos químicos usados na manufatura e indústria.

“In situ” - Termo latim que significa “ no lugar” - na posição natural ou original.

Indução de enzima - Um processo pelo qual um organismo sintetiza uma enzima em resposta à exposição de um produto químico específico, o indutor.

“Land farming” - Processo acima do solo usado para estimular microorganismos para degradar contaminantes na terra. Este processo envolve propagação do solo, adição de nutrientes e o, cultivo.

Metabolismo - Reações químicas em células vivas que convertem fontes de alimento para energia e nova massa da célula.

Microcosmo - Um recipiente montado em laboratório que se assemelhe o máximo possível com as condições de um ambiente natural.

Microorganismo - Um organismo de tamanho microscópico ou submicroscópico. Microorganismos podem destruir contaminantes usando-os como fonte de alimento para o seu próprio crescimento e reprodução.

Mineralização - Completa degradação de um químico orgânico para dióxido de carbono, água e possivelmente outros compostos inorgânicos.

Oxidação - Transferência de elétrons para fora de um composto, como um contaminante orgânico. A oxidação pode suprir energia que os microorganismos usam para o crescimento e reprodução. Frequentemente (mas não sempre), a oxidação resulta na adição de um átomo de oxigênio e/ou a perda de um átomo de hidrogênio.

Organismo geneticamente construído - Um organismo cujos genes foram alterados por humanos. Por exemplo, pesquisadores têm usado a engenharia genética para dar à bactéria a capacidade de degradar produtos químicos perigosos que normalmente resistem à biodegradação.

Permeabilidade intrínseca - Uma medida da facilidade relativa com a qual um líquido passa através de um instrumento poroso (geralmente solo ou sedimento). Permeabilidade intrínseca depende da forma e tamanho dos poros pelo qual o líquido passa.

Pluma - Zona de contaminantes dissolvidos. Uma pluma geralmente origina-se da zona contaminante e se estende por uma distância na direção do fluxo da água subterrânea.

Receptor de elétrons - Composto que recebe elétrons (portanto é reduzido) nas reações de produção de energia e são essenciais para o crescimento de microorganismos e no processo de bioremediação. Os receptores de elétrons mais comuns na biorremediação são oxigênio, nitrato, sulfato e ferro.

Redução - Transferência de elétrons para um composto, como o oxigênio. Isto ocorre quando um outro composto é oxidizado.

gasolina e outros produtos de petróleo

Recuperação de produto livre - remoção de poças residuais de contaminantes, como gasolina que flutua acima da camada freática, para a subsuperfície.

Sistema de bombeamento e tratamento (“pump and treat system”) - O tipo de sistema mais usado para a limpeza da água subterrânea contaminada. Sistemas de bombeamento e tratamento consistem de uma série de poços usados para bombear água contaminada até a superfície e ligados a um tratamento na superfície usado para limpar a água subterrânea extraída.

Substrato - Um composto que microorganismos podem usar na reação química catalizados por suas enzimas.

Surfactante - Sabão ou substância similar que possui um final hidrofóbico e um hidrofílico. Surfactantes podem ligar-se ao óleo e outros compostos imiscíveis para ajudar seu transporte na água.

Recuperação de vapor - Um método para a remoção de contaminantes voláteis do solo acima da camada freática através da circulação do ar pelo solo.

Técnica do número-mais-provável - Técnica estatística para estimar o número de organismos presentes numa amostra.

Volatilização - Transferência de um químico da fase líquida para a gasosa (como na evaporação).

Zona saturada - é nesta parte do perfil do solo, onde a água subterrânea propriamente dita se encontra, onde os poros estão totalmente preenchidos por água.

