
COLETÂNEA EM SANEAMENTO AMBIENTAL

Série Temática Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental



**REMEDIAÇÃO *IN SITU* DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADOS
POR LÍQUIDOS ORGÂNICOS NÃO MISCÍVEIS EM ÁGUA (NAPLs)**

CELINA AÍDA BITTERCOURT SCHMIDT

Volume 1

2010

1

EXPEDIENTE**Reitor**

Ricardo Vieiralves de Castro

Vice-reitora

Maria Christina Paixão Maioli

Sub-reitoria de Graduação

Lená Medeiros de Menezes

Sub-reitoria de Pós-graduação e Pesquisa

Monica da Costa Pereira Lavalle Heilbron

Sub-reitoria de Extensão e Cultura

Regina Lúcia Monteiro Henriques

Centro de Tecnologia e Ciências

Maria Georgina Muniz Washington

Faculdade de Engenharia

Maria Eugenia de las Mercedes Mosconi de Gouvêa

EDITORES

Thereza Christina de Almeida Rosso Gandhi Giordano

Editor Associado

Elizabeth Ritter

Ana Cristina Castro F. Sieira

Editoração Eletrônica

Marco Antonio Perna

E-BOOK

Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs)

SCHMIDT, Celina Aída Bittencourt.

Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental – Volume 1

Rio de Janeiro: COAMB / FEN / UERJ / 2010.

62 p.

1. Solo, 2. Contaminação, 3. Compostos orgânicos. 4. Remediação.

Editores – ROSSO, Thereza Christina de Almeida; GIORDANO, Gandhi.

Editor Associado – RITTER, Elizabeth, SIEIRA, Ana Cristina Castro F.

ISSN - XXXX-XXXX

ISBN: XX-XX-XXXXX-XX-X CDD XXX.XX

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. RELEVÂNCIA.....	8
3. COMPOSTOS ORGÂNICOS NÃO MISCÍVEIS	9
3.1. Propriedades físico-químicas de compostos orgânicos NAPLs.....	13
4. CONTAMINAÇÃO POR LÍQUIDOS NÃO MISCÍVEIS EM ÁGUA	19
4.1. Migração de líquidos não miscíveis nos solos.....	20
5. REMEDIAÇÃO DE AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS NÃO MISCÍVEIS EM ÁGUA (NAPLs)	23
5.1. Introdução	23
5.2. Escolha da(s) técnica(s) de remediação	25
5.4. Classificação das técnicas	29
6. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO <i>IN SITU</i>	29
6.1. Bombeamento (“PUMP AND TREAT”).....	29
6.2. Técnicas de extração de vapores do solo (SVE/Air Sparging)	31
6.3. Técnicas de biorremediação.....	35
6.3.2. Biorremediação Intrínseca	41
6.4. Técnicas de embebição e lavagem do solo <i>in situ</i>.....	41
6.6. Métodos eletrocinéticos	48
6.7. Atenuação natural monitorada.....	52
6.8. Outros métodos	54
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	59

1. INTRODUÇÃO

Embora já se reportem em congressos casos de contaminação de aquíferos desde o início da década de 1960, o assunto passou a ganhar maior importância no meio técnico e científico a partir da década de 1980. A contaminação dos solos e águas subterrâneas constitui-se hoje em uma das grandes preocupações dos profissionais envolvidos com os problemas relacionados ao meio ambiente.

Diversas atividades humanas constituem fontes potenciais de contaminação por diferentes grupos de compostos. Como principais atividades geradoras de resíduos que podem contaminar o solo e as águas subterrâneas cita-se como exemplo: esgoto, o lixo, as atividades industriais diversas e a agricultura (pesticidas). Bastante comum também é a contaminação subterrânea por derivados de petróleo em atividades de extração, refino e distribuição.

O desenvolvimento industrial levou à crescente contaminação de águas subterrâneas por despejos de resíduos líquidos no solo. Os líquidos presentes em contaminações têm seu comportamento fortemente influenciado pela composição química. Podem ser divididos em duas categorias quanto à sua interação com a água: líquidos miscíveis e líquidos não miscíveis ou imiscíveis, conhecidos como NAPLs (*non-aqueous phase liquids*). Os líquidos miscíveis contêm compostos inorgânicos como ácidos, bases, sais, e compostos orgânicos hidrofílicos como éteres, cetonas e a maior parte dos alcoóis. Uma classificação geral de líquidos contaminantes em função dos aspectos citados é mostrada na **figura 1**.

A constatação dessas contaminações, bem como suas implicações nocivas, levou a uma maior conscientização da importância das águas subterrâneas para a existência humana e para o meio ambiente como um todo. É nesse cenário que o engenheiro civil (geotécnico) passa a atuar mais ativamente nas questões ambientais.

Na década de 1980 foi aprovado nos Estados Unidos o Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA), estabelecendo as bases legais reguladoras para a limpeza de campos contaminados por substâncias químicas perigosas. O ato foi acompanhado da criação do Superfund Tax Act, que estabeleceu uma taxa que incide sobre óleos e outras substâncias consideradas perigosas. A CERCLA controla a utilização do dinheiro do SUPERFUND, de acordo com as regras estabelecidas pela Environmental Protection Agency (EPA).

A verificação na prática de que as técnicas disponíveis na década de 1980, do tipo “Pump and Treat” (bombeamento e tratamento), não conseguiam descontaminar os aquíferos a níveis aceitáveis pelo Superfund, levou ao desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, ou remediação, de campos contaminados. Grande atenção tem merecido os compostos orgânicos tóxicos não miscíveis com a água, conhecidos como NAPLs (*non-aqueous phase liquids*), para os quais diferentes processos abióticos ou biológicos vêm sendo estudados e aplicados.

Este trabalho apresenta uma visão dos problemas associados à contaminação de águas subterrâneas por NAPLs. São descritas e analisadas algumas das principais técnicas de remediação *in situ*, aplicáveis a esse grande grupo de compostos.

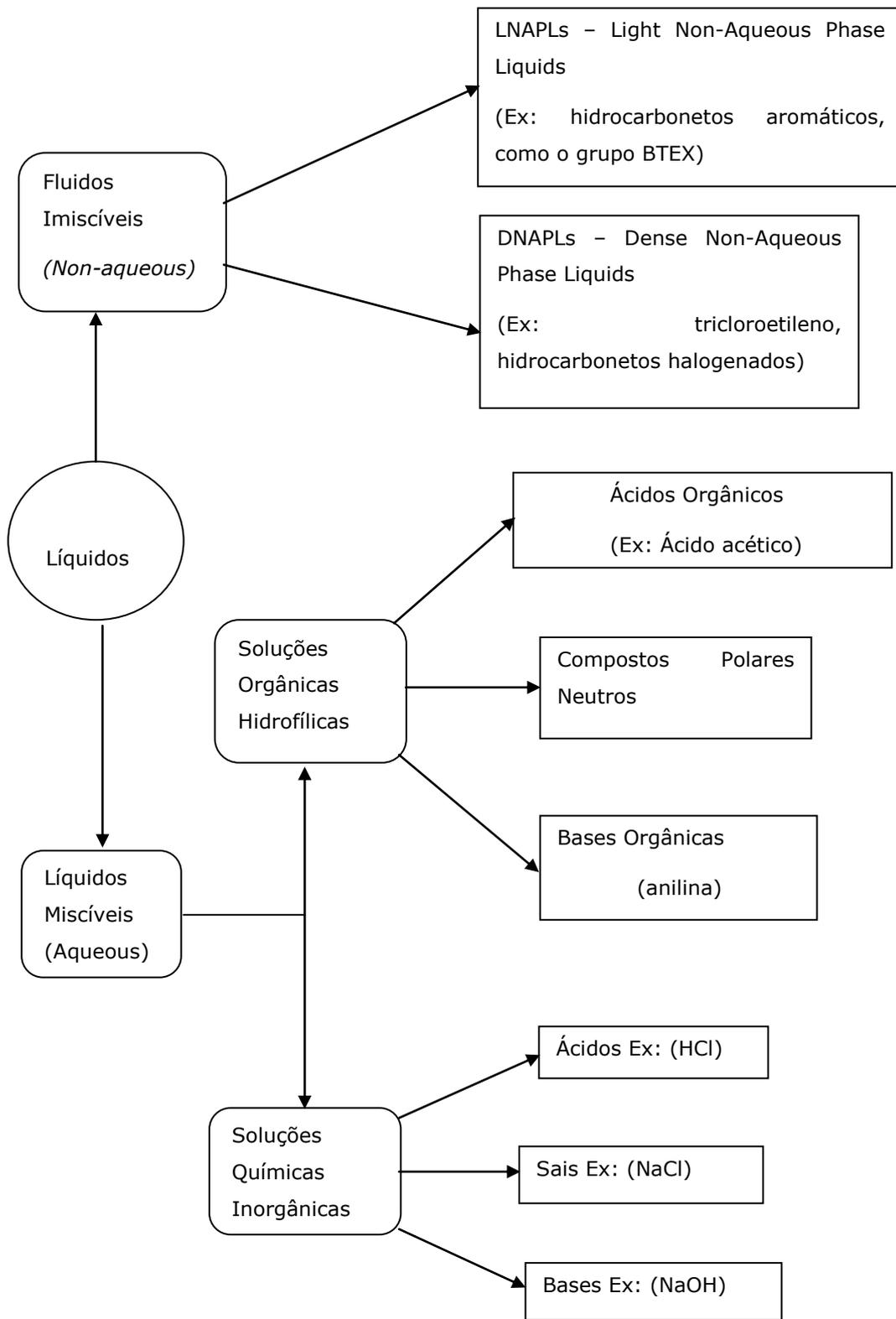


Figura 1. Classificação de líquidos contaminantes.

(Fonte: SHACKELFORD, 1994)

2. RELEVÂNCIA

Sabe-se que de 71% da superfície terrestre é coberta por água, porém, apenas 6% da hidrosfera corresponde à água doce, distribuída da seguinte maneira: 4,34 % nas águas subterrâneas, 0,01 % em rios e lagos e 1,65 % em capas de gelo e geleiras. Verifica-se, portanto, a importância do montante correspondente aos aquíferos subterrâneos na sobrevivência de todas as formas de vida do planeta e no equilíbrio do ecossistema em geral.

A remediação para líquidos imiscíveis, ou NAPLs, é uma das maiores preocupações e um dos maiores desafios, devido à sua persistência no solo, dificuldades na modelagem, identificação das áreas contaminadas e tratamento (remediação). Essas dificuldades devem-se às peculiaridades no transporte do NAPL quanto à sua interação com o solo e águas subterrâneas, aos diversos fatores que influenciam os processos de contaminação e à insuficiência de informações em resultados experimentais. Além disso, os NAPLs podem ser encontrados no solo sob várias formas: sorvidos na fase sólida, como líquidos não miscíveis em água (fase livre e fase residual) e dissolvidos na água, o que torna necessária a utilização de técnicas específicas para cada fase. Essas dificuldades têm levado ao desenvolvimento de novas técnicas específicas para o tratamento de contaminações por NAPLs.

Os NAPLs são hidrocarbonetos derivados de petróleo, além de outros compostos orgânicos tóxicos derivados de diversas atividades industriais, como os solventes organoclorados. Os compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno), são NAPLs presentes na gasolina, e têm grande potencial carcinogênico. Nos postos de serviço (postos de gasolina) os vazamentos são comuns e ocorrem em tanques de armazenamento e dutos enterrados, em geral devido a furos ocasionados por corrosão e a problemas de instalação.

Vazamentos em tanques de combustíveis enterrados foram observados em todo o mundo com frequência a partir do final da década de 1980, visto que muitos tanques foram instalados ao final da década de 1960 e ao longo da década de 1970, sendo sua vida útil de cerca de 25 anos. Vazamentos têm sido detectados também em refinarias e em atividades de exploração.

3. COMPOSTOS ORGÂNICOS NÃO MISCÍVEIS

O estudo de contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos ganhou importância a partir da década de 1980, embora tenha se iniciado nos Estados Unidos ainda na década de 1950. Em 1961 são relatados no Primeiro Simpósio de Contaminação de Águas Subterrâneas (Cincinnati, Ohio, 1961) casos de vazamentos de orgânicos ocorridos na década anterior. A expansão da exploração petrolífera e o grande crescimento das indústrias petroquímicas a partir da década de 1940 nos Estados Unidos aumentou o número de vazamentos ou lançamento de resíduos nos solos.

Os compostos orgânicos tóxicos, presentes em grande parte das contaminações de aquíferos subterrâneos, são, em sua maioria, carcinogênicos, apresentam limites de potabilidade muito baixos e são contaminantes com comportamento muito complexo no subsolo.

Os NAPLs são usualmente divididos em dois grupos, de acordo com sua densidade relativa à da água: LNAPLs (*light* NAPL), de densidade mais baixa que a da água e DNAPLs (*dense* NAPL), de densidade superior à da água. Os LNAPLs estão presentes em combustíveis automotivos e de aviação. As contaminações por DNAPLs resultam de diversas atividades industriais, como indústrias químicas e metalúrgicas, manufatura de pesticidas e tratamento de madeiras e ainda vazamento de óleo de transformadores.

Os principais compostos orgânicos tóxicos e não miscíveis (NAPLs), verificados em contaminações de solo podem ser divididos em:

- ◆ hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo;
- ◆ hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA ou PAH – “polycyclic aromatics hydrocarbon”);
- ◆ orgânicos halogenados / solventes organoclorados;
- ◆ defensivos agrícolas ou pesticidas;

Hidrocarbonetos são compostos constituídos de hidrogênio e carbono. Quanto à estrutura da cadeia, os hidrocarbonetos dividem-se em duas classes, aromáticos e alifáticos. Os aromáticos são aqueles que possuem em sua estrutura anéis benzênicos e os alifáticos são aqueles que possuem uma cadeia aberta. O anel benzênico tem seis átomos de carbono unidos em uma estrutura fechada (anel), onde se alternam ligações simples e duplas, como mostra a

Figura 2

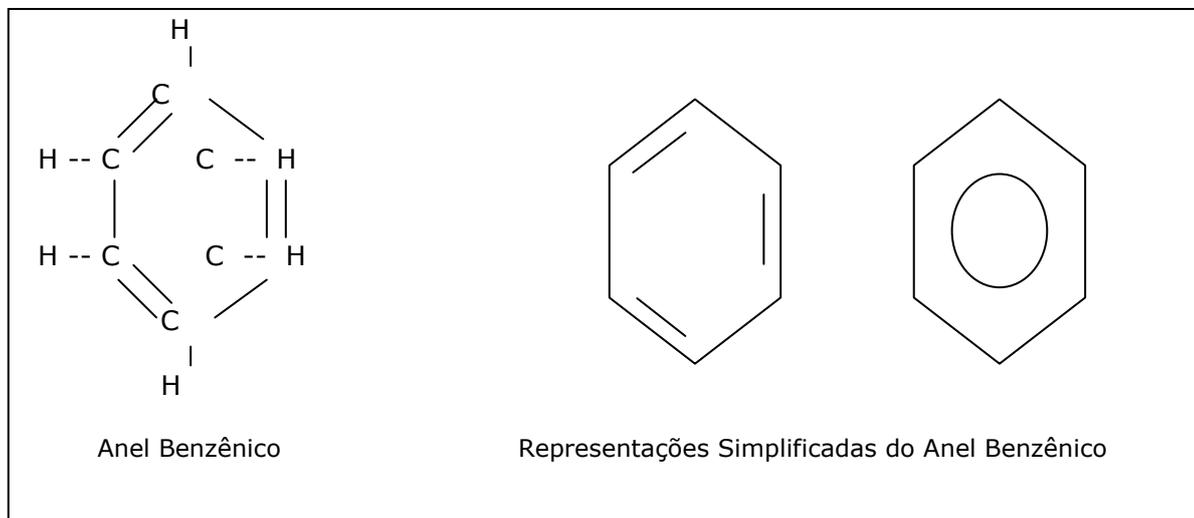


Figura 2. Estrutura e representações simplificadas do anel benzênico.

Os hidrocarbonetos aromáticos de petróleo representam cerca de 17% do óleo cru (FETTER, 1991), dividindo-se em hidrocarbonetos monoaromáticos (ou simplesmente aromáticos) de petróleo, em cuja estrutura há apenas um anel benzênico e hidrocarbonetos poliaromáticos ou policíclicos, que possuem dois ou mais anéis benzênicos em sua estrutura. Os orgânicos halogenados são aqueles que contêm, além de carbono e hidrogênio, um ou mais elementos do grupo dos halogênios (flúor, cloro, bromo, iodo e astatínio). São denominados orgânicos clorados ou organoclorados quando especificamente o cloro é o halogênio presente.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos são LNAPLs. São encontrados na fração mais leve na destilação do petróleo. Os principais hidrocarbonetos aromáticos de petróleo são os compostos da série do benzeno, conhecidos como compostos BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (**figura 3**). Os compostos do grupo BTEX são constituintes da gasolina e comprovadamente carcinogênicos, tendo, portanto, grande importância ambiental. São os mais solúveis e biodegradáveis hidrocarbonetos de petróleo e difundem-se rapidamente quando em contato com a água, podendo contaminar grandes extensões.

