

CÁTIA DE PAULA MARTINS

**CONSTRUÇÃO, INSTRUMENTAÇÃO E MONITORAMENTO DE UM
LISÍMETRO *IN SITU* PARA AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE
BENZENO E TOLUENO EM SOLO RESIDUAL DE GNAISSE**

Dissertação apresentada
à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M386c
2010

Martins, Cátia de Paula, 1982-

Construção, instrumentação e monitoramento de um
lisímetro *in situ* para avaliação da biodegradação de
benzeno e tolueno em solo residual de gnaiss / Cátia de
Paula Martins. – Viçosa, MG, 2010.

xxi, 117f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Izabel Christiana D'Almeida D. De Azevedo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 104-113

1. Solo - Poluição. 2. Lisímetro. 3. Hidrocarbonetos.
4. Biodegradação. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 631.4

CÁTIA DE PAULA MARTINS

**CONSTRUÇÃO, INSTRUMENTAÇÃO E MONITORAMENTO DE UM
LISÍMETRO *IN SITU* PARA AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE
BENZENO E TOLUENO EM SOLO RESIDUAL DE GNAISSE**

Dissertação apresentada
à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

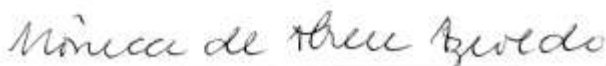
Aprovada: 25 de fevereiro de 2010.



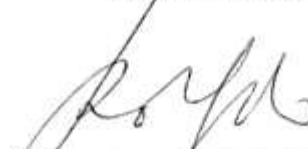
Dr. Wander Rodrigues da Silva
(Coorientador)




Prof. Eurípedes do Amaral Vargas Jr.
(Coorientador)



Prof^a. Mônica de Abreu Azevedo



Prof. Roberto Francisco de Azevedo



Prof^a. Izabel Christina D'Almeida D. de Azevedo
(Orientadora)

A Deus, por estar sempre orientando meu caminho;
A minha mãe, Helena, por ser a responsável por esta vitória;
Ao meu namorado, Anderson, por toda sua compreensão e apoio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Helena e Luiz Paulo, que, com amor, carinho e apoio constantes tornaram possível minha formação.

Ao meu irmão, Elvis, pelo apoio prestado em todos os momentos dessa trajetória.

Ao meu namorado, Anderson, pelo constante apoio, cumplicidade e carinho.

À Professora orientadora Izabel Azevedo pela competência profissional, dedicação, preocupação e importante colaboração em todos os momentos desse trabalho, demonstrando sempre muito carinho, amizade e confiança.

Ao Professor Roberto Francisco de Azevedo, pelo estímulo, preocupação, colaboração, competência profissional e grande amizade desde o início.

Ao Engenheiro Civil Wander da Silva que, com muita atenção e disposição, contribuiu muito para a concretização dessa dissertação.

Ao Professor Eurípedes Vargas pela atenção dispensada sempre que solicitada.

À Professora Patrícia Österreicher-Cunha pela sua colaboração para o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao PRONEX, em especial ao Professor Tácio Mauro Campos da PUC-Rio pelo apoio financeiro na construção do experimento para esta dissertação.

Aos professores do curso de Mestrado em Geotecnia, pela dedicação e por todo o conhecimento passado.

Aos laboratoristas, Paulo Capelão do Laboratório de Geotecnia (DEC), Chico do Laboratório de Mineralogia dos solos (DPS), Eduardo do Laboratório de Cromatografia Gasosa (DEQ) e ao funcionário Chiquito, pela competência.

Aos funcionários do departamento de Engenharia Civil. Em especial às secretarias da pós-graduação e graduação, Cristina Beatriz Costa e Cristina Figueiredo, pela orientação e amizade.

Aos amigos de curso, pelo companheirismo e pelos grandes momentos compartilhados.

Às minhas amigas de república, Daniely Deliberali e Isabel Arrighi, que me deram tanto apoio, carinho e incentivo.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Civil (DEC), pela oportunidade de cursar o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), pelo apoio financeiro imprescindível à realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido através de Bolsa.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para o meu crescimento profissional e pessoal, os meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA

Cátia de Paula Martins, filha de Helena de Souza Martins, nasceu em 26 de outubro 1982, na cidade de Santa Rita de Jacutinga - MG.