Zona não saturada ou vadosa - Esta zona inicia-se logo abaixo da superfície do solo e se finaliza no topo da superfície freática. Nesta zona os poros estão preenchidos tanto com gases (principalmente ar e vapor d'água) quanto água.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL, A. S.; GIBSON, T. L.; ANG, C. C.; SMITH, J. C.; SOBCZYNSKI, R. E. (1992). In situ surfactant washing of polychlorinated biphenils and oils from a contaminated site. **Groundwater**, 30 (2):219-231.
- AELION, C. M; DOBBINS, D. C.; PFAENDER, F. K. (1989). Adaptation of aquifer microbial communities to the biodegradation of xenobiotic compounds: influence of substrate concentration and preexposure. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 8(1):75-86.
- ; SWINDOLL, C. M.; PFAENDER, F. K. (1987). Adaptation to and biodegradation of xenobiotic compounds by microbial communities from a pristine aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, 53(9):2212-2217.
- AHLFELD, D. P.; DAHMANI, A.; JI, W. (1994). A conceptual model of field behavior of air sparging and its implications for application. **Ground Water Monitoring Review**, 14(4):132-139.
- ALEXANDER, M. (1982). **Introduction to soil microbiology**. Joh Wiley & Sons. N.Y. 2º ed. 467 p.
- (1977). Soil Microbiology. **Ground Water Monitoring Review**, 14(4):132-139.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. (1989). **A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases**.
- ATLAS, R. M. & BARTHA, R.(1987). **Microbial Ecology: Fundamentals and applications**. The Benjamin & Cummings Publishing Company, Inc. 2º. ed. 533p.

- AVANCINI, A. S.; SPILBORGHES, M. C. F.; and CASARINI, D. C. P. (1996). Caracterização e monitoramento de solos contaminados. **Saneamento Ambiental**. **38**: 31-33.
- BACK, W. (1989). Early concepts of the role of microorganisms in hydrogeology. **Ground Water**, **27**(5):618-623.
- BALKWILL, D. L. & GHIORSE, W. C. (1985). Characterization of subsurface bacteria associated with two shallow aquifer in Oklahoma. **Applied and Environmental Microbiology** **50**(3):580-588.
- BARKER, J. F.; WEBER, J.; FYFE, J. S.; DEVLIN, J. F.; MACKEY, D. M.; CHERRY, J. A. (1993). Efficient addition technology for in situ bioremediation. **Proc. 3rd Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation**. Quebec, City. sept.p.12.
- (1991). Successful remediation of an UST release site. **Hazardous Materials Control Superfund Conference**: 454-458.
- ; PATRICK, G. C.; MAJOR, D. (1987). Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. **Ground Water Monitoring Review**, **7**(1):64-71.
- BEARD, D. C. & WELY, P. K. (1973). Influence of texture on porosity and permeability of unconsolidated sand. Amer. Assoc. **Petroleum Geologists (AAPG) Bull**, **57**(2):348-369.
- BEEMAN, R. E. & SUFLITA, J. M. (1987). Microbial ecology of a shallow unconfined ground water aquifer polluted by municipal landfill leachate. **Microbiology Ecology**. **14**: 39-59.

- BEHNKE, J. J. & SCHIFF, L. (1963). Hydraulic conductivity of uniform, stratified, and mixed sands. **Jour. Geophysical Research**, 68(16):4769-4775.
- BITTON, G. & GERBA, C. P. (1984). **Ground water. Pollution Microbiology**. John Wiley & Sons. N.Y. 377p.
- BOUWER, H. (1989). Elements of Soil Science and Groundwater Hydrology In Bitton, G. & Gerba, C. **Groundwater Pollution Microbiology**. New York. 9-37.
- BRANDÃO E, M, (1992). Os componentes da comunidade microbiana do solo **In.:** CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M. e NEVES, M. C. P. (1992). **Microbiologia do solo**. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. Campinas. S.P. 359 p.
- BROWN; HICKS, R. J. and HICKS, R. M. (1994) Use of air sparging for in situ bioremediation. **In:** Proceeding, HINCHEE, R. E. (1994) Air sparging for site remediation .p.38-55. Lewis Publishers. Boca Raton.
- ; NORRIS, R. D. and BRUBAKER, G. R. (1985). Aquifer restoration with enhanced bioreclamation. **Pollutin Engineering**, 17(11):25-28.
- CAMARGO, O A; MONIZ, A C.; JORGE, J. A; VALADARES, J. M. A S. (1986). **Método de análise química, mineralógica e física de solos do Instituti Agrônômico de Campinas**. Boletim Técnico 106. 95p.
- CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M. e NEVES, M. C. P. (1992). **Microbiologia do solo**. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. Campinas. S.P. 359 p.
- CASARINI, C.P. D & SPILBORGHS (1995) Biorremediação: Tecnologia Inovadora para Remediação de Locais Contaminados. **Anais: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Salvador, BA. 1995.