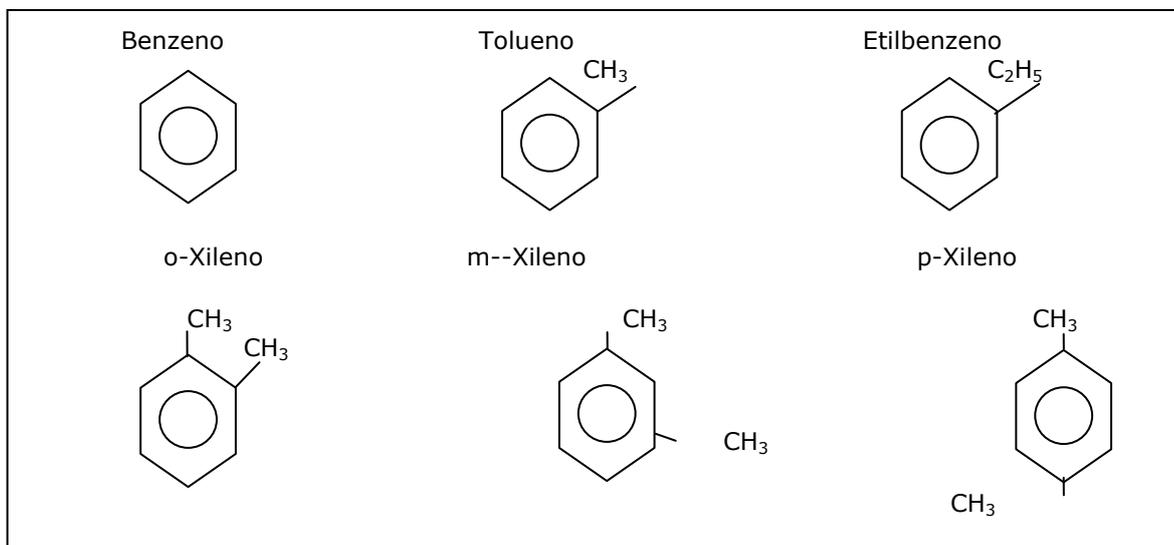


Figura 3. Compostos monoaromáticos da série do benzeno (BTEX).

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) têm maior peso molecular, sendo DNAPLs. Exemplos de hidrocarbonetos poliaromáticos são, o naftaleno (C_{10}H_8), fenantreno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), antraceno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) e o benzopireno ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$), mostrados na **figura 4**. Esses compostos são encontrados na fração pesada da destilação do petróleo em produtos como o asfalto, *coal tar* e creosoto. Podem também resultar da combustão incompleta de combustíveis fósseis.

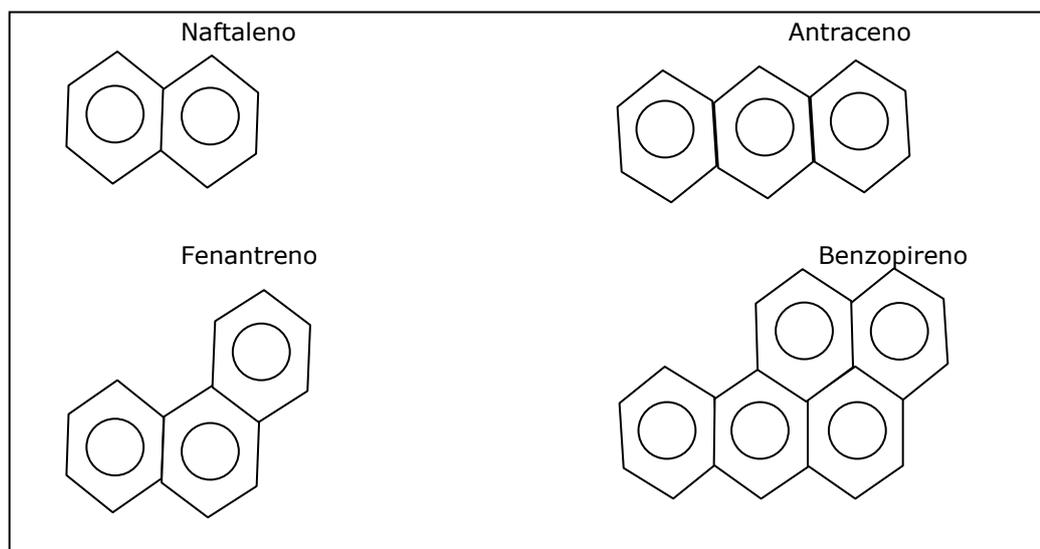


Figura 4. Hidrocarbonetos Poliaromáticos ou Policíclicos (HPAs ou PAHs).

O grupo dos **orgânicos halogenados**, do qual fazem parte os organoclorados, é um dos maiores e mais importantes presentes em contaminação de águas subterrâneas. São compostos orgânicos derivados de hidrocarbonetos de petróleo, tanto aromáticos como

alifáticos, onde há troca de um ou mais hidrogênios por halogênios. Muitos dos compostos halogenados são usados como solventes e inseticidas.

Os **organoclorados alifáticos**, ou solventes clorados, são orgânicos halogenados, onde o cloro substitui o hidrogênio em hidrocarbonetos de cadeia aberta. Os organoclorados líquidos são tóxicos, voláteis, não miscíveis e mais densos que a água, ou seja, DNAPLs. Não existem na natureza, são produzidos industrialmente, podendo ser derivados de outros compostos clorados. São muito persistentes no solo, devido à sua baixíssima mobilidade e solubilidade.

De acordo com Sawyer *et al.*, (1994), de particular importância entre os organoclorados alifáticos são alguns etanos e etenos clorados como o tricloroetano e o dicloroetano, o tricloroetileno, o dicloroetileno e o tetracloroetileno, apresentados na **figura 5**.

O tricloroetano-1,1,1 (CCl_2CH_3) é um solvente de largo uso industrial, comumente encontrado em contaminações de águas subterrâneas. O dicloroetano-1,2 ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$) é também um solvente industrial. O tricloroetileno ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$), ou tricloroeteno (TCE) é o exemplo mais comum de eteno clorado e um dos compostos mais frequentes em contaminações subterrâneas. O dicloroetileno-1,1, também chamado tricloroeteno ou DCE, é encontrado na natureza como produto de degradação do TCE ou do tricloroetano-1,1,1 e se degrada formando o cloroetileno (CH_2CHCl - "vinil chloride"). O tetracloroetileno, ou percloroetileno (PCE) é outro solvente clorado frequentemente encontrado como contaminante de águas subterrâneas.

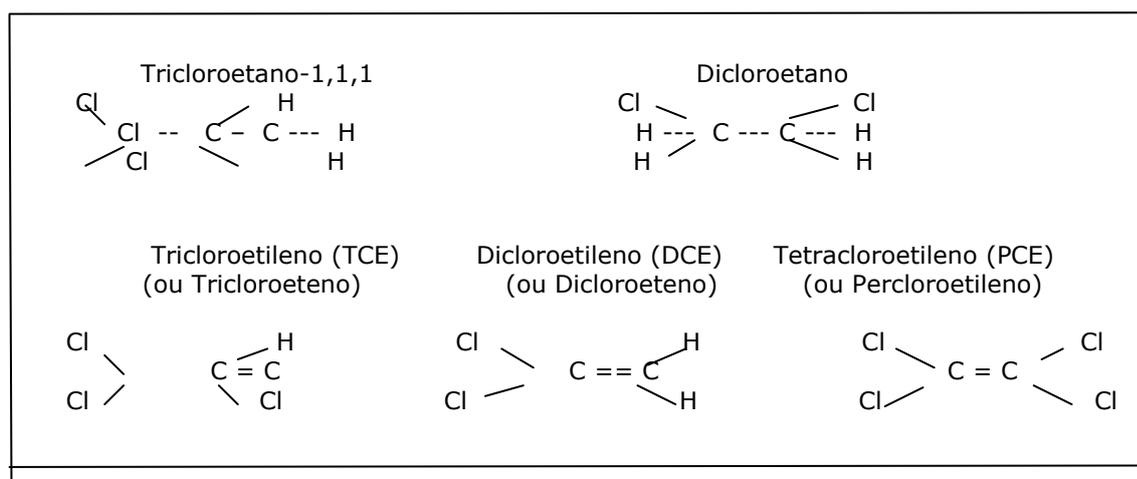


Figura 5. Organoclorados alifáticos - etanos e etenos clorados.

Os **hidrocarbonetos aromáticos clorados** são também produtos químicos industriais muitos comuns. Entre os hidrocarbonetos aromáticos clorados, os benzenos clorados e o

bifenis poli-clorados (PCBs) são de grande importância ambiental. Os benzenos clorados são muito utilizados como solventes ou pesticidas, são pouco voláteis, pouco ou moderadamente solúveis e hidrófobos. Os PCBs eram utilizados em transformadores e capacitores, como solventes e como fluidos hidráulicos. São pouco voláteis e altamente hidrófobos.

Os **fenóis aromáticos** são caracterizados pela substituição de hidrogênios por hidroxilas na estrutura do benzeno. O fenol ($\text{CH}_6 \text{H}_5 \text{OH}$) tem apenas uma hidroxila no lugar do hidrogênio. Os fenóis são contaminantes comuns nas águas subterrâneas devido a seu uso em várias atividades industriais (FETTER, 1991). Foram muito utilizados como germicidas e desinfetantes. Em grandes concentrações são considerados tóxicos para as bactérias. Atacam o sistema nervoso central, podendo levar à morte com pouco tempo de exposição.

3.1. Propriedades físico-químicas de compostos orgânicos NAPLs

Existe uma série de propriedades físico-químicas que influenciam o comportamento dos NAPLs em solos e águas subterrâneas. Essas propriedades são influenciadas por condições do meio ambiente, como temperatura e pressão. O comportamento de NAPLs com apenas um componente é de mais fácil previsão que o de multicompostos, como a gasolina. Para os NAPLs multicompostos, cada um dos compostos tem propriedades diferentes e o multicomposto adquire propriedades que refletem a contribuição de todos os compostos, proporcional à fração molar de cada um deles. Assim, é variável o comportamento do multicomposto com o tempo, à medida que os componentes vão se solubilizando, volatilizando ou degradando e, portanto, variando sua fração molar.

A seguir são descritas algumas das mais significativas propriedades físico-químicas dos NAPLs, que influenciam um processo de remediação.

Solubilidade em água

É a capacidade de uma substância se solubilizar em água. A solubilidade limite de um composto corresponde à máxima concentração dissolvida desse composto em água pura. O limite de solubilidade é função da temperatura, da natureza e propriedades do composto e da presença de outros hidrocarbonetos no sistema. Quanto à solubilidade, os compostos orgânicos podem variar de completamente miscível em água, até quase insolúvel. Os NAPLs têm baixa solubilidade.

Para misturas de contaminantes, a solubilidade efetiva de cada composto é proporcional à sua fração molar, conforme a Lei de Raoult como se segue (**equação 1**):

$$Se_i = S_i \cdot X_i \quad (1)$$

onde:

Se_i = solubilidade efetiva do composto i na mistura;

S_i = solubilidade do composto puro i ;

X_i = fração molar do contaminante i na mistura.

Assim, para compostos múltiplos como a gasolina (+ de 200 compostos), a solubilidade de cada composto na mistura é inferior à solubilidade do composto puro. No caso do benzeno por exemplo, a solubilidade passa de 1780 mg/L para 89 mg/L na gasolina (IBP,2000).

Densidade

É a razão entre o peso específico de uma determinada substância e o peso específico da água. Se a densidade da substância é menor que a unidade essa vai flutuar na água, se é maior, vai afundar; o que diferencia o comportamento de LNAPLs e DNAPLs na migração vertical através do solo. A densidade de um NAPL aumenta com o seu peso molecular e grau de halogenação. Quanto maior a densidade maior a mobilidade vertical. A densidade depende fortemente da temperatura, decrescendo com seu aumento, o que pode levar a um DNAPL passar a LNAPL, com o aumento da temperatura.

Viscosidade

A viscosidade pode ser absoluta ou cinemática. A viscosidade cinemática agrega efeitos viscosos e da densidade. A viscosidade absoluta aumenta com a complexidade molecular, tamanho e polaridade do composto e diminui com o aumento da temperatura e grau de halogenação.

Volatilidade: Pressão de Vapor e Constante de Henry

A **pressão de vapor** é a medida da tendência de uma substância de passar de um estado sólido ou líquido para a fase vapor. Corresponde à pressão exercida por um gás de uma substância, em equilíbrio com sua fase sólida ou líquida, a uma dada temperatura. Quanto maior é a pressão de vapor, mais volátil é a substância. Os compostos são classificados em termos de volatilidade, de acordo com sua pressão de vapor a 20°, como se segue (USEPA, citado em GRUBB,1998):

1 mm Hg < pressão de vapor → *voláteis*

10⁻¹⁰ mm Hg < pressão de vapor < 1 mm Hg → *semi-voláteis*

Para misturas de compostos também é válida a Lei de Raoult com relação à volatilidade (**equação 2**):

$$P_{ei} = P_i \cdot X_i \quad (2)$$

onde:

P_{ei} = pressão de vapor efetiva do composto i na mistura;

P_i = pressão de vapor do composto puro i ;

X_i = fração molar do contaminante i na mistura.

A **constante de Henry** (H) é definida como a razão entre pressão de vapor, em atm, de um determinado orgânico (P_i) e seu limite molar de solubilidade em água a uma temperatura de 20 a 25° C (C_{iw}), de acordo com a Lei de Henry, onde: $H = \frac{P_i}{C_{iw}}$.

A constante de Henry pode também ser definida como a relação entre as concentrações de um composto em sua fase vapor e em sua fase líquida, em estado de equilíbrio e com a concentração em fase líquida tendendo a zero (IBP, 2000). É uma medida da volatilidade: quanto maior a constante de Henry, mais volátil é o composto.

Coeficiente de partição água- octanol (K_{ow})

É a medida do grau de preferência ou maior afinidade de um composto orgânico se dissolver em água ou em octanol. Corresponde à razão entre a concentração de um composto químico em octanol e sua concentração na água pura. Quanto maiores os valores de K_{ow} , maior é a preferência em formar uma fase separada, ou seja, maior a sua hidrofobicidade. Os compostos são considerados hidrófobos para $K_{ow} > 10^4$, e hidrofílicos para $K_{ow} < 10$ (IBP, 2000). O valor de K_{ow} é um indicador da sorção de um hidrocarboneto no carbono orgânico do solo, pois existe uma correlação entre a hidrofobicidade do composto e sua sorção pela matéria orgânica nativa.

Ponto de Ebulição

O ponto de ebulição é a temperatura onde ocorre mudança da fase líquida para a fase vapor de um composto. É também uma medida de volatilidade dos fluidos, que são classificados, em relação ao ponto de ebulição da água como, de baixo ponto de ebulição, quando esse parâmetro é menor que 100° C, e de alto ponto de ebulição, para valores maiores que 100° C.

Constante Dielétrica

Pode ser definida como a relação entre a capacitância do material e a capacitância do vácuo. Mede a capacidade de um meio interagir eletrostaticamente e de conduzir corrente elétrica. Quanto maior a constante dielétrica melhor é sua resposta à aplicação de um campo elétrico. De acordo com Grubb (1998), é importante seu conhecimento quando se consideram as interações entre solos argilosos e fluidos que contêm hidrocarbonetos, que levam à floculação das argilas e aumento de sua condutividade hidráulica.

Tensão Interfacial

A tensão interfacial, assim como a molhabilidade, definida adiante, é importante para o conhecimento do comportamento de fluidos em um sistema de fluxo multifásico. A tensão interfacial resulta da energia interfacial desenvolvida no contato entre fases descontínuas de um líquido com outro líquido, gás ou sólido. A energia interfacial resulta da diferença, na superfície líquida, entre o nível de atração das moléculas de uma mesma substância,

comparada com o nível de atração das moléculas do líquido em relação às moléculas da outra substância.

Assim, a tensão interfacial é definida como a quantidade de trabalho necessária para separar em uma unidade de área, duas substâncias em contato. Representa a medida da deformabilidade do contato interfacial, expressa em unidades de força por comprimento. A tensão interfacial é característica, portanto, para cada par de substâncias, podendo ser designada como σ_{ij} para duas substâncias i e j , em contato.

De acordo com Grubb (1998), a tensão interfacial decresce com o aumento da temperatura, sendo afetada pelo pH e presença de surfactantes ou hidrocarbonetos hidrofílicos, como o álcool. As tensões de capilaridade dependem da tensão interfacial

Molhabilidade

A molhabilidade refere-se ao espalhamento preferencial de um fluido em relação ao outro nas superfícies sólidas de um fluxo multifásico. A molhabilidade está relacionada com a tensão interfacial através do ângulo de contato, θ , formado na interface entre dois fluidos que não se misturam (ver **figura 6**).

Para um ângulo θ menor que 90° , o líquido L irá molhar preferencialmente a superfície sólida e para θ maior que 90° , o líquido G irá molhar preferencialmente a superfície sólida. Assim, sempre que dois fluidos competem por uma superfície sólida, um deles será dominante, sendo considerado molhável e o outro não molhável. Nos aquíferos contaminados por óleos, a água tende a se espalhar preferencialmente sobre a superfície, sendo portanto o fluido molhável. Tipicamente, em um meio poroso, os fluidos molháveis conseguem atingir os menores espaços e os fluidos não molháveis ficam limitados aos maiores poros ou canais.