- (1992). Biorrecuperação de locais contaminados com hidrocarbonetos. **Anais: First Labs. Latim American Biodeterioration Symposium** . 12p.
- CETESB (1994). Norma Técnica L1.022. **Utilização de produtos biotecnológicos para tratamento de efluentes líquidos, resíduos sólidos e recuperação de locais contaminados**. São Paulo. 19p.
- CHAPELLE, F. H. (1992) **Groundwater microbiology & geochemistry**. New York. John Wiley & Sons Inc.424p.
- CHIANG, C. Y.; SALANITRO, J. P.; CHAI, E. Y.; COLTHART, J. D. and KLEIN, C. L. (1989). Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer-Data analysis and computer modeling. **Ground Water**, **27(6):823-833**.
- CLEARY, R. W. (1989). Águas subterrâneas. **In: Engenharia hidrológica. Coleção ABRH (Associação Brasileira de Recursos Hídricos) de Recursos Hídricos**. Rio de Janeiro, Editora da UFRJ.vol.2, cap. 5, p. 292-404.
- DEVLIN, J. F. & BARKER, J. F. (1994). A semipassive nutrient injection scheme for enhanced in situ bioremediation. **Ground Water**, **32(3): 374-380**
- DEY, J. C. (1991). Integrate site remediation combining groundwater treatmnt, soil vapor extration, and bioremediation. **Hazardous Materials Control**, **4(2):32-39**
- DOW, R. M. (1984). “Leaking underground storage tanks”. **Environmental Science and Tecnology**, **18(10):309A**.

DUNLAP, W. J. & McNABB, J. F. (1973). U.S. Environmental Protection Agency Report. EPA-660/2-73.014.R.S. Kerr. Environmental Reserch Laboratory, Ada, Oklahoma.

——— (1992). Technologies and options for UST corrective actions: Overview of current practices. EPA/542/R-92/010.

——— (1991). Engineering bulletin: In situ soil vapor extraction treatment. EPA/540/2-91/006.

——— (1990). Assessing UST corrective action technologies: early screening of cleanup technologies for the saturated zone. EPA/600/2-90/027. p.124

——— (1988) Cleanup reases from petroleum UST: Selected techologies. EPA/542/UST-88/001.

——— (1986). Summary of state reports on releases from underground storage tanks: Office of underground storage tanks. EPA 600/ M-86/020. p.158.

FEDERLE, T. W.; DOBBINS, D. C.; THORNTON-MANNING, J. R.; JONES, D. D. (1986). Microbial biomass, activity, and community structure in subsurface soils. *Ground Water*, 24(3):365-371.

FETTER, C. W. Jr. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. New York, Macmillan Publishing Co..458p.

——— (1988). *Applied Hydrogeology*. Columbus, Charles E. Merrill Publishing Co.. 592p.

FLATHMAN, P. E.; McCLOSKEY, M. J.; VONDRICK, J. J. and PIMLETT, D. M. (1989). In situ physical/ biological treatment of methylene chloride (dicholorometane) contaminated groundwater. *Anais*.. 5 th Nath.

Symp. Exp. on Aquifer Restoration and ground water monitoring.
National Water Will Association. Worthington. Ohio.p.571.

FREEZE, R. A. & CHERRY (1979). **Groundwater**. Englewood Cliffs, Prentice Hall.
604p.

GERBA, C. P. & McNABB, J. F. (1981). Microbial aspects of groundwater pollution.
ASM News, 47(8):326-329.

GHIORSE, W. C. & WILSON, J. L. (1988). Microbial ecology of the terrestrial
subsurface. **Advances in Applied Microbiology**. 33: 107-172.

——— & BALKWILL, D. L.(1985). Microbiological characterization of subsurface
environments, p. 536-556. In Ward, C. H.; Gieger, W. and McCarty, P. L.
(ed.), **Ground water quality**. John Wiley & Sons, Inc., New York.

——— & BALKWILL, D. L. (1983). Enumeration and morphological
characterization of bacteria indigenous to subsurface environments. **Dev.
Ind. Microbiol.** 24:213-224.

GLOEDEN, E. (1994). **Monitoramento da qualidade da água das zonas não
saturada e saturada em área de fertirrigação**. São Paulo. 161p.
(Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências / USP).

HILLEL, D. (1980). **Fundamentals of soil physics**. New York. Academic Press.
413p.

HILLER, D. & GUDEMANN, H. (1988). In situ remediation of VOC contaminated
soil and groundwater by vapor extraction and groundwater aeration. **In:**
Proceeding, Haztech'88 International. Cleveland, Ohio. September
1988.

- HINCHEE, R. E. (1994). Air sparging state of the art. In: HINCHEE, R. E. (1994). **Air sparging for site remediation**. p.1-13. Lewis Publishers. Boca Raton.
- HUTCHINS, S. R.; MOOLENAAR, S. W. and RHODES, D. E. (1992). Column studies on BTEX biodegradation under microaerophilic and denitrifying conditions. **Journal of Hazardous Material**, **32**:195-214.
- (1991a). Optimizing BTEX biodegradation under denitrifying conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **10**:1437-1448.
- ; DOWNS, W. C.; WILSON, J. T.; SMITH, G. B.; KOVACS, D. A.; FINE, D. D.; DOUGLAN, R. H.; HENDRIX, D. J. (1991a). Effect of nitrate addition on bioremediation of fuel contaminated aquifer: field demonstration. **Groundwater**, **29**(4):571-580.
- (1991b). Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms using oxygen, nitrate or nitrous oxide as the terminal electron acceptor. **Applied and Environmental microbiology**, **57**(8):2403-2407.
- ; Downs, W. C.; Smith, G. B.; Wilson, J. T.; Hendrix, D. J.; Fine, D. D.; Kovacs, D. A.; Douglan, R. H.; Blaha, F. A. (1991b). Nitrate for bioremediation of an aquifer contaminated with jet fuel. **EPA/600/s2-91/009**.
- JI, W.; DAHMANI, A.; AHLFELD, D.; LIN, J. D.; HILL, E. (1993). Laboratory study of air sparging: Air flow visualization. **Ground Water Monitoring Remediation**, **13**(4):115-126.
- JOHNSON, P. C.; STALEY, C. C.; KEMBLONWSKI, M. W.; BYERS, D. L.; COLTHART, J. D. (1990). A practical approach to the design, operation, and monitoring of in situ soil-venting systems. **Groundwater Monitoring Review**. Spring. 159-178.