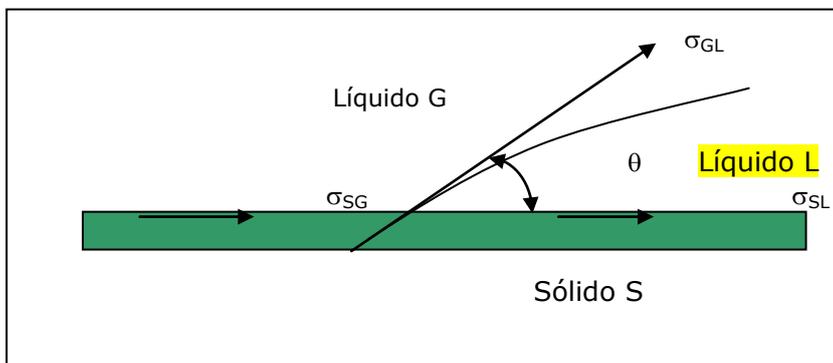


Figura 6. Tensões interfaciais entre uma superfície sólida S, um líquido molhante, L, e um líquido não molhante G.

(Fonte: FETTER, 1991)

A **tabela 1** mostra algumas propriedades físico-químicas típicas para compostos orgânicos monoaromáticos, poliaromáticos e clorados.

Tabela 1. Alguns compostos orgânicos líquidos tóxicos e suas propriedades físicas.

COMPOSTO	Solubilidade	Densidade	Viscosidade cinemática	Pressão de Vapor	Constante de Henry	Coef. Part. Água/octanol (Log K_{ow})	Ponto de Ebulição	Constante Dielétrica
	mg/l			mmHg			°C	
HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS								
Benzeno	1) 1780			95,2	0,21	2,13	80,1	
Tolueno	1) 515			28,4	0,28	2,65		
Etil-benzeno	1) 152			9,5	0,37	3,13		
Xileno	1) 175			6,6	0,22	3,26		
HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS (HPAs ou PAHs)								
Naftaleno	2) 30			$2,3 \times 10^{-1}$	$5,78 \times 10^{-2}$	3,28		
Fenantreno	2) 1,69			$6,8 \times 10^{-4}$	$7,11 \times 10^{-3}$	4,46		
Antraceno	2) 0,045	3) 1,25				4,45	340 (3)	
Benzopireno	2) 0,03			$5,6 \times 10^{-9}$	$2,77 \times 10^{-5}$	5,98		
ORGÂNICOS CLORADOS ALIFÁTICOS								
Tricloroetano (1,1,1)	1) 950	3) 1,325	0,858	100	0,77	2,48	71/81	
Dicloroetano (1,1)		3) 1,175	0,377			1,78	57,3	
Tricloroetileno (TCE)	1) 1×10^3	3) 1,46	0,57	60	0,42	1,3	87,2	3,4
Dicloroetileno (DCE) (1,2)		3) 1,248	0,467			1,48	60	9,2
Tetracloroetileno (PCE)	1) 400	3) 1,625	0,89	14,3	0,34	2,88	121,4	

1) BEDIENT *et al.*, 1994 3) GRUBB, 1998

2) IBP, 2000

4) FETTER, 1991

4. CONTAMINAÇÃO POR LÍQUIDOS NÃO MISCÍVEIS EM ÁGUA

Os compostos orgânicos não miscíveis (NAPLs -*non-aqueous phase liquids*) formam fase distinta durante o fluxo através do solo, caracterizado como multifásico tanto na zona saturada como na zona não saturada do solo. Esse é um importante aspecto da contaminação hidrogeológica. O fluxo pode ser bifásico, como na zona saturada (água e NAPL) ou trifásico, como na zona vadosa (ar, água e NAPL). Com relação aos fluidos percolantes, o fluxo depende, das densidades, viscosidades e tensões interfaciais.

Os NAPLs podem se volatilizar, transformando-se em vapor na zona vadosa. Os NAPLs podem ser também parcialmente solúveis, de forma a se apresentarem como uma fase dissolvida, para a qual valem as modelagens referentes aos líquidos miscíveis. Além dos processos de advecção, difusão e dispersão, deve-se ainda considerar a adsorção pelas partículas sólidas e a ocorrência de processos físicos, químicos e biológicos de degradação.

Assim, os contaminantes orgânicos não miscíveis em água (NAPL) podem se apresentar no solo como gás, como fase dissolvida, como NAPLs em fase livre ou residual e ainda sorvidos nas partículas sólidas. Grande parte das técnicas de remediação tem por objetivo a transferência de massa de uma fase para outra, o que obedece a leis específicas, de acordo com as propriedades físico-químicas dos contaminantes. Como exemplos citam-se as técnicas que utilizam a volatilização, as que aumentam a solubilidade dos compostos e as que utilizam processos de sorção. Para esses contaminantes são ainda limitadas as simulações por modelos numéricos para condições mais reais, por falta de informações de laboratório e de campo.

Os processos envolvidos no particionamento dos NAPLs são mostrados no esquema da **figura 7**.

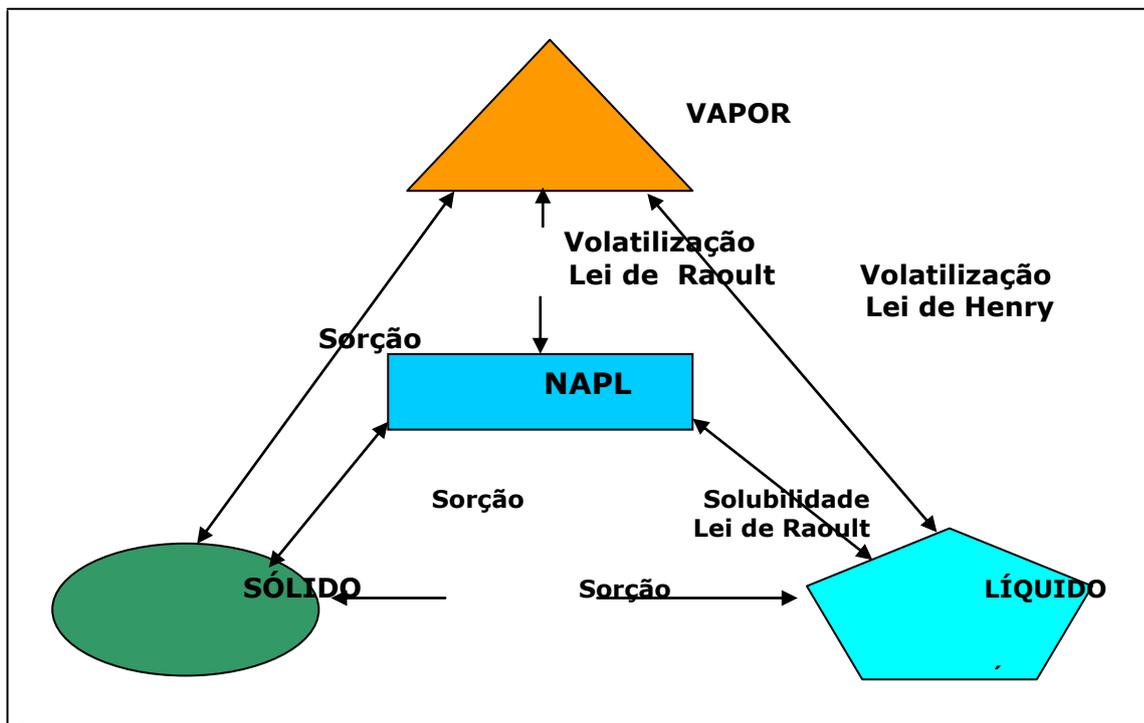


Figura 7. Processos envolvidos no particionamento de NAPLs.

(Fonte: YONG *et al*, 1992).

4.1. Migração de líquidos não miscíveis nos solos

Os NAPLs migram verticalmente através do solo a partir de uma fonte superficial, devido a pressões hidrostáticas em seu próprio corpo contínuo (BEDIENT *et al.*, 1994), descendo através da zona não saturada do solo em direção ao aquífero. Migrando inicialmente como uma frente contínua ou *fase livre (móvel)*, os NAPLs vão deixando ao longo do caminho bolhas ou gânglios (**figura 8**), que ficam presos no interior dos poros do solo, devido a forças capilares geradas por tensões interfaciais. Esses gânglios permanecem no interior do solo como *fase residual*, de difícil remoção e localização, mantendo-se como uma fonte contínua de contaminação ao se dissolverem na água subterrânea.

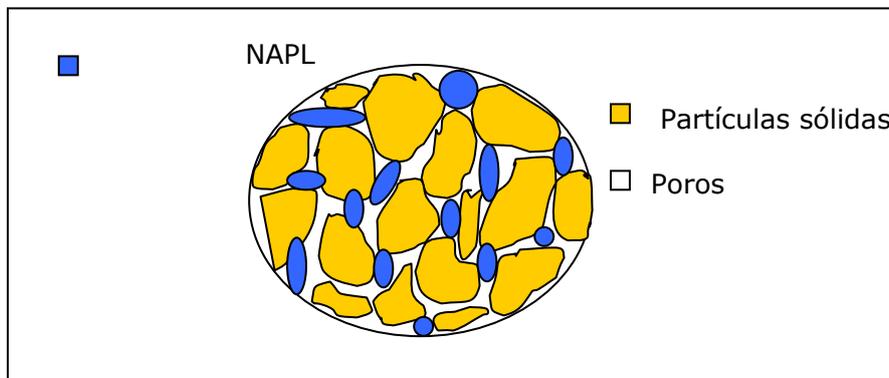


Figura 8. Gânglios de NAPL, presos nos poros do solo- fase residual.

Os LNAPLs, forçados pela fonte, por gravidade, migram através da zona não saturada do solo. A fase livre do LNAPL ao atingir o lençol d’água permanece sobre a franja capilar ou flutuando sobre o nível d’água, gerando uma pluma de LNAPL. Parte dessa pluma se dissolve pelo contato permanente com a água, gerando uma pluma dissolvida na água subterrânea. Quando a quantidade de NAPL é muito pequena, todo o contaminante pode ficar retido nos poros como fase residual. Nesse caso a contaminação atinge o aquífero por infiltração de água onde se dissolvem os NAPLs mais solúveis. A **figura 9** apresenta as duas situações típicas de contaminação por LNAPLs.

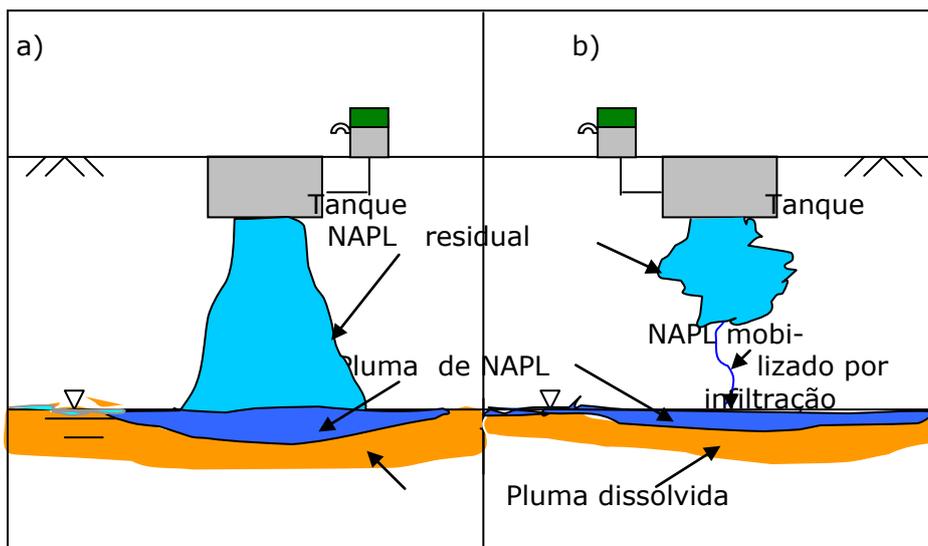


Figura 9. Distribuições típicas de LNAPLs em contaminação do subsolo: a) LNAPL atingindo o nível d’água como fase contínua, b) LNAPL, totalmente retido como fase residual.

(Fonte: GRUBB,1998)

Os LNAPLs não ultrapassam o nível d'água (na realidade nível da franja capilar) por terem a densidade mais baixa que a da água. Assim, não deveria ocorrer LNAPL residual na zona saturada do solo. Apesar disso registra-se a existência de LNAPL residual na zona saturada, devido a variações do nível d'água. Ao rebaixar-se o nível d'água, por qualquer motivo, o LNAPL sobrenadante desce junto com a superfície do lençol. Ao retornar o nível à posição anterior, parte do LNAPL, fica retida sob a forma de gânglios, agora na zona saturada.

Os DNAPLs, mais pesados que a água, ultrapassam a superfície da zona saturada e continuam migrando até encontrarem uma camada de permeabilidade muito baixa, onde permanecem sob a forma de piscinas (*pools*), que são regiões de alta saturação residual (60 – 70%). Podem ainda romper a estrutura da camada de baixa permeabilidade e penetrar através de fissuras. Por esse motivo os DNAPLs atingem grandes profundidades e são de mais difícil remediação que os LNAPLs. Devido a heterogeneidades no solo a distribuição dos DNAPLs no subsolo é irregular o que torna mais difíceis em *relação* aos LNAPLs, tanto sua caracterização quanto sua remediação. A **figura 10** mostra uma distribuição típica de DNAPLs no subsolo.

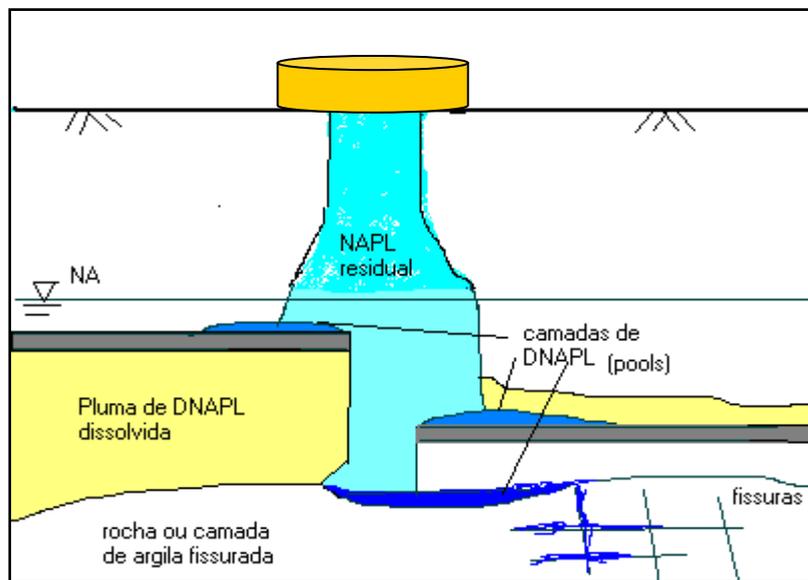


Figura 10. Distribuição de DNAPL no subsolo.

(Fonte: GRUBB,1998)

5. REMEDIAÇÃO DE AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS NÃO MISCÍVEIS EM ÁGUA (NAPLS)

5.1. Introdução

Os projetos de remediação de solos contaminados visam fundamentalmente impedir, reduzir ou eliminar a contaminação dos aquíferos subterrâneos, evitando o contato dos seres humanos com o contaminante e preservando o meio ambiente de uma forma geral.

Sob a denominação de técnica de remediação estão englobadas todas as técnicas que visam a recuperação de uma área contaminada, quer por remoção do material contaminado, dificuldade ou impedimento do caminho do contaminante através do solo ou diminuição ou eliminação do potencial tóxico do contaminante (atenuação).

Os métodos de remediação de aquíferos subterrâneos podem ser agrupados de acordo com as formas de atuação, como proposto a seguir:

- remoção do solo contaminado e disposição em outro local;
- contenção por sistemas de barreiras físicas;
- remoção do contaminante por bombeamento para posterior tratamento e/ou disposição;
- tratamentos químicos, físicos ou biológicos *in situ*, para degradar, imobilizar ou neutralizar os contaminantes; incluídas nesse caso as técnicas de biorremediação;
- sistemas de extração de vapores, baseados na volatilização dos compostos orgânicos..