- JOHNSON, R. L.;(1994). Enhancing biodegradation with in situ air sparging: a conceptual model. In: HINCHEE, R. E. (1994). **Air sparging for site remediation**.p.14-22. Lewis Publishers. Boca Raton.
- _____.; JOHNSON, P. C.; McWHORTER, D. B.; HINCHEE, R. E.; GOODMAN, I. (1993). An overview of in situ Air Sparging. **Ground Water Monitoring Review**, 13(4):127-135.
- KARLSON, U. & FRANKENBERGER, W. T. Jr. (1989). Microbial degradation of benzene and toluene in groundwater. **Bull. Environ. Contam. Toxicol**, 43:505-510.
- KEMBLOWSKI. M. W. & CHIANG, C. Y. (1990). Hydrocarbon thickness fluctuations in monitoring wells. **Ground water**, 28(2):244-252.
- KESWICH, B. H. (1984). Sources of groundwater pollution. In: Bitton & Gerba (1984). **Groundwater pollution microbiology**.p.39-64.
- KLUTE & DIRKSEN (1986) **Methodos f soil analysis. Part 1-Physical and Mineralogical Methods. Madison, Wiosconsin USA. ASA/SSSA.**
- KREAMER, D. K.; STETZENBACH, K. J. (1990). Development of a Standard, Pure-Compound Base Gasoline Mixture for Use as a Reference in Field and Laboratory Experiments. **Groundwater Monitoring Review**. p. 135-145.
- KUHN, E. P.; COLBERGerg, P. J.; WANNER, J. L.; ZEHNDER, D. and SCHWARZENBACH, R. P. (1985). Microbial transformation of substituted benzenes during infiltration of river water to groundwater: Lab colum studies. **Env. Sci. Technol**, 19: 961-968.

- LEAVITT, M. & BROWN, K.L. (1994). Biostimulation versus bioprecipitation- three case studies. In: HINCHEE, R. E.; ALLEMAN, B. C.; HOEPEL, R. E. E.; MILLER, R. N. (1994). *Hydrocarbon bioremediation*. Lewis Publishers. Boca Raton. 72p
- LEE, M. D.; WILSON, J. T. & WARD, C. H. (1987). In situ restoration techniques for aquifers contaminated with hazardous waste. *Journal of Hazard*, **14**: 71-82.
- & WARD, C. H. (1985) Biological methods for the restoration of contaminated aquifers. *Environmental Toxicology Chemistry*, **4**: 743-750.
- LENHARD, R. J. & PARKER, J. C. (1990). Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, **28**(1):57-67.
- LINDORFF, D. E. (1979). Ground-water pollution - A Status report. *Ground Water*, **17**(1): 9-17.
- MAcNaBB, J. F. & DUNLAP, W. J. (1975). Subsurface biological activity in relation to ground water pollution. *Ground Water*, **13**:33-44.
- MARLEY, M. & LI, F. (1994). Air sparging: an efficient groundwater and soils remediation technology. In: HINCHEE, R. E. (1994). *Air sparging for site remediation*.p.23-37. Lewis Publishers. Boca Raton. 142p
- ;HAZENBROUCK, D. J.; WALSH, M. T. (1992). The application of in situ air sparging as an innovative soils and ground water remediation technology. *Ground Water Monitoring Review*, **12**(2):137-145.
- MARQUIS, S. & DINEEN, D. (1994). Comparison between pump and treat, bioremediation, and bioremediation/ pump and treat combined: lessons

from computer modeling. **Ground Water Monitoring Review**, Spring, 105-119.

McCARTY, P. L.; RITTMANN, B.E.; and BOUWER, E. J. (1984). Microbial processes affecting chemical transformations in groundwater, p.89-115. In BITTON, G. and GERBA, C. P. (ed.), **Ground water pollution microbiology**. John Wiley & Sons, Inc., New York.

MERCER, J. W. & COHEN, R. M. (1990). A review of immiscible fluids and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, 6:107-163

MIDDLETON, A. C. & HILLER, D. H. (1990). In situ aeration of ground water a technology overview. **In: Proceeding, Conference on Prevention and Treatment of Soil and Groundwater Contamination in the Petroleum Refining and Distribution Industry**. Montreal, Quebec, Canada. October 1990.

NEWELL, C. J.; ACREE, S. D.; ROSS, R. R.; and HULING, S. G. (1995). Light Nonaqueous Phase Liquids. **EPA/540/S-95/500**. 28p.