Shackelford (1999) sugeriu o fluxograma apresentado na **figura 11** para as etapas de um projeto de remediação:

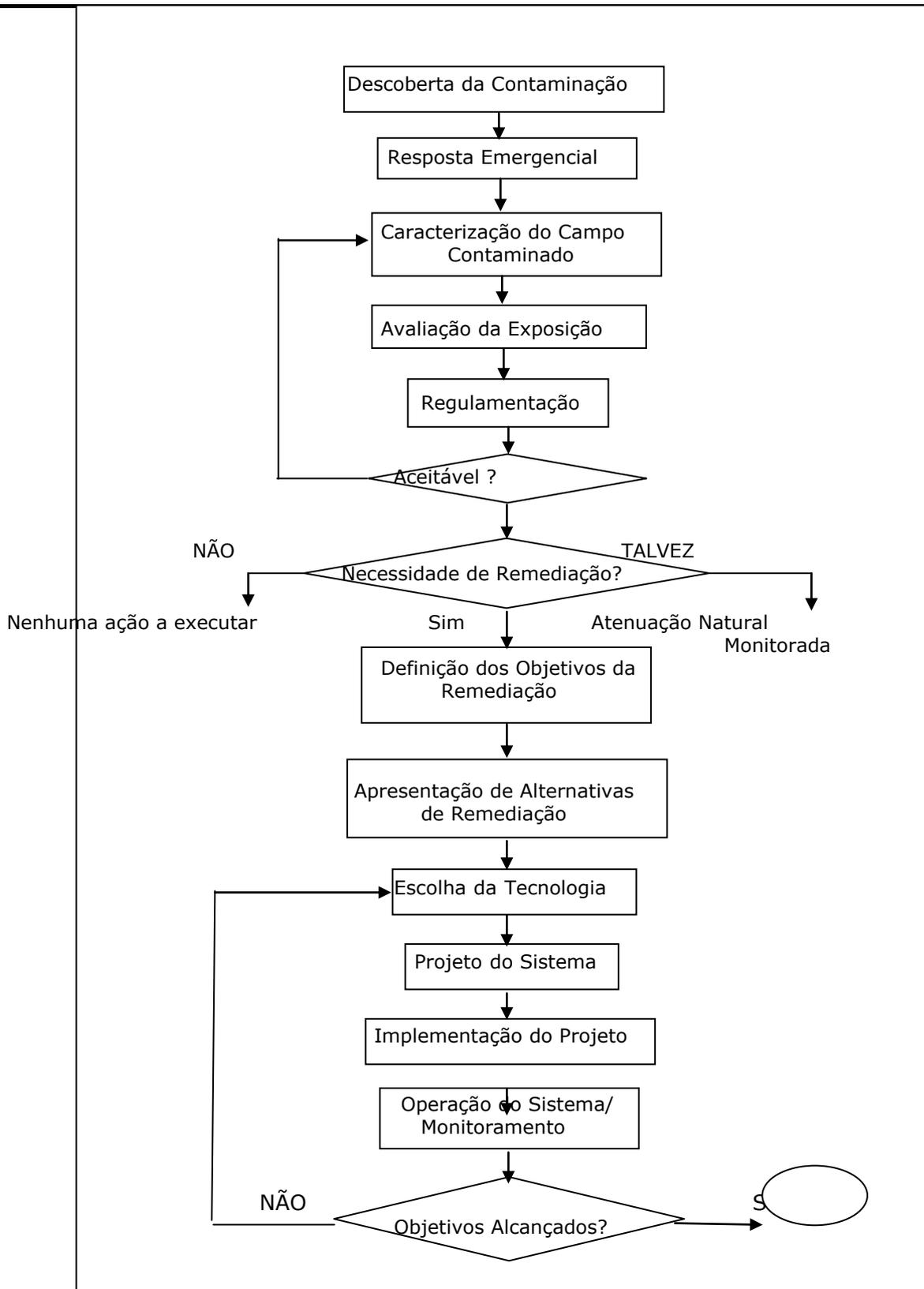


Figura 11. Etapas de um projeto de remediação.

(Fonte: SHACKELFORD, 1999)

Em termos de remediação, o comportamento dos NAPLs é considerado um dos maiores desafios atuais. Os NAPLs podem ser encontrados tanto na zona saturada do solo como na zona não-saturada (vadosa) como fase contínua ou descontínua sob a forma de bolhas presas nos poros do solo (fase residual). São muitas vezes de difícil identificação e quantificação nos campos contaminados através de métodos geotécnicos tradicionais de investigação, sobretudo sob a forma de saturação residual.

Diversas técnicas inovadoras vêm sendo desenvolvidas e aplicadas para a remediação de NAPLs, entendendo-se como inovadoras aquelas tecnologias que, embora testadas, selecionadas e correntemente usadas para tratamento de determinados contaminantes, são ainda mal documentadas em termos de desempenho e custos. Nos casos de remediação de NAPLs os níveis finais de remediação alcançados para cada tecnologia não se encontram suficientemente estabelecidos. Essa informação é importante já que para padrões aceitáveis de potabilidade é necessária uma recuperação de 99% (BEDIENT *et al.*, 1994).

As técnicas de remediação podem ser realizadas no local (*in situ*) ou através de remoção do material (solo) contaminado para outro local, onde será tratado (*ex situ*). As técnicas *ex situ* não são, em geral, apropriadas para grandes áreas contaminadas, por motivos econômicos. Devem ainda ser rigorosamente estudados os aspectos técnicos e econômicos da disposição dos resíduos e a efetividade do tratamento a fim de se evitar a contaminação da área de despejo final, bem como custos excessivos envolvidos no projeto. Esses aspectos levaram à aplicação crescente de técnicas de remediação *in situ*.

5.2. Escolha da(s) técnica(s) de remediação

A escolha da técnica a ser utilizada em uma área contaminada depende de diversos fatores, tais como:

- localização e extensão da área contaminada;
- condições geotécnicas locais;
- condições hidrogeológicas locais;
- forma de ocorrência da contaminação (fases dos compostos, concentração);
- ocorrência em áreas saturadas e não saturadas;

-
- características químicas e físicas dos contaminantes, incluindo a biodegradabilidade e sua caracterização como miscíveis ou não miscíveis e, no segundo caso, se são LNAPLs ou DNAPLs;
 - identificação dos riscos envolvidos para a população local baseada em um sistema de análise de riscos;
 - viabilidade técnica e econômica e aspectos legais para implantação de um sistema de remediação.

A localização e extensão da pluma de contaminação são fundamentais para as ações que se pretende tomar. As dimensões das plumas de contaminação definem as dimensões da área a ser tratada, sendo fatores limitantes para uma série de técnicas de descontaminação. São necessárias para avaliar a possibilidade de exposição das populações que se quer proteger.

Fundamental para a modelagem do problema é o conhecimento das condições geotécnicas e hidrogeológicas do meio ambiente. São necessárias para a avaliação das interações solo-contaminante, capacidade de biodegradação, identificação de zonas saturadas e não saturadas, identificação de heterogeneidades e definição das condições de transporte do contaminante.

A forma de ocorrência refere-se à distribuição da contaminação nas fases do solo, que exigem técnicas diferentes para seu tratamento. A presença em zonas saturadas e não saturadas é necessária para avaliação do risco e utilização de técnicas específicas para cada uma delas.

A caracterização completa dos contaminantes é necessária para se verificar a maior ou menor aplicabilidade das técnicas existentes de acordo com características físico-químicas, interação com o meio ambiente e características de transporte.

A análise de riscos visa verificar se há necessidade de remediação para os níveis desejados de descontaminação.

Os aspectos técnico-econômicos são sempre analisados em projetos de engenharia, visando a obtenção da melhor relação custo-benefício para o atendimento das exigências legais locais.

A **caracterização do campo contaminado** inclui todos os ensaios e verificações usualmente realizadas nos solos não contaminados, além de caracterização de parâmetros inerentes à contaminação, como se segue. Um programa de caracterização da contaminação envolve:

-
- ensaios de caracterização de solo (granulometria, parâmetros físicos, limite de liquidez e plasticidade, presença de matéria orgânica), de forma a classificar as camadas de solo de acordo com os sistemas existentes.
 - caracterização hidrogeológica e geotécnica do campo contaminado, incluindo a estratigrafia local, a determinação de heterogeneidades, os gradientes hidráulicos, os níveis e pressões d'água, a condutividade hidráulica do aquífero e a permeabilidade ao ar;
 - determinação das características químicas do solo em termos de sua composição e propriedades químicas como pH, capacidade de troca catiônica, potencial Redox, cátions trocáveis, sais solúveis, etc.;
 - caracterização físico-química dos contaminantes.
 - identificação da distribuição (localização e extensão) da contaminação nas zonas saturada e não saturada;
 - monitoramento através de poços e coleta de amostras de água e solo para acompanhamento da remediação.

A utilização de métodos geofísicos não invasivos na determinação da estratigrafia do solo e dimensões da contaminação diminui a quantidade necessária de amostragens por métodos geotécnicos tradicionais.

O **tipo de contaminante** é determinante na escolha da técnica de remediação adequada, devendo ser identificado com relação às seguintes características:

- concentração e composição química;
- biodegradabilidade do composto;
- densidade e viscosidade do líquido;
- demais propriedades físico-químicas do contaminante como, pH, condutividade elétrica, solubilidade em água, ponto de ebulição, pressão de vapor e constante dielétrica.

5.3. Avaliação de risco

O conceito fundamental de **avaliação de risco** está baseado na existência de três componentes essenciais: contaminantes perigosos, vetores de exposição e receptores potenciais. Não existindo um dos três componentes, entende-se que não existe o risco da contaminação.

Contaminante perigoso é aquele cujas propriedades nocivas a determinadas concentrações tornam um local impróprio para o seu uso, determinado de acordo com padrões aceitáveis para os padrões de saúde humana e para o meio ambiente em geral. A classificação da ABNT quanto à periculosidade de resíduos sólidos, considera como perigosos os resíduos que “ em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade e incidência de doenças, e/ou apresentarem efeitos adversos ao meio-ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada”. Esse conceito poderia ser aplicado ao caso de contaminação devida a vazamentos em tanques enterrados, onde a forma inadequada de disposição permite a ocorrência de vazamentos e conseqüente contaminação do solo e das águas subterrâneas.

Vetores de exposição são formas de transporte do contaminante, que permitem seu contato com o receptor a partir do meio contaminado. Os vetores finais do processo são chamados de **rotas de exposição** (*intake routes*), correspondendo a rotas específicas de exposição pelas quais o contaminante penetra no receptor. Exemplos de rotas de exposição são: ingestão de água, inalação durante o banho, absorção dermal durante o banho, ingestão de solo, contato dermal com o solo, inalação de vapores.

Finalmente, **receptores** são os indivíduos ou grupos de indivíduos que ficam potencialmente expostos à contaminação.

A caracterização do risco envolve a quantificação dos riscos aos receptores potenciais associados à exposição aos compostos químicos analisados. O risco é verificado utilizando-se programas comerciais reconhecidos, integrando-se os resultados de exposição e toxicidade, com caracterização em termos de magnitude e incertezas envolvidas no processo.

5.4. Classificação das técnicas

A remediação *in situ* de um solo pode ser feita pela remoção ou degradação do poluente, por imobilização física, química ou termal ou por mecanismos de isolamento hidrogeológico.

As tecnologias disponíveis para minimizar ou impedir o problema da contaminação de solos e águas subterrâneas, podem ser classificadas sob diversos aspectos como, por exemplo, em termos de seu objetivo (contenção x tratamento), localização (*in situ* x *ex situ*), processo (físico, químico, biológico, termal), meio contaminado (ar, água ou solo), mecanismo operacional (recuperação de líquidos e vapores, imobilização, degradação), entre outros.

As técnicas de contenção visam impedir o espalhamento da contaminação, podendo ser utilizadas como solução final para o problema ou como auxiliares em projetos de remediação, para conter a massa de contaminantes em uma região limitada, facilitando o tratamento. São utilizadas barreiras físicas (*liners*), construídas através da combinação de diversos materiais, bem como barreiras hidráulicas, onde uma rede de poços retira a água contaminada, impedindo que a contaminação atinja regiões fora da rede.

As técnicas de tratamento ou remediação *in situ* podem ser classificadas ainda como passivas ou ativas e apresentam mecanismos operacionais diversos. Algumas das principais técnicas de remediação *in situ* aplicáveis aos compostos NAPLs, são apresentadas a seguir.

6. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO *IN SITU*

6.1. Bombeamento (“PUMP AND TREAT”)

Nos processos de remediação por bombeamento, ou do tipo “Pump and Treat” (PT), a água subterrânea contaminada é bombeada para um sistema superficial de coleta, através de poços que penetram na zona saturada do solo. O material coletado é posteriormente tratado por técnicas *ex situ*. Nesse contexto, o PT pode ser considerado um tratamento. Em termos de aspectos *in situ*, porém, o PT é caracterizado atualmente por diversos autores como uma técnica de contenção.

O PT começou a ser utilizado como técnica de remediação nos Estados Unidos no início da década de 1980. Seu sucesso inicial deveu-se ao fato de ser o uso de poços de

bombeamento, uma técnica corrente e bem conhecida. Começou a cair em desuso, como técnica de remediação, a partir da segunda metade dos anos 1980, por ser considerado pouco eficiente para conduzir a taxas de contaminação aceitáveis. O tempo necessário para a remediação é muito longo e por vezes indefinido, sendo muito altos os custos associados a esse bombeamento contínuo. De acordo com os critérios do SUPERFUND, o PT não possibilita a recuperação satisfatória de aquíferos contaminados. A dificuldade é ainda maior para os compostos orgânicos NAPL, pela impossibilidade de mobilização da fase residual, que ainda diminui a condutividade hidráulica.

Nos casos de contaminação por NAPLs, o PT é atualmente mais considerado como uma técnica de contenção associada a outras tecnologias *in situ* disponíveis. Os poços de bombeamento funcionam como uma barreira hidráulica. Técnicas que utilizam injeção de solventes surfactantes ou calor, podem ser consideradas uma otimização do PT tradicional, aumentando a solubilidade e mobilidade dos NAPLs que contaminam a água subterrânea.

Para acúmulos de NAPL em fase livre, como nas piscinas ("pools") de DNAPLs e plumas sobrenadantes de LNAPLs ao nível capilar, utiliza-se o bombeamento para diminuir o volume de contaminante a ser tratado por outras técnicas de remediação que possam garantir o nível desejado de qualidade da água. O bombeamento nesses casos pode ser utilizado como uma medida imediata em um projeto de remediação. A **figura 12** mostra um desenho esquemático de um sistema de bombeamento de LNAPL livre sobre o nível d'água.

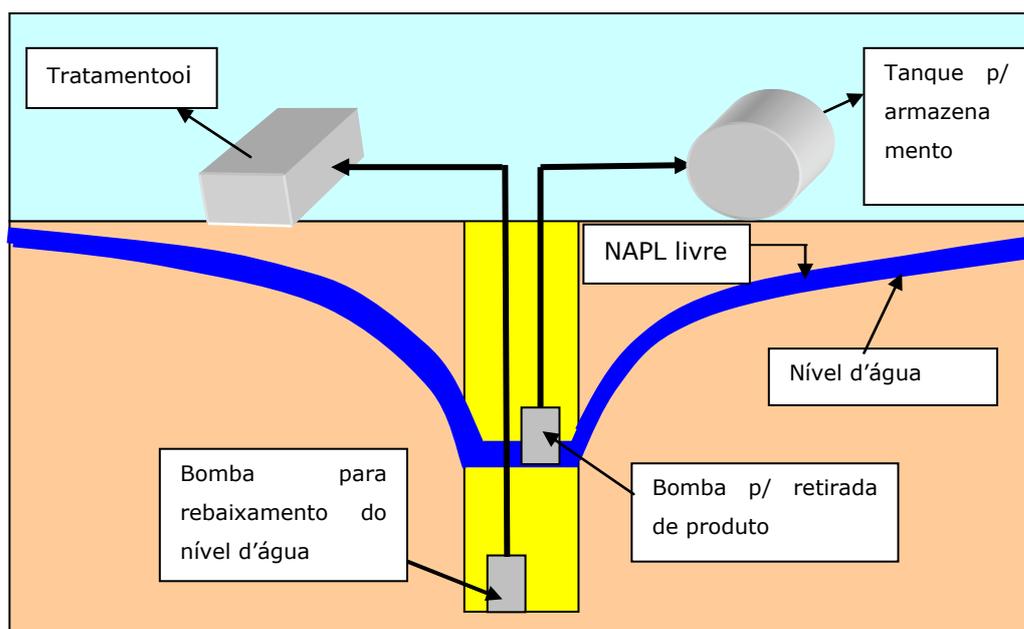


Figura 12. Desenho esquemático de um sistema duplo de bombeamento de LNAPL.

6.2. Técnicas de extração de vapores do solo (SVE/Air Sparging)

As técnicas de extração de vapores do solo atuam promovendo a circulação do ar através do subsolo e a remoção dos compostos volatilizados por esse processo. Incluídos nesse grupo estão os sistemas de extração de vapores do solo propriamente ditos ou SVE (Soil Vapor Extraction) e o *Air Sparging*. SVE e *Air Sparging* atuam com injeção de ar (ou oxigênio), sendo ambos os métodos considerados como técnicas inovadoras. Seus mecanismos de ação são, predominantemente a volatilização e acessoriamente a biodegradação. São aplicáveis a solos saturados de média a alta permeabilidade contaminados por compostos voláteis (VOCs) e semi-voláteis (SVOCs) ou não voláteis biodegradáveis aerobicamente. Os contaminantes derivados de petróleo, por serem facilmente volatilizados e apresentarem grande capacidade de biodegradação, são os mais adequados para o uso de sistemas de extração de vapores, principalmente os compostos do grupo BTEX, que são os mais solúveis e voláteis presentes na gasolina.

Volatilização é o processo pelo qual o composto evapora como fase gasosa (vapor), do local onde se encontra para a atmosfera. Os contaminantes na fase de vapor se movem por advecção através dos poros da zona não saturada do solo. Esse fluxo é condicionado pela existência de regiões de permeabilidades mais altas. Os vapores movem-se inicialmente na direção horizontal, controlados pela inclinação do nível d'água e barreiras impermeáveis naturais. Esses vapores, menos densos que o ar, migram depois na direção vertical.