NORRIS, R. D.; HINCHEE, R. E.; BROWN, R.; McCARTY, P. L.; SEMPRINI, L.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H.; REINHARD, M.; BOUWER, E. J.; BORDEN, R. C.; VOGEL, T. M.; THOMAS, J. M. ; WARD, C. H. (1992). **A review of technologies**. Robert S. Kerr Environmental Reserch Laboratory Office of Reserch and Development U.S. Environmental Protection Agency. ADA, Oklahoma.pp.157.

NYER, E. K. (1995). Hydrogeologists shoud manage biological in situ remediations. **Groundwater Monit. Review**, Spring, p:92-97.

NYER, E. K. (1992). **Groundwater treatment technology**. Van Nostrand Reinhold, 2a ed., New York, USA. pp.306

- OLIVEIRA, E. de; CLEARY, R. W.; CUNHA, R. C. A.; PACHECO, A. (1991). Gasoline Hydrocarbons: Groundwater Pollution Potencial in Metropolitan São Paulo. **Water Science and Technology**, 11: 189-200.
- PEARSON, G. & OUDIJK, G. (1993). Investigation and remediation of petroleum product releases from residential storage tanks. **Ground Water Monitoring Review**, 13(3):124-128.
- PETTYJOHN, W. A. (1979). Ground-water pollution - An imminent disaster. **Ground Water**, 17(1): 19-23.
- RAYMOND, R. L.; JAMISON, V. W; and HUDSON, J. O. (1975). **Biodegradation of high-octane gasoline in groundwater. Development in Industrial Microbiology**. Volume 16. American Institute o Biological Sciences. Washington, D. C.
- ROBINSON, K. G.; KIM, K.; FARMER, W. S.; and NOVAK, J. T. (1990). Bioremediation removes gasoline residues. **Pollution Engineering**, 22(8):76-79.
- SCHMIDT, K.D. (1979). The 208 planning approach to ground-water protection- What is wrong and What can be done about it? **Ground Water**, 17(2): 149-153.
- SINCLAIR, J. L.; RANDTKE, S. J.; DENNE, J. B.; HATHAWAY, L. R. and GHIORSE, W. C. (1990). Survey of microbial populations in Buried-Valley aquifer sediments from Northeastern Kansas. **Ground Water**. 28(3):369-377.
- SONG, H. G. & BARTHA, R. (1990). Effects of jet fuel spills on the microbial community of soil. **Applied and Environmental Microbiology**. 56:646-651.

- SPAIN, J. C. ; VAN VELD, P. A.; MONTI, C. A.; PRITCHARD, P. H. and CRIPE, C. R. (1984). Comparison of p-nitrophenol biodegradation in field and laboratory test systems. **Applied and Environmental Microbiology**. **48**(5):944-950.
- & VAN VELD, P. A. (1983). Adaptation of natural microbial communities to degradation of xenobiotic compounds: Effects of concentration, exposure time, inoculum, and chemical structure. **Applied and Environmental Microbiology**. **45**(2):428-435.
- ; PRITCHARD, P. H. and BOURQUIN, A. W. (1980). Effects of adaptation on biodegradation rates in sediment water cores from estuarine and freshwater environments. **Applied and Environmental Microbiology**. **40**(4):726-734.
- SPIELBORGHES, M. C. F. ; CASARINI, C. P. D. AND SATO, M. I. (1995) Characterization of Sandy Aquifer-Hydrogeological and Biogeochemical Aspects. **Anais: 7º Simpósio Internacional de Ecologia Microbiana**. Santos, SP. 1995.
- STARR, R. C. & CHERRY, J. A. (1994). In situ remediation of contaminated groundwater: The funnel-and-gate system. **Ground Water**. **32**:465-476.
- STETZENBACH, L. D.; KELLEY, L. M.; SINCLAIR, N. A. (1986). Isolation Identification, and growth of well-water bacteria. **Ground Water**.**24**(1):6-10.
- SUFLITA, J. M. (1989). Microbiological principles influencing the bioremediation of aquifers. **In: EPA 625/4-89/019**. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory. Transport and Fate of Contaminants in the subsurface. pp.85-99.