A taxa de volatilização é afetada por diversos fatores, relacionados às propriedades do solo, do composto químico e às condições ambientais. Com relação ao contaminante, os principais fatores são a *pressão de vapor* e a solubilidade em água. Quanto maior a *pressão de vapor* de um composto, mais suscetível ele é à evaporação. A volatilização dos hidrocarbonetos, para gênglios de NAPLs localizados abaixo do nível d'água e para a pluma dissolvida, depende da concentração dissolvida.

A extração de vapores remove os contaminantes mais voláteis a taxas mais altas no início do processo que vão decrescendo ao longo do tempo, passando a biodegradação a ser o processo dominante nos estágios finais, quando já foram extraídos em grande parte os compostos mais voláteis. Nos estágios finais o processo de remoção é mais um resultado da biodegradação dos compostos menos voláteis e adsorvidos nas partículas sólidas. As taxas relativas de remoção por extração de vapores e por biorremediação dependem de

características geotécnicas (permeabilidade, heterogeneidades) e hidrogeológicas, além das propriedades do contaminante e do projeto de remediação específico.

A implementação de um sistema eficiente e seguro, depende da habilidade do sistema em introduzir efetivamente o ar na região afetada e requer investigações de campo detalhadas, incluindo parâmetros de fluxo de ar na zona não saturada e viabilidade de biorremediação. **A figura 13** mostra o desenho esquemático de um sistema combinado SVE/Air Sparging.

Os sistemas de extração de vapores do solo apresentam uma série de vantagens, como:

- possibilidade de remoção da fonte residual no solo nas áreas não saturada e saturada do solo (SVE e Air Sparging respectivamente);
- redução da concentração de contaminantes nas águas subterrâneas;
- simplicidade: construídos a partir de equipamentos padronizados;
- baixo custo operacional;
- pouca perturbação do solo contaminado: intervenção discreta;
- adicionalmente são utilizados em conjunto com outras tecnologias de remediação, para possibilitar a completa recuperação, como no caso da biorremediação aeróbia *in situ*.

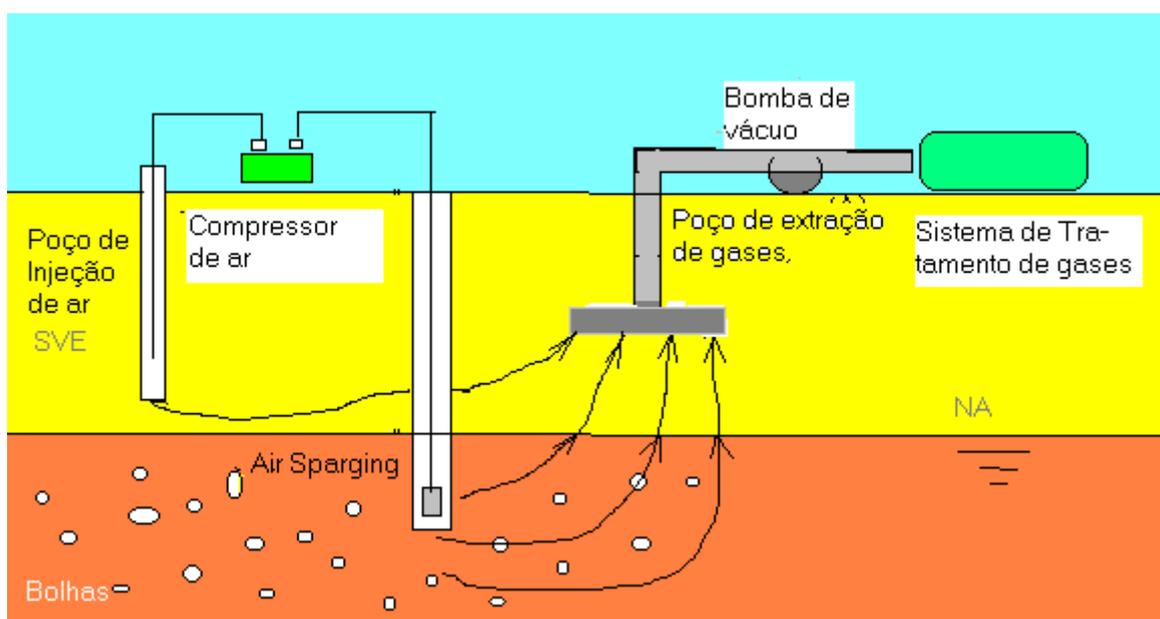


Figura 13. Desenho esquemático de Sistema Combinado SVE/Air Sparging.

6.2.1. Extração de vapores do solo ou SVE

A técnica de extração de vapores do solo, conhecida como SVE (*Soil Vapor Extraction*), é um dos mais importantes processos de remediação de NAPLs. É uma técnica bastante conhecida e que vem sendo utilizado largamente nos Estados Unidos e em outros países, inclusive no Brasil. É considerada como técnica inovadora pela EPA, pois algumas variações vêm sendo desenvolvidas não sendo possível ainda a previsão correta do tempo e custos envolvidos.

Trata-se de uma tecnologia simples de remediação *in situ*, apropriada para a remoção, na zona não saturada do solo, de contaminantes que tenham a tendência de se volatilizarem ou evaporarem facilmente. A técnica consiste em linhas gerais na aplicação de grande quantidade de ar na zona não saturada do solo para promover a volatilização dos contaminantes, presentes como fase livre ou como fase residual, e posterior extração dos vapores gerados por sistema de vácuo.

Os fatores que mais influenciam a utilização de SVE são: a permeabilidade do solo na zona não saturada, a umidade (altas umidades inviabilizam o processo), a profundidade do lençol freático e o tipo de contaminante.

Um sistema de SVE prevê a instalação de poços de extração de gases e poços de injeção (ou *air vents*) na área contaminada, formando um sistema de circulação de ar. Os poços de injeção de ar utilizam compressores para forçar a passagem do ar através do solo. São normalmente colocados na vertical, mas podem ser horizontais para níveis d'água mais superficiais. *Air vents* têm a mesma função, porém ao invés de bombear o ar apenas facilitam a entrada do ar no terreno. Na **figura 13**, anteriormente apresentada, o poço de extração de vapores se apresenta na posição vertical, tendo sua extremidade posicionada na parte inferior da zona não saturada, de modo a impedir que o contaminante atinja o nível d'água.

Quando o ar passa no solo em seu caminho para os poços de extração, os contaminantes evaporam, saindo dos poros do solo e sendo puxados pelo ar para os poços de extração, onde são removidos e tratados antes do lançamento na atmosfera. Os vapores são tipicamente tratados por adsorção por carbono, incineração, oxidação catalítica ou condensação. O tipo de tratamento escolhido é função do tipo e da concentração do contaminante, sendo a adsorção por carbono a mais largamente utilizada para tratamento de uma grande quantidade de compostos orgânicos voláteis.

6.2.2. Air Sparging

Air sparging é uma tecnologia de remediação de águas subterrâneas *in situ*, que envolve a injeção de um gás (ar ou oxigênio) sob pressão, por meio de poços situados na zona saturada do solo, para remoção de compostos volatilizáveis. O *air sparging* estende a aplicabilidade do SVE a solos saturados e águas subterrâneas, possibilitando a remoção física do contaminante e a aceleração da biodegradação em zonas saturadas. É aplicável ao tratamento de contaminantes que não podem ser remediados por SVE. Quando o mecanismo de ação predominante é a biodegradação, o processo é chamado *biosparging*.

Os principais fatores que influenciam a utilização de *air sparging* são:

- ♦ a permeabilidade do solo na zona saturada;
- ♦ a profundidade do lençol freático;
- ♦ o tipo de contaminante.

O ar (oxigênio) é injetado abaixo do nível d'água, ou seja, na zona saturada, movendo-se horizontalmente no início e depois, devido à densidade mais baixa que a da água, move-se verticalmente para cima. Na migração através do solo o ar volatiliza os contaminantes dissolvidos, existentes como NAPL e/ou sorvidos em partículas sólidas saturadas. Os contaminantes migram para a zona vadosa, onde são removidos por meio de poços.

O regime de fluxo nesse caso não é bem conhecido, havendo duas teorias para explicá-lo (GRUBB, 1998). A primeira teoria sugere que o ar flui através do solo como bolhas esféricas descontínuas. A segunda teoria sugere que o ar flui continuamente em canais através dos poros que representem caminhos de menor resistência ao fluxo.

De acordo com IBP (2000), o processo de *air sparging* não é eficaz para remoção da fase residual, visto que essa bloqueia os poros, diminuindo a permeabilidade. Dessa forma, não se formariam bolhas na zona saturada, e sim o ar fluiria através de caminhos preferenciais, evitando as zonas de fase residual. Sem uma grande área de contato do ar com a fase residual a volatilização ficaria prejudicada.

Existem várias versões de sistemas de *air sparging*, muitas delas patenteadas. Um sistema de *air sparging* consiste em uma rede de poços de injeção de ar instalada dentro da zona saturada do solo e uma rede de poços de extração de vapor instalado na zona vadosa ou não saturada. Os projetos são feitos com bases empíricas, como no SVE, devendo ser sempre monitorados e comparados os resultados de campo com o previsto em projeto.

Um sistema de *air sparging*, como descrito em GWRTAC (1996), utiliza compressores de ar para injetar o ar sob pressão e bombas de vácuo para criar pressões negativas para a remoção dos vapores, como mostra a **figura 13**, apresentada anteriormente. Um sistema de controle do processo é usado para monitorar e ajustar a demanda de ar e os equipamentos de remoção. O sistema projetado deve ser capaz promover a aeração adequada de toda a área afetada, minimizando a possibilidade de perdas de vapores nocivos para a atmosfera. A utilização de um sistema de tratamento de gases será ou não necessária, dependendo das condições de campo e de projeto, e o ajuste das taxas de injeção/extração reduz e às vezes elimina a necessidade de um sistema de tratamento de gases (GWRTAC, TO-96-04).

6.3. Técnicas de biorremediação

Entende-se como biorremediação qualquer forma de tratamento que utiliza microorganismos do solo para biodegradar os contaminantes do solo e das águas subterrâneas, transformando as substâncias perigosas presentes nos compostos orgânicos em energia e em substâncias não tóxicas ou pouco tóxicas.

Os processos abióticos raramente transformam substâncias orgânicas em produtos inorgânicos. Já os processos biológicos de degradação (biodegradação) podem resultar em completa transformação de compostos orgânicos tóxicos em produtos inorgânicos não tóxicos, como, por exemplo, o CO₂.

Os processos de biodegradação podem ocorrer sob condições existentes (biorremediação intrínseca) ou ser estimulados por tecnologias de biorremediação, que visam criar condições ideais para que ocorra a biodegradação necessária. Estimula-se o crescimento da população de microorganismos no solo, capazes de promover a biodegradação do contaminante de forma adequada à sua quantidade e qualidade.

A biorremediação é capaz de degradar poluentes orgânicos a concentrações inferiores às máximas aceitáveis pelo organismo humano e vem sendo usada na destruição de diversos produtos químicos no solo e águas subterrâneas, sendo grande a lista de compostos passíveis de serem biodegradados.

A biodegradação é um processo de reações bioquímicas mediadas por microorganismos que metabolizam as substâncias orgânicas para nutrição e obtenção de energia, promovendo a transformação de compostos orgânicos tóxicos em outros compostos. Quando as reações bioquímicas transformam os compostos orgânicos em outros menos tóxicos, o processo é dito

de detoxificação. Quando é promovida a completa transformação dos compostos orgânicos tóxicos em compostos inorgânicos não tóxicos o processo é de mineralização. Na mineralização, os microorganismos quebram a estrutura dos poluentes e produzem resíduos como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), formas inorgânicas de N, P, S e outros; consumindo no processo, como fonte de energia, o carbono presente nos compostos orgânicos.

Para que ocorra a biodegradação existem seis requisitos básicos (BEDIENT *et al.*, 1994):

1. **Presença dos microorganismos apropriados:** Os microorganismos nos aquíferos subterrâneos são quase sempre bactérias. É preferível ter bactérias nativas (*indigenous*) capazes de biodegradar o contaminante local;
2. **Fontes de Energia:** O carbono orgânico é necessário como fonte de energia e utilizado pelos organismos para manutenção e crescimento, sendo transformado em carbono inorgânico, energia e elétrons;
3. **Fontes de carbono:** Aproximadamente 50% do peso seco das bactérias é carbono, sendo o carbono orgânico utilizado para compor e gerar novas células;
4. **Receptores de elétrons:** A biodegradação envolve a oxidação dos contaminantes, sendo necessários elementos oxidantes (receptores de elétrons);
5. **Nutrientes:** Entre os nutrientes necessários estão o nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio, sendo os dois primeiros necessários em grandes quantidades;
6. **Condições ambientais aceitáveis:** Exemplos são a temperatura, pH, salinidade, pressão hidrostática, radiação ou presença de metais pesados ou outros elementos tóxicos que inibam a população bacteriana. A concentração do contaminante no aquífero também tem influência direta no crescimento da população.

A biodegradação pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias. Em condições aeróbias os microorganismos precisam de oxigênio para funcionar, sendo o oxigênio o receptor de elétrons. Em condições anaeróbias as atividades biológicas se dão sem presença de ar. As reações anaeróbias podem ser divididas em respiração anaeróbia e fermentação. Na respiração anaeróbia são utilizados como receptores de elétrons, nitratos, sulfatos e dióxido de carbono. Na fermentação os compostos orgânicos são tanto doadores como receptores de elétrons.

A **tabela 2** (SUTHERSAN, 1998) apresenta um quadro resumo das formas de metabolismo descritas, com doadores e receptores de elétrons e produtos finais, na biodegradação de substratos orgânicos.

Na mineralização de substratos orgânicos por respiração aeróbia os produtos finais são o CO₂ e H₂O. Exemplificando, a equação estequiométrica da degradação do benzeno em presença de O₂ é:



Embora a aplicação de técnicas de biorremediação aeróbia *in situ* sejam mais usuais, a biodegradação anaeróbia é possível para compostos orgânicos resistentes à biodegradação aeróbia, como é o caso dos hidrocarbonetos halogenados ou orgânicos clorados. Hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos também podem ser degradados em condições anaeróbias. Quanto maior é o número de anéis benzênicos nos poliaromáticos, mais difícil se torna a biodegradação aeróbia.

Tabela 2. Resumo das formas de metabolismo.

Forma de Metabolismo	Doador de elétrons (reductor)	Receptor de elétrons (oxidante)	Produtos Finais
Respiração Aeróbia	Substratos Orgânicos (benzeno, tolueno, fenol)	O ₂	CO ₂ , H ₂ O
Respiração Anaeróbia	Substratos Orgânicos (benzeno, tolueno, fenol, tricloroetileno)	NO ₃ ⁻	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻
	Substratos Orgânicos (benzeno, tolueno, fenol, tricloroetileno)	SO ₄ ²⁻	S ²⁻ , CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻
Fermentação	Substratos Orgânicos	Compostos Orgânicos	Compostos Orgânicos, CO ₂ , CH ₄

(Fonte: Adaptada de SUTHERSAN, 1998).

Quanto maior é o grau de halogenação de um composto, maiores são as taxas de biodegradação anaeróbia e menos suscetível ele é à biodegradação aeróbia. Processos anaeróbios de desalogenação reductiva, como a de cloração reductiva, podem biodegradar compostos fortemente halogenados, que persistem quando atacados por bactérias aeróbias. A de cloração reductiva se caracteriza pela substituição do cloro por um hidrogênio. Uma das desvantagens da biodegradação anaeróbia apontadas por GUSMÃO (1998) é o fato de que alguns subprodutos são mais nocivos que o original. Outra desvantagem, é que, por serem as taxas de biodegradação anaeróbia maiores para os orgânicos mais clorados, os menos clorados podem ficar persistentes no solo. Os processos anaeróbios são mais lentos que os processos aeróbios e as técnicas de estimulação e otimização são ainda pouco aplicadas e conhecidas, não sendo descritas aqui.

Os processos metabólicos, aeróbios ou anaeróbios, se distinguem pela forma de utilização do carbono orgânico como substrato. Os contaminantes utilizados como substratos primários são, ao mesmo tempo, fonte de energia e de carbono para os microorganismos. Os substratos secundários não fornecem energia suficiente para sustentar a população microbiana, sendo necessária a presença de um substrato primário, cujo processo de biodegradação gere enzimas capazes de biodegradar o substrato secundário, em um processo de cometabolização.

Segundo Grubb (1998), os hidrocarbonetos de petróleo são bons exemplos de substratos primários na biodegradação. Segundo com Suthersan (1998), os HPAs mais pesados são biodegradados somente por cometabolismo. Quanto aos compostos halogenados ou clorados, somente aqueles pouco clorados, com no máximo dois cloros, podem ser usados como substratos primários. Os mais clorados só podem ser biodegradados por cometabolização.

A biorremediação pode se dar *in situ* ou *ex situ*. As técnicas de biorremediação *ex situ* podem ser mais rápidas e fáceis de controlar, porém requerem escavação, transporte, tratamento e disposição do solo contaminado, sendo de mais alto custo, impacto e dificuldades operacionais que as técnicas *in situ*. As tecnologias de biorremediação *in situ* não requerem escavação do solo contaminado, sendo mais baratas e causando menos perturbações e liberação do contaminante para o meio ambiente. Possibilitam também o tratamento de uma maior quantidade de solo.

As técnicas de biorremediação *in situ* são, em geral, de bioestimulação da população microbiana nativa (microorganismos *indigenus*). Se a atividade biológica necessária para a biodegradação efetiva de um determinado campo contaminado não for atendida pelas condições locais, microorganismos de outros locais (*exogenous*) podem ser adicionados.

Porém, enquanto vários estudos de caso comprovam o sucesso da bioestimulação dos microorganismos *indigenos*, o mesmo não ocorre em relação à introdução de microorganismos *exogenous*, de acordo com Grubb (1998).

A bibliografia consultada indica que a biorremediação degrada o material dissolvido na fase líquida, não realizando a remediação dos hidrocarbonetos sob a forma de NAPL. De acordo com Grubb (1998), as reações de biodegradação requerem transferência de elétrons e acesso a nutrientes, que são inibidos na fase não miscível (NAPL). Os compostos em fase NAPL não são degradados diretamente; mas vão se dissolvendo à medida que a fase dissolvida vai sendo biodegradada. Alexander (1994) admite a hipótese de que os microorganismos degradem diretamente os NAPLs na superfície de contato. De acordo com Alexander (1994), alguns microorganismos são capazes de biodegradar compostos sorvidos.

Os fatores que influenciam um programa de biorremediação são:

- ◆ os microorganismos presentes;
- ◆ o tipo de contaminante;
- ◆ a extensão e localização da contaminação;
- ◆ as condições hidrogeológicas e geotécnicas locais.

Com relação aos microorganismos presentes no solo, deve-se conhecer sua população inicial, sua demanda de nutrientes, sua forma de metabolismo (aeróbia ou anaeróbia) e sua habilidade de biodegradar o contaminante presente no solo em uma dada concentração. Diferentes microorganismos degradam diferentes tipos de compostos a diferentes concentrações e sobrevivem sob diferentes condições ambientais (EPA (2),1996). Algumas bactérias conseguem biodegradar um determinado composto para baixas concentrações e não o conseguem a altas concentrações.

Com relação ao contaminante, é fundamental o conhecimento de suas características físico-químicas, concentração e biodegradabilidade em condições aeróbias e anaeróbias.

As condições hidrogeológicas e geotécnicas determinam a acessibilidade dos microorganismos aos contaminantes e dos nutrientes e do oxigênio para a bioestimulação. As características físico-químicas do solo interferem no processo, que pode ser inibido por condições ambientais inaceitáveis.

6.3.1. Biorremediação aeróbia *in situ*

A biorremediação aeróbia *in situ* é utilizada na recuperação de locais contaminados com produtos derivados de petróleo, compostos fenólicos, solventes organoclorados pouco clorados entre outros NAPLs (WEEGE, 1998). É adequada principalmente aos hidrocarbonetos de petróleo, que são os compostos mais degradáveis aerobicamente, sendo os do grupo BTEX os mais degradáveis, de acordo com BEDIANT *et al.*, (1994).

A técnica consiste em estimular o crescimento (bioestimulação) da população microbiana nativa do solo (*indigenous*) adicionando ao solo nutrientes e oxigênio e estabelecendo condições apropriadas de temperatura necessárias para dinamizar o processo de biodegradação. Nos casos de cometabolismo, são também adicionados substratos primários. A biorremediação aeróbia *in situ* permite a biodegradação de contaminantes sorvidos nas partículas sólidas e dissolvidos na água subterrânea simultaneamente.

As tecnologias de biorremediação aeróbia variam na maneira como o oxigênio é fornecido. São, em sua maioria, variações do sistema patenteado por RAYMOND, 1974, segundo Grubb, 1998. O sistema é formado por poços de injeção e de extração e possibilidade de reinjeção da água subterrânea. A **figura 14** mostra esquematicamente um sistema de biorremediação, onde os nutrientes e o ar são adicionados diretamente na água subterrânea.

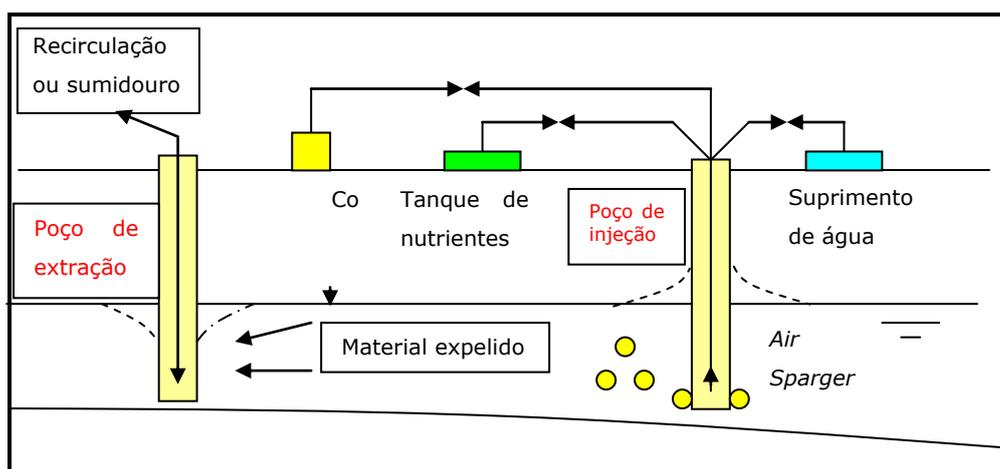


Figura 14. Desenho esquemático de um sistema de biorremediação *in situ*.

Uma prática bastante utilizada é a combinação com sistemas de SVE e/ou *air sparging* para promover a aeração necessária ao processo de biodegradação, embora o objetivo principal da injeção de ar nos dois sistemas seja a volatilização dos compostos.

Injeções de peróxido de hidrogênio podem ser usadas no lugar do ar para acelerar a atividade natural dos microorganismos. Segundo Fetter (1991) este método pode ser mais eficiente que a injeção de ar, mas pode ser tóxico para algumas bactérias, além de ser mais caro.

As tecnologias disponíveis para biorremediação aeróbia só se aplicam a solos permeáveis o suficiente para permitir a introdução de oxigênio e nutrientes. A permeabilidade é um dos principais fatores a serem analisados em um estudo de viabilidade, sendo que de acordo com diversos autores k deve ser maior que 10^{-4} cm/s. As condições hidrogeológicas – geotécnicas locais devem viabilizar o programa, permitindo a chegada do oxigênio e nutrientes na maior extensão possível da contaminação.

6.3.2. Biorremediação Intrínseca

A Biorremediação Intrínseca é um processo onde a ação dos microorganismos se dá sem intervenção humana. A técnica consiste na previsão e monitoramento dos processos de Atenuação Natural. Por serem os processos biológicos predominantes na atenuação natural, a denominação biorremediação intrínseca é muitas vezes utilizada como sinônimo de atenuação natural. A Atenuação Natural Monitorada é descrita no item 5.7

6.4. Técnicas de embebição e lavagem do solo *in situ*

São tecnologias caracterizadas por injeção ou infiltração de uma solução em uma zona saturada contaminada, seguida da aplicação de um gradiente hidráulico para extração da água subterrânea e do efluente (solução com os contaminantes), para tratamento fora do terreno e/ou reinjeção. As soluções podem consistir em surfactantes, co-solventes, ácidos, bases, solventes ou água limpa. Pode ser considerada como uma versão *in situ* da lavagem de solo.

Podem ser utilizados para uma grande gama de contaminantes orgânicos, podendo ser aplicável em alguns compostos inorgânicos. É mais aplicável a meios de permeabilidade moderada a alta, sendo fundamental um excelente conhecimento das condições hidrogeológicas locais.

Uma variedade de configurações de poços de injeção, poços horizontais, trincheiras, galerias de infiltração, e poços de extração ou trincheiras coletoras podem ser usadas para o

contato da solução inundante com a zona contaminada. Um sistema típico é composto por uma rede de poços de injeção e uma rede de poços de extração, sendo possíveis diversos tipos de combinações. A **figura 15** mostra de forma esquemática um sistema de *soil-flushing*. O número, localização e profundidade dos poços dependem de vários fatores hidrogeológicos e considerações técnico-operacionais. Os poços podem ser verticais ou horizontais (para poços horizontais ver item 5.8).

No caso dos NAPLs, a adição de co-solventes, e de surfactantes no sistema de águas subterrâneas, para ajudar a mobilização e solubilização, é normalmente considerada um avanço em relação ao *pump and treat* tradicional, pelo aumento da massa de contaminante removida da zona contaminada e possibilidade de remoção da fase residual. Visando o aumento da mobilização de NAPLs, o sistema tem como objetivo principal diminuir diretamente as tensões interfaciais ou acelerar a dissolução do contaminante para diminuição das tensões interfaciais. Além disso, podem ser aceleradas as reações químicas de: adsorção/dessorção; ácido/base; oxidação/redução; biodegradação.

A inundação por co-solventes ou surfactantes para remediação de NAPLs, melhora o processo de recuperação por dissolução e/ou mobilização do contaminante, por mecanismos distintos, conforme descrito a seguir.

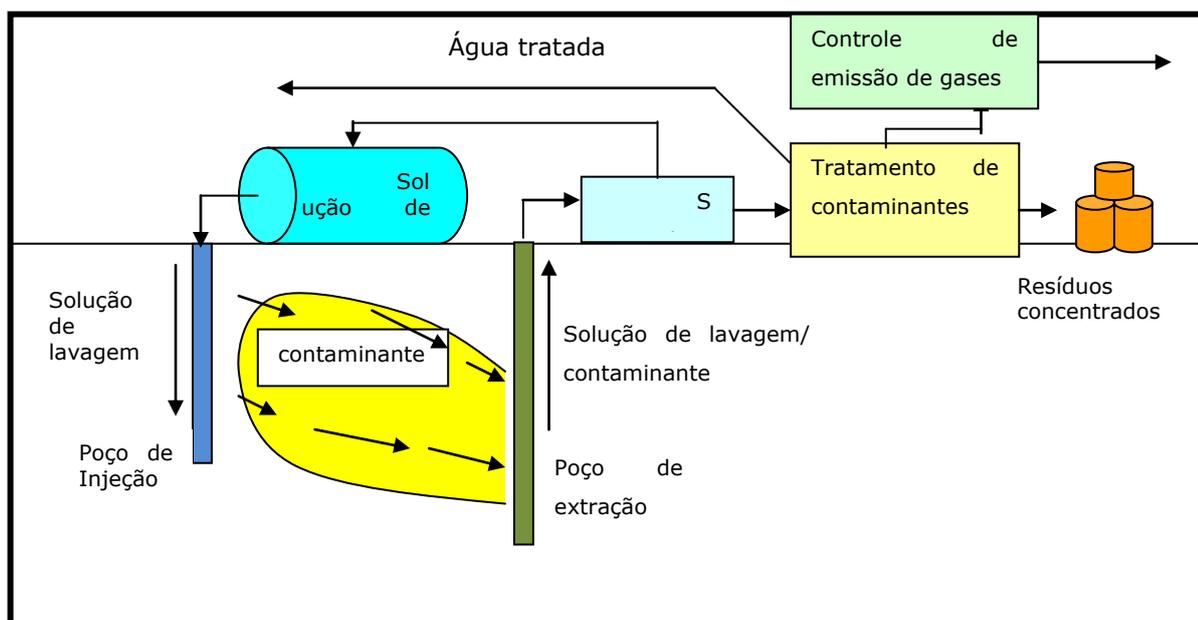


Figura 15. In Situ Soil Flushing, usando poços verticais.

(Fonte: EPA 542-f-96-006)

6.4.1. Embebição por álcool/co-solvente (alcohol/co-solvent flooding)

Líquidos polares orgânicos podem ser solventes de líquidos orgânicos não-polares, podendo aumentar a solubilidade dos primeiros na fase aquosa. A capacidade de um determinado solvente aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente é denominada co-solvência. Este fenômeno faz com que aumente a concentração de compostos orgânicos não polares, como os hidrocarbonetos de petróleo, na água contaminada, em consequência da presença de compostos orgânicos polares co-solventes. O co-solvente age diminuindo a tensão interfacial entre o líquido e a água em decorrência do aumento da solubilidade dos NAPLs

O álcool é um dos solventes/co-solventes mais utilizados. Os co-solventes são miscíveis em água e os NAPLs neles se solubilizam, de forma a que se forme uma fase única. A tensão interfacial decresce com o aumento da solubilidade tendendo a zero para um sistema miscível. O aumento da solubilidade produz também uma diminuição na sorção do contaminante pelas partículas sólidas.

A predominância do mecanismo de dissolução ou da mobilização do NAPL em um sistema de embebição por álcool/co-solvente é determinada pelo solvente e concentrações utilizadas.

6.4.2. Embebição por surfactantes (Surfactant flooding)

Os surfactantes são agentes ativos em sabões e detergentes, e apresentam habilidade tanto para diminuir as tensões interfaciais como para aumentar a solubilidade dos NAPLs. Essas habilidades decorrem do fato de que os surfactantes têm uma porção polar e outra não-polar. No contato entre o surfactante e o NAPL, as moléculas se posicionam ao longo da interface, com suas extremidades polares na água e não-polares no NAPL, causando uma diminuição da tensão interfacial.

Quando presentes em uma concentração suficiente, as moléculas de surfactante formam agregados orientados chamados micelas. Na água as moléculas em uma micela são arranjadas com suas extremidades polares para fora e suas extremidades não-polares para dentro. As micelas podem incorporar moléculas de NAPLs, produzindo um aparente aumento de solubilidade. Uma vez incorporado pelas micelas, o composto é transportado como se fosse uma fase dissolvida.

A solução injetada pode ser composta de mais de um surfactante, podendo incluir álcool ou sal para otimizar o processo de remoção da contaminação por uma combinação de dissolução e deslocamento. A predominância da dissolução ou mobilização é controlada pela formulação da solução de surfactante. A solução extraída pode ser tratada e o surfactante reciclado.

6.5. Barreiras permeáveis reativas

Barreiras Reativas são estruturas permeáveis instaladas no subsolo, no caminho do fluxo das águas subterrâneas contaminadas, com o objetivo de tratar os contaminantes dissolvidos, quando são atravessadas por esses. Trata-se de trincheiras ou paredes verticais escavadas e preenchidas com material reativo para promover o tratamento passivo dos contaminantes, protegendo da contaminação o solo à jusante como mostra a **figura 16**. O processo de tratamento que ocorre é tipicamente de degradação, sorção e precipitação do contaminante. É aplicável a uma larga gama de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

O material reativo é normalmente misturado com areia, de forma a tornar a barreira mais permeável que o solo local. Assim o fluxo é "atraído" pela barreira, ou seja, promove-se um caminho preferencial de fluxo.

As barreiras reativas funcionam idealmente para solos com permeabilidade moderada a alta, com um significativo fluxo advectivo das águas subterrâneas. Como o processo só trata a fase dissolvida, deve ser obrigatoriamente associado a outros métodos no caso de NAPLs.

As dimensões das barreiras são definidas pelas dimensões da pluma de contaminação. Para completa remediação, a barreira deve ser construída com largura e profundidade suficientes para ser atravessada por toda a pluma de contaminação. A profundidade da barreira obedece à profundidade atingida pela pluma de contaminação, assim nas contaminações por DNAPLs as profundidades das barreiras precisam ser maiores que nas contaminações por LNAPLs.

Em termos de profundidades, para as barreiras reativas, o ideal é que a contaminação não exceda a profundidade de 15 m (EPA-542-F-96-016, 1996). As profundidades tratadas podem ser maiores e ficam limitadas pelos equipamentos disponíveis para escavação e condições locais.

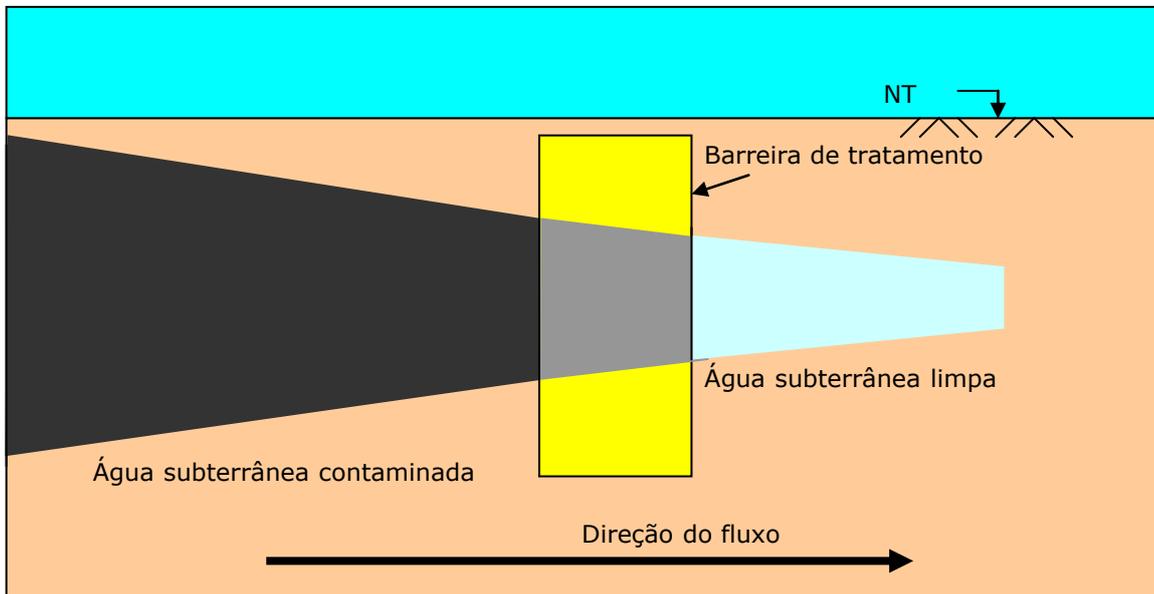


Figura 16. Desenho esquemático do funcionamento da barreira reativa.