- SWINDOLL, C. M.; AELION, C. M.; DOBBINS, D. C.; JIANG, O.; LONG, S. C. and PFAENDER, F. K. (1988). Aerobic biodegradation of natural and xenobiotic organic compounds by subsurface microbial communities. **Environmental Toxicology and Chemistry**. 7(4):291-299
- , C. M.; AELION, C. M.; and PFAENDER, F. K., F. K. (1988). Influence of mineral and organic nutrients on aerobic biodegradation and the adaptation response of subsurface microbial communities. **Applied and Environmental Microbiology** 54(1):212-217.
- TESTA, S. M. & WINEGARDNER, D. L. (1991). **Restoration of petroleum - contaminated aquifers**. pp. 269.
- ; PACZKOWSKI, M. T. (1989). Volume Determination and Recoverability of Free Hydrocarbon. **Groundwater Monitoring Review**. p. 120-128.
- TRABULSI, L. R. (1989). **Microbiologia**. Livraria Atheneu. 2° ed. 386p.
- THOMAS, J. M. & WARD, C. H. (1989). In situ bioremediation of organic contaminants in ground water in the subsurface. **Environmental Science and Technology**. 23(7): 760-766
- YANIGA, P. M. & SMITH, W. (1984). Aquifer restoration via acceleration in situ biodegradation of organic contaminants. **In: Proceeding, petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: prevention, detection and restoration**. Nov.5-7. Houston, TX. p: 451-472.
- WAKSMAN, S. A. (1916). Bacterial numbers in soils, at different depth, and in different seasons of the year. **Soil Science** 1: p.136.
- WARD, C. H.; THOMAS, J. M.; FIORENZA, S.; RIFAI, H. S.; BEDIENT, P. B. and ARMSTRONG, J. M. (1988). A quantitative demonstration of the

Raymond process for in situ bioremediation of contaminated aquifers. **In:** Proceeding of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration. National Water Well Assoc., Houston. Nov., pp. 723-743.

WEBSTER, J. J.; HAMPTON, G. J.; WILSON, J. T.; GHIORSE, W. C. and LEACH, F. R. (1985). Determination of microbial cell numbers in subsurface samples. **Ground Water**. **23**(1):17-25.

WHITE, D. C.; FREDRICKSON, H. F.; GEHRON, M. J.; SMITH, G. A.; and MARTZ, R. F. (1981). The ground water aquifer microbiota: biomass, community structure, and nutritional status. **Dev. Ind. Microbiol.** **24**:189-199.

WHITTAKER, R. H. (1969). New concepts in kingdom of organisms. **Science**. **163**: 150-160.

WILSON, J. T. & WARD, C. H. (1987). Opportunities for bioremediation of aquifers contaminated with petroleum hydrocarbons. **J. Ind. Microbiol.** **27**. p.109.

WILSON, J. T.; LEACH, L. E.; HENSON, M. and JONES, J. N. (1986). In situ bioremediation as a ground water remediation technique. **Ground Water Monitoring Review**. **6**():56-64.

WILSON, J. T. & WILSON, B. H. (1985). Biotransformation of trichloroethylene in soil. **Applied and Environmental Microbiology**. **49** (1): 242-243.

WILSON, J. T & NOONAN, M. J. (1984). Microbial activity in model aquifer systems. **Applied and Environmental Microbiology**. **32** (3): 117-136.

———; MACNABB, J. F. (1983). Biological transformation of organic pollutants in groundwater. **EOS**. **64**:505-506.

——— MACNABB, J. F.; BALKWILL, D. L.; GHIORSE, W. C.(1983).
Enumeration and Characterization of bacteria indigenous to a shallow
water-table aquifer. **Ground Water** 21(2): 134-142.

WILSON, S. B. & BROWN, R. A. (1989). In situ bioreclamation: a cost-effective
technology to remediate subsurface organic contamination.
Groundwater Monitoring Remediation.173-179.