Se a pluma for muito larga ou profunda, as grandes dimensões da barreira podem torná-la inviável técnica e/ou economicamente. No caso de grande largura da pluma, podem ser utilizadas paredes verticais de baixa permeabilidade, que direcionem o fluxo da água subterrânea para as barreiras permeáveis (reatores) sob a forma de um funil, como mostra a **figura 17**. A barreira impermeável ou reator e o funil formado pelas paredes impermeáveis formam o conjunto conhecido como *funnel and gate*.

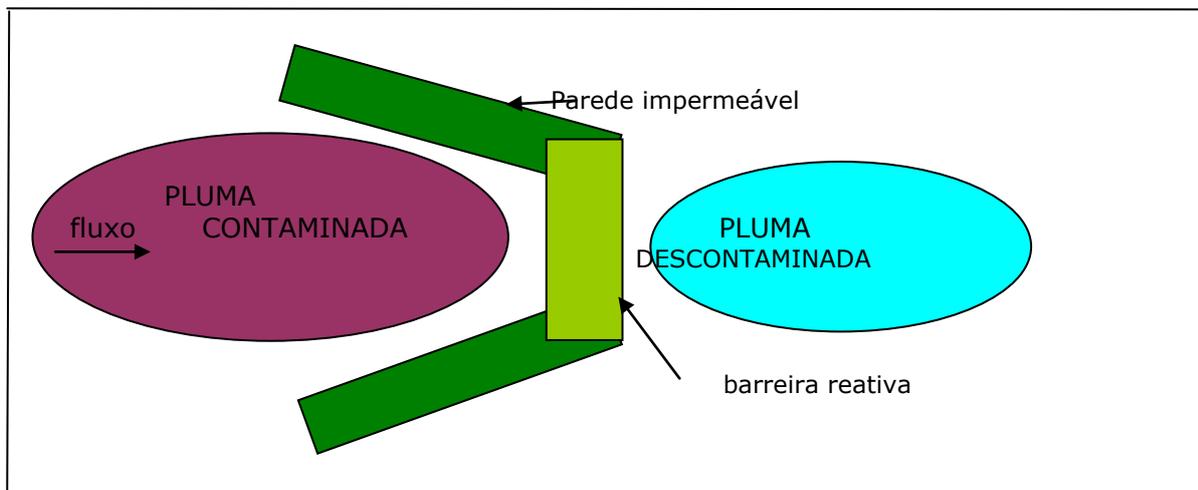


Figura 17. Desenho esquemático de um sistema "funnel and gate", em planta.

O material de preenchimento das barreiras é escolhido em função do processo atuante nas barreiras: sorção, precipitação e degradação (EPA (3), 1996):

- ♦ Barreiras de sorção: contêm material capaz de remover por sorção o contaminante dissolvido na água, retendo-os na superfície da barreira, sem que aja modificações químicas nos contaminantes. **Materiais mais utilizados**: zeólitos e carbono ativado;
- ♦ Barreiras de precipitação: Contêm material que reage com os contaminantes dissolvidos na água de forma a torná-los insolúveis, provocando sua precipitação e retenção pela barreira. **Materiais mais utilizados**: limonita, ferro granular;
- ♦ Barreiras de degradação: Contêm material que quebra a cadeia dos contaminantes, degradando-o e formando outros compostos menos tóxicos. As reações de degradação podem ser biológicas (biodegradação) ou abióticas. Quando o processo dominante é a biodegradação, têm-se os biorreatores. **Materiais mais utilizados**: ferro granular.

Nas barreiras reativas o processo dominante de transporte é o advectivo. Nesse sentido, assume fundamental importância um apurado conhecimento e modelagem da hidrogeologia local. A modelagem hidrogeológica é utilizada para determinar a localização e as dimensões da barreira, vazão e velocidade do reator, seleção do meio reativo, avaliação de desempenho e planejamento do monitoramento. Vários aspectos importantes da hidráulica devem ser considerados no projeto. Dentre esses, o mais importante é o tempo de retenção do contaminante no reator.

O tempo de retenção deve ser suficiente para que ocorra completamente o processo de tratamento, durante a passagem do contaminante; sendo uma função do transporte hidráulico dos materiais da parede e do tempo necessário para a ocorrência das reações. Admitindo-se a hipótese de fluxo estacionário e transporte advectivo puro, podem ser desenvolvidas relações entre a meia vida do contaminante e o tempo de retenção para vários níveis de descontaminação. A espessura das paredes das barreiras reativas é obtida em função do tempo de retenção determinado, para o nível de descontaminação desejado.

A escolha dos materiais reativos depende fundamentalmente dos contaminantes presentes, devendo ainda atender a uma série de critérios. De acordo com GUSMÃO (1998), os principais pré-requisitos a serem cumpridos pelo material a ser utilizado no reator são:

- ◆ o material deve ser suficientemente reativo para promover as reações necessárias durante a permanência do contaminante na barreira;
- ◆ o tamanho das partículas deve atender a critérios de permeabilidade e reatividade, parâmetros respectivamente diretamente e inversamente proporcionais ao tamanho dos grãos;
- ◆ o material deve ser escolhido deve ter reatividade e permeabilidade garantida ao longo de todo o período de tratamento. No caso da vida útil do material não ser suficiente, deve-se prever em projeto a troca de materiais;
- ◆ o material reativo não pode lançar, em níveis inaceitáveis, subprodutos que sejam contaminantes adicionais;
- ◆ o material reativo deve ser abundante e disponível a preços viáveis. Ferro granular é o mais utilizado (U\$ 400,00 por tonelada).

As principais vantagens da remediação por Barreiras Reativas são as seguintes:

- ◆ são sistemas passivos que tratam a contaminação no local, sem necessidade de bombeamento e disposição final;
- ◆ não há necessidade de equipamentos portanto não há quebra de peças;
- ◆ não há necessidade de utilização de eletricidade;
- ◆ têm baixo custo de operação e manutenção.

Entre as principais desvantagens e riscos do método estão:

-
- ◆ elevado custo de implantação;
 - ◆ possibilidade de necessidade de troca de material reativo, de acordo com sua vida útil e tempo de operação da barreira;
 - ◆ possibilidade de obstrução da barreira por precipitação de substâncias orgânicas ou por microorganismos. Foram detectados problemas de colmatação em ensaios de laboratório, mas não há registros de ocorrência de colmatação no campo;
 - ◆ o risco mais conhecido da barreira reativa é a possibilidade de formação de subprodutos menos complexos porém mais tóxicos que o contaminante inicial.

6.6. Métodos eletrocinéticos

Os métodos eletrocinéticos são tecnologias em desenvolvimento que agilizam a remoção de contaminantes, através da aplicação de um gradiente elétrico. Funcionam na zona saturada e não saturada do solo, em meios de baixa e alta permeabilidade. São aplicáveis a vários compostos inorgânicos e orgânicos, incluindo os NAPLs.

A remediação eletrocinética provoca a migração dos contaminantes em um campo elétrico forçado, através de mecanismos de eletromose, eletromigração e eletroforese, processos que ocorrem quando o solo é carregado eletricamente com uma corrente de baixa voltagem. Eletromose é o movimento ou fluxo da água, do anodo para o catodo de uma célula eletrolítica. Eletromigração é o transporte de íons para o eletrodo de carga oposta. Eletroforese é o transporte de partículas eletricamente carregadas sob a ação de um campo elétrico.

Para os três processos, cria-se um campo elétrico entre dois eletrodos, colocados no solo, nas extremidades da área contaminada, pela aplicação de uma diferença de potencial, como na configuração básica mostrada na **figura 18**. Os contaminantes migram em direção aos respectivos eletrodos, dependendo de sua carga elétrica. Esses processos separam e extraem metais pesados, radionuclídeos e contaminantes orgânicos de solos saturados e não saturados.

Os processos eletrocinéticos são influenciados por diversos fatores, dos quais dependem as condições de condutividade elétrica do problema, e que determinam o fluxo dos contaminantes. Entre esses fatores estão a concentração do contaminante, tipo e estrutura do solo, interações químicas e densidade da água intersticial contaminada.

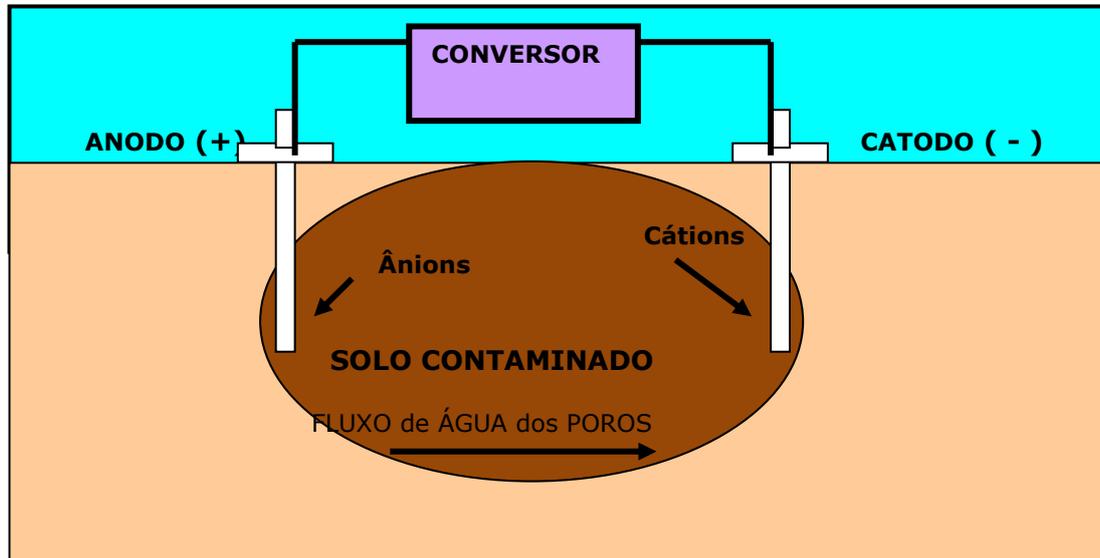


Figura 18. Configuração básica esquemática da remediação eletrocinética.

Segundo GWRTAC-97-03, para os métodos eletrocinéticos, com relação às condições de campo, devem ser tomadas as seguintes medidas:

- ◆ supervisão da condutividade elétrica do solo, verificando sua variação espacial e se há depósitos com níveis muito altos de condutividade elétrica, onde a técnica pode ser ineficiente;
- ◆ verificação do pH e condutividade elétrica da água intersticial – O pH afeta a valência, solubilidade e sorção de ions contaminantes e a condutividade elétrica influencia diretamente os processos eletrocinéticos;
- ◆ análises químicas da água dos poros, em termos de ânions e cátions dissolvidos;
- ◆ análises químicas dos solos, em termos de parâmetros geoquímicos, como capacidade de troca catiônica (CTC) e salinidade.

A eficiência da extração para cada composto é influenciada pelo tipo do contaminante, sua solubilidade nas condições locais, sua carga elétrica, sua concentração relativa às outras espécies, a localização e dimensões de sua contaminação no solo. A tecnologia é mais eficiente para baixas capacidade de troca catiônica (CTC) e salinidade do meio.

A remediação eletrocinética depende mais da condutividade elétrica da água intersticial que da permeabilidade ou condutividade hidráulica do solo. A condutividade elétrica é função da quantidade de água no solo. Há uma umidade mínima para a qual o método não funciona.

Quanto maior a umidade melhor é o resultado, até que se atinja uma umidade para a qual se tem a maior eficiência. Essa umidade ótima é menor que a umidade de saturação do solo. O método funciona para a zona saturada e não saturada do solo.

Os métodos eletrocinéticos são aplicáveis a todos os compostos químicos LNAPLs e DNAPLs, como os hidrocarbonetos aromáticos do grupo BTEX, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e solventes clorados como o TCE, de acordo com GWRTAC-TO-97-03. Porém, de acordo com GWRTAC-TE-98-02, não há dados suficientes para avaliar a aplicabilidade do método para a migração de DNAPLs, os quais são não iônicos, não polares e tipicamente não condutivos.

Apresentam como principal vantagem serem aplicáveis a solos de baixa permeabilidade, uma limitação para os demais métodos, na zona saturada e não saturada do solo.

De acordo com GWRTAC-TO-97-03, os métodos eletrocinéticos são limitados pelos seguintes aspectos:

- ♦ solubilidade do contaminante e sua dessorção do solo;
- ♦ possibilidade de ocorrer corrosão do material do anodo;
- ♦ reações de eletrólise na vizinhança dos eletrodos podem causar mudanças no pH, o que modifica a solubilidade dos compostos;
- ♦ heterogeneidades do meio podem reduzir a eficiência da remoção;
- ♦ a precipitação de algumas espécies perto do catodo pode impedir o processo.

6.6.1. Variações dos processos eletrocinéticos

Há uma série de variações do processo eletrocinético convencional. O processo pode ser otimizado pelo uso de surfactantes e reagentes para aumentar as taxas de remoção dos contaminantes entre os eletrodos. São apresentados a seguir duas variações: a Biorremediação Eletrocinética e o Processo *Lasagna*.

Na **biorremediação eletrocinética** os processos de eletrosmose ou eletroquímicos melhoram as taxas de biodegradação *in situ*. A tecnologia bioelétrica direciona os nutrientes para o local dos poluentes orgânicos, podendo espalhar os nutrientes no solo contaminado ou dirigi-los para uma localização específica.

O **processo Lasagna** é uma técnica eletrocinética que combina a eletrosmose com zonas de tratamento passivo. Recebe esse nome devido a seu arranjo em camadas, semelhante a uma lasanha. A eletrocinética é utilizada para mobilizar os contaminantes na água dos poros em zonas orientadas horizontal ou verticalmente onde pode ser capturado ou decomposto.

Um desenho esquemático da configuração horizontal do processo Lasagna é mostrada na **figura 19**. O meio de baixa permeabilidade é fraturado e as fraturas são preenchidas com material que promove a degradação ou imobilização dos contaminantes (material reativo, micróbios), criando-se uma zona de tratamento. As fraturas mais externas são preenchidas com um eletrodo granular.

A principal vantagem do processo Lasagna é que o material é imobilizado ou degradado no local, não sendo removido, o que demanda locais e equipamentos apropriados para despejo e tratamento.

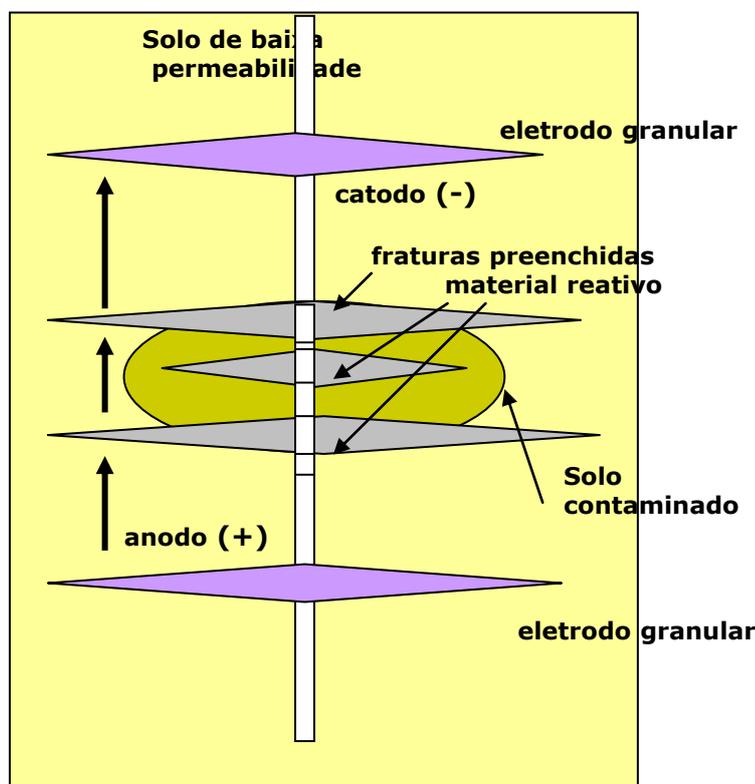


Figura 19. Diagrama esquemático de uma configuração horizontal para o Processo Lasagna

(Fonte: SHACKELFORD, 1999).

6.7. Atenuação natural monitorada

Entende-se como *atenuação natural* o conjunto de processos naturais, biológicos e abióticos, que promovem o tratamento de áreas contaminadas sem que haja intervenção humana. Esses processos atuam reduzindo a massa, toxicidade, mobilidade ou concentração dos contaminantes no solo e águas subterrâneas. De uma forma geral os processos podem ser divididos em processos destrutivos e não destrutivos.

Os processos destrutivos são os mais efetivos, especialmente para compostos orgânicos. Exemplos comuns de processos destrutivos são a biodegradação aeróbia e anaeróbia, processos abióticos como a oxidação, hidrólise, dehidrohalogenação.

Os processos não destrutivos promovem a diminuição da concentração do contaminante sem destruí-lo. Exemplos de processos não destrutivos são a diluição por recarga do aquífero, a dispersão hidrodinâmica, sorção, volatilização e estabilização. A diluição diminui a concentração por aumento de volume de água, quando água limpa entra em contato com a água contaminada. A dispersão promove o "espalhamento" da contaminação, diminuindo a concentração. A adsorção do contaminante pela matriz do aquífero se dá por efeito hidrófobo, como nos hidrocarbonetos de petróleo, que tendem a repelir a água e escapar dessa aderindo a matérias orgânicas ou argilominerais hidrófobos, o que retarda o fluxo do contaminante. A estabilização diminui a mobilidade da pluma. Os compostos voláteis e semi-voláteis transformam-se em gás deixando a fase líquida.

A *atenuação natural* por biodegradação, também conhecida como Biorremediação Intrínseca, pode ser utilizada para diversos contaminantes orgânicos. Os compostos mais adequados são os hidrocarbonetos aromáticos de petróleo, presentes nos combustíveis. Quanto aos solventes clorados é importante que ocorra a completa degradação, caso contrário produtos intermediários se formam, podendo ser mais tóxicos que o original. A Biorremediação Intrínseca é a principal forma de *atenuação natural*.

A *atenuação natural monitorada* (ANM) é uma técnica onde os processos naturais são acompanhados através de monitoramento contínuo ao longo do tempo. O monitoramento através de poços e de coleta de amostras, visa confirmar as previsões de projeto, detectar a migração da pluma e verificar a inexistência de impactos a receptores. O monitoramento é realizado até que a remediação atinja seus objetivos. Um projeto de ANM avalia as características e condições de subsolo e contaminantes e prevê o tempo necessário para a ocorrência dos processos de atenuação e a extensão que será atingida pela contaminação, verificando sua adequação aos objetivos da remediação. Verifica-se se a atenuação natural é

suficiente para não permitir que a contaminação, ainda a níveis inaceitáveis, atinja locais onde se colocaria em risco a saúde da população.

Três parâmetros são normalmente monitorados: concentração do contaminante, quantidade de oxigênio dissolvido e potencial Redox (Eh). O oxigênio dissolvido é um indicador da biodegradação e aumenta com a diminuição da concentração do contaminante. O Eh é um indicador das condições de aerobicidade do meio.

A ANM é por muitos considerada como uma falta de ação (“*no action*”) e não como uma técnica. Na realidade a ANM exige as mesmas investigações e caracterizações das demais técnicas e de forma mais apurada. Além disso, a ANM permite que se deixe de realizar uma série de ações desnecessárias o que significa economia.

A ANM apresenta como principais vantagens:

- ♦ ser uma técnica passiva;
- ♦ ser não invasiva;
- ♦ não transferir compostos de um local para o outro, gerando menor quantidade de resíduos;
- ♦ permitir o uso contínuo da superfície;
- ♦ não necessitar de equipamentos, o que propicia custos provavelmente menores, embora não haja confirmação por ser uma técnica relativamente recente.

Apresenta como desvantagens:

- ♦ ser influenciada por mudanças das condições hidrogeológicas e geoquímicas;
- ♦ necessitar de um maior tempo para atingir seus objetivos;
- ♦ ser fortemente influenciada pelas heterogeneidades do aquífero, que dificultam a caracterização do local;
- ♦ como o sucesso da atenuação natural depende de uma série de condições, o local deve ser muito bem caracterizado.

6.8. Outros métodos

Diversos outros métodos vêm sendo desenvolvidos e aplicados estando alguns deles resumidos a seguir.

Poços Horizontais

Também conhecidos como poços direcionais. Escavados ou perfurados diretamente no solo em uma direção não vertical com o objetivo de monitorar e remediar o lençol subterrâneo contaminado. Especialmente aplicáveis em casos onde a pluma de contaminação cobre uma grande área e tem uma geometria linear, ou onde estão presentes obstruções na superfície. Essa tecnologia pode ser utilizada na aplicação de várias técnicas de remediação, tais como extração de água e/ou NAPL, *air sparging*, extração de vapores do solo, biorremediação *in situ*, embebição *in situ*, poços de tratamento, fratura hidráulica e pneumática, entre outras.

Estabilização/Solidificação *in situ*

Também conhecido como fixação *in situ* ou imobilização. Processo de alteração de contaminantes orgânicos e inorgânicos para um estado inócuo ou imóvel. Se dá por injeção ou infiltração de agentes estabilizantes em uma zona de terreno e água subterrânea contaminada. Os contaminantes são fisicamente ligados ou cercados dentro de uma massa estabilizada (solidificação), ou sua mobilidade é reduzida por reações químicas (estabilização). Mais aplicáveis para solos de permeabilidade medianamente altas. Pode ser usada para uma variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

"Thermal Enhancements"

Utilização de vapor, água aquecida, frequência de rádio ou resistência elétrica para provocar o aquecimento do contaminante, para facilitar sua mobilização/solubilização e remoção. Compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis podem ser vaporizados e subir para a zona não saturada onde são removidos por extração à vácuo e tratados. Excelente conhecimento das condições hidrogeológicas locais é necessário para sua aplicação. Pode ser utilizada para uma variedade de contaminantes orgânicos e NAPLs, podendo ser aplicável em alguns compostos inorgânicos.

Fitorremediação

Utilização de plantas para remediação ambiental *in situ*. Inclui processo de filtração, extração e ou transformação dos contaminantes. Pode funcionar como estimulação para o processo de biorremediação natural. Aplicável para uma larga gama de contaminantes orgânicos e inorgânicos é especialmente aplicável para grandes volumes de água subterrânea contaminada a baixas concentrações.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Os métodos *in situ* de remediação de hidrocarbonetos de petróleo e NAPLs em geral apresentam a vantagem de dispensarem a escavação, o transporte e a disposição, necessários nos sistemas de tratamento *ex situ*.
- Na maior parte dos casos de contaminação há necessidade de associação de duas ou mais tecnologias, levando-se em conta os diferentes aspectos e características dos contaminantes presentes. No caso de NAPLs há a necessidade de se remediar por diferentes técnicas, o produto em suas diversas fases (sorvida, vapor, dissolvida, NAPL residual e livre). No caso dos organo-clorados deve-se levar em consideração também, a formação de subprodutos de características de degradação diferentes do produto original.
- A remoção da fase livre do contaminante por bombeamento costuma ser a primeira ação de um programa de remediação. Esse procedimento retira o excesso de contaminante, diminuindo o tempo da descontaminação para outras técnicas a serem aplicadas em seguida.
- As duas fases, livre e residual, como se apresenta um NAPL em uma contaminação diferem entre si pela mobilidade, sendo a fase livre móvel e a fase residual imóvel. A investigação ou monitoramento da contaminação através de poços não consegue avaliar a presença de fase residual, pois essa não flui para o interior do poço.
- Deve-se avaliar a necessidade da retirada ou permanência da fase residual no solo. Embora a mobilização do produto possa significar risco de espalhamento da contaminação, a presença de fase residual significa uma fonte contínua de contaminação pela dissolução ao longo do tempo.

-
- O sucesso de qualquer sistema de recuperação depende diretamente da facilidade do aquífero em transportar fluidos, nutrientes, NAPLs e vapor (ou ar), sendo fundamental o conhecimento de sua condutividade hidráulica, permeabilidade ao ar, gradientes e níveis de pressão, além de heterogeneidades que dificultem ou impeçam o fluxo.
 - A principal limitação para projetos de remediação é a permeabilidade (condutividade hidráulica, permeabilidade ao ar). Na bibliografia consultada, o valor limite para a condutividade hidráulica é 10^{-4} cm/s para a grande maioria dos métodos. Apenas os métodos eletrocinéticos são capazes de descontaminar solos finos, pois independem do fluxo advectivo.
 - Para a implementação de qualquer uma das técnicas de remediação *in situ* é necessária a caracterização hidrogeológica, em maior ou menor grau de aprofundamento, abordando aspectos diferenciados, de acordo com a técnica adotada.
 - Após a escolha das técnicas a serem aplicadas, devem ser feitas caracterizações adicionais para obtenção de informações específicas para cada técnica. Por exemplo, parâmetros de volatilização e permeabilidade ao ar devem ser avaliados para o SVE e *air sparging*.
 - Todas as técnicas apresentam riscos, que devem ser avaliados no projeto. Os riscos são geralmente associados a: solubilização dos compostos com conseqüente aumento da mobilidade, criação de caminhos preferenciais pela perfuração de poços e geração de subprodutos.
 - As técnicas de embebição embora consideradas das mais promissoras com relação à remediação de NAPLs, são técnicas às quais estão associados riscos de mobilização dos contaminantes e riscos de que os produtos químicos introduzidos constituam-se também em contaminantes.
 - Nos projetos de descontaminação de áreas degradadas por múltiplos compostos, devem ser definidos os contaminantes de interesse (COC – *Contaminant of Concern*). Nos casos de contaminação por gasolina, os contaminantes de interesse são os do grupo BTEX.
 - Não há soluções padrão para projetos de remediação. Cada caso deve ser alvo de um estudo de viabilidade de técnicas disponíveis considerando as características da fonte, a forma da contaminação, características hidrogeológicas do meio ambiente local, e o tipo de contaminante. Esses fatores em conjunto definem a viabilidade de cada técnica, que junto com aspectos econômicos definirá as ações adequadas a cada problema.

-
- A viabilidade econômica deve considerar os custos de implantação, operação e manutenção, além de transtornos e/ou situações de lucros cessantes. As técnicas que provocam menor perturbação ao uso do local são as mais desejáveis. Nesse aspecto as técnicas *in situ* são mais adequadas que as técnicas *ex situ*, especialmente nos casos em que a contaminação atinge grandes extensões.
 - O SVE e a biorremediação aeróbia *in situ* são bem documentadas, tendo uma série de aplicações em escala real e piloto, em laboratório. Os resultados referem-se, porém, em sua maioria, à fase dissolvida e a contaminações por LNAPLs.
 - Ao longo do tempo as solubilidades específicas vão se modificando, conforme os produtos vão se solubilizando e variando sua fração molar. Os compostos de maior solubilidade vão diminuindo sua fração molar na mistura, e assim também sua solubilidade, o que dificulta a sua remediação por métodos de extração dos fluidos.
 - De forma análoga à solubilidade, as pressões de vapor de componentes de uma mistura vão se modificando durante processos de volatilização. Em misturas com presença de não voláteis, a volatilização de uma forma geral fica prejudicada, dificultando a remediação por volatilização também para os compostos mais voláteis. Conforme os compostos mais voláteis vão sendo removidos da mistura, suas frações molares diminuem, bem como as volatilidades, dificultando a remediação e aumentando a persistência dos contaminantes.
 - Um resumo das principais características das tecnologias de remediação mostradas neste trabalho é apresentado na **tabela 3**.

Tabela 3. Tecnologias de remediação – Características principais.

Tecnologia	Categoria	Fases que trata	Processo
Pump and Treat	Contenção ativa	Dissolvida NAPL	Físico
SVE	Tratamento ativo	Todas	Físico
Air Sparging	Tratamento ativo	Todas	Físico
Soil Flushing	Tratamento ativo	Dissolvida NAPL	Físico
Biorremediação	Tratamento ativo	Dissolvida Sorvida	Biológico
Barreiras Reativas	Tratamento passivo	Dissolvida	Físico, químico, biológico
Eletrocinéticos	Tratamento ativo	Dissolvida	Físico
Atenuação Natural Monitorada	Tratamento passivo	Todas	Físico, químico, biológico

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ALEXANDER, M. (1994) **Biodegradation and bioremediation**. Academic Press.

BEDIENT, P.B., RIFAI, H., NEWELL, C.J. (1994) **Ground water contamination**, Prentice Hall.
NEW JERSEY. USA.

BICALHO, K.V., de CAMPOS, T.M.P., VARGAS Jr., E.A., BARNES, J.F. & CHATZIS, J.I. (1998)
Effects of ethanol on dissolution and mobilization of residual gasoline, Environmental
Geotechnics, Sêco e Pinto Ed., pp. 595-600.

EPA 1) (1996) A Citizen's Guide to Bioremediation. Abril.

EPA 2) (1996) A Citizen's Guide to Soil Vapor Extraction and Air Sparging. abril.

EPA 3) (1996) A Citizen's Guide to Treatment Walls. setembro.

EPA 4) (1996) A Citizen's Guide to In Situ Soil Flushing. abril.

EPA 5) (1996) A Citizen's Guide to Natural Attenuation. outubro.

EPA 6) (1995) *Soil vapor extraction at the Verona Well Field Superfund Site, Thomas Solvente
Raymond Road (OU-1), Battle Creek, Michigan*", Cost and Performance Report, março.

EPA 7) (1998). Bioremediation of chlorinated solvent contaminated. Ground Water, por Megan
Grindstaff, agosto.

FERNANDEZ, F. & QUIGLEY, R.M. (1985) *Hydraulic conductivity of natural clays permeated
with simple liquid hydrocarbons*; Canadian Geotechnical Journal. vol. 22, pp. 205-214.

FETTER, C. W. (1991) **Contaminant hydrogeology**. Prentice Hall.

GRUBB, D.G. (1998) *Importance of bulk and interfacial property correlation methods for
modeling NAPL Recovery*. **Environmental Geotechnics**, Sêco e Pinto Ed., Balkema,
Rotterdam, pp. 957-975.

GRUBB, D.G. (1998) Review technologies for management of NAPL Contaminant Sites.
Simpósio Brasileiro de Geotecnia Ambiental, SIGA/98, setembro.

- GUSMÃO, Alexandre D. (1999) **Uso de barreiras reativas na remediação de aquíferos Contaminados**. Tese de Doutorado, PUC/RJ, agosto, Rio de Janeiro, RJ.
- GWRTAC - Ground Water Remediation Technologies Analysis Center). **Remediation technologies**. <http://w.w.w.gwrtac.org/html/techs.html>, capturado em 02/10/98.
- GWRTAC - Technology Overview Report – TO-96-04 - (1996) **Air Sparging**". MILLER, R.R., (outubro).
- GWRTAC - Technology Overview Report – TO-97-03 - (1997) **Eletrokinetics, por cauwenberghe**, Liesbet Van., (julho).
- GWRTAC - Technology Evaluation Report – TE-98-02 – (1998) **Technologies for dense nonaqueous phase liquids source zone remediation**. FOUNTAIN, J.C. dezembro.
- IBP – **Curso Contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos** (Celso Kolesnikovas, Everton Oliveira, Henry Corseuil), 27 a 29 de março de 2000.
- MACKAY, D.; M., C.; JOHN A. (1989) *Ground Water Contamination: Pump-and-Treat Remediation*, Environmental Science Technology, vol. 23, nº 6.
- MARIZ, D. F. (1997) **Mobilização de gasolina residual no solo através de vibrações**. Proposta de Tese, DSc, COPPE/UFRJ, Maio, Rio de Janeiro, RJ.
- MITCHELL, J.K & MADSEN, F.T.; (1987) *Chemical effects on clay hydraulic conductivity; Proc. Geotechnical Practice for Waste Disposal'87*, ASCE Conference, Ann Arbor, EUA, pp. 87-116.
- NOBRE, M.M.M. e NOBRE, R.C.M. (1997). *Uma solução geotécnica para remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos organo-clorados*. Solos e Rochas, Agosto, pp. 121-134.
- SHACKELFORD, Charles D. (1999) *Remediation of contaminated land: In Overview*. 11th Panamerican Conference Soil Mechanics & Geotechnical Engineering. Foz do Iguaçu, PR.
- SAWYER, C.N.; Mc CARTY, P.L.; PARKIN, G.F. (1994) **Chemistry for environmental engineering**, Mc Graw –Hill International Editions.
- SEMPRINI, L., R.; P.V.; HOPKINS, G.D., Mc CARTY, P.L. (1990) *A field evaluation of in situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part II, Results of biostimulation and biotransformation experiments*. Ground Water, 28, pp 715-727.

-
- SEMPRINI, L., ROBERTS, P.V., HOPKINS, G.D., Mc CARTY, P.L. (1992) *Pilot scalefield studies of in-situ bioremediation of chlorinated solvents*. Journal of Hazardous Materials, 32. pp. 145-162.
- SUTHERSAN, S.S. (1998) **Remediation engineering: Design concepts**.
- STEPHENS, S. (1999) BTEX Metabolic Metapathway Map. - <http://www.labmed.edu/umbbd>
- WEEGE, M. (1998) Técnicas de remediação: critérios de projeto, modelos de análise e seus parâmetros. Palestra realizada na COPPE/BEM. Novembro. Rio de Janeiro, RJ.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.D.; WARKENTIN, B.P. (1992) **Principles of contaminant transport in soils**. Ed. Elseniek.