Em março de 2002, ingressou no curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), graduando-se em bacharel com ênfase em estruturas e transportes em dezembro de 2007.

Em fevereiro de 2008, iniciou o Curso de Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), defendendo tese em fevereiro de 2010.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Organização do Trabalho.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Aspectos gerais.....	4
2.1.1 Toxicologia e comportamento do grupo BTEX no meio ambiente.....	5
2.1.2 Legislação.....	8
2.1.3 Gasolina brasileira e a influência da presença do etanol.....	9
2.2. Mecanismos associados ao transporte de contaminantes no solo.....	10
2.2.1 Processos Físicos.....	12
2.2.1.1 Advecção.....	12
2.2.1.2 Dispersão ou Dispersão Hidrodinâmica.....	14
2.2.2 Processos Químicos e Bioquímicos.....	19
2.2.2.1 Sorção.....	20
2.2.2.2 Oxirredução.....	26
2.2.2.3 Decaimento biológico e radioativo.....	27

2.2.2.4 Volatilização.....	28
2.2.2.5 Cossolvência.....	29
2.2.2.6 Complexação ou quelação.....	29
2.2.2.7 Hidrólise.....	30
2.2.3 Equação do Transporte de Massa Unidimensional através de Meios Porosos Saturados.....	30
2.3 Atenuação natural.....	32
2.3.1 Fatores de Influência na Biodegradação.....	34
2.3.2 Monitoramento e Confirmação da Eliminação de Hidrocarbonetos.....	36
2.4 Experimentos em grande escala.....	38
3 MATERIAS E MÉTODOS.....	39
3.1 Local do Experimento.....	39
3.2 Materiais.....	40
3.2.1 Solo.....	40
3.2.1.1 Caracterização geotécnica.....	40
3.2.1.2 Análise mineralógica da fração argila.....	43
3.2.1.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.2.1.4 Análises químicas e físico - químicas.....	47
3.2.1.5 Análises microbiológicas.....	49
3.2.2 Água.....	50
3.2.3 Solução.....	52
3.3 Métodos.....	55
3.3.1 Processos construtivos e de instrumentação do lisímetro.....	55
3.3.1.1 Escavação inicial.....	59
3.3.1.2 Materiais.....	59
3.3.1.3 Base do bloco: escavação, impermeabilização e escoramento	61

3.3.1.4 Escavação dos reservatórios.....	62
3.3.1.5 Confeção dos reservatórios e das paredes de graute nas laterais do bloco.....	63
3.3.1.6 Tubos de monitoramento.....	66
3.3.1.7 A questão do fluxo preferencial.....	71
3.3.1.8 Frasco de Mariotte.....	76
3.3.2 Monitoramento do experimento.....	81
3.3.2.1 Amostragem.....	81
3.3.2.2 Análises.....	84
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.1 Aparato Experimental.....	87
4.2 Análises de cromatografia gasosa.....	90
4.2.1 Quantificação de benzeno e tolueno na água contaminada.....	90
4.2.2 Quantificação de benzeno e tolueno em solo contaminado.....	96
4.3 Atividade microbiana degradadora.....	97
4.4 Análise qualitativa do parâmetro de decaimento.....	98
5 CONCLUSÕES.....	101
5.1 Conclusões.....	101
5.2 Sugestões.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
ANEXOS.....	114

LISTA DE FIGURAS

2.1 Visão esquemática de aquífero contaminado por combustível	5
2.2 Mecanismo de advecção.	12
2.3 Velocidade de advecção de um soluto através do solo.	13
2.4 Ilustração esquemática da difusão.	15
2.5 Mecanismo de dispersão mecânica.	16
2.6 Fatores que causam dispersão longitudinal em escala microscópica.	16
2.7 Mecanismo de dispersão em fluxo uniforme bidimensional em areia isotrópica. (a) fonte contínua; (b) fonte instantânea.	19
2.8 Um problema unidimensional de transporte de massa com uma fonte contínua e concentração constante.	31
3.1 Localização do campo experimental.	39
3.2 Campo experimental.	39
3.3 Curva granulométrica do solo.	41
3.4 Curva de retenção de água no solo.	42
3.5 Curva da função condutividade hidráulica não saturada.	43
3.6 Difratoograma da fração argila natural.	44
3.7 Difratoograma da fração argila desferrificada.	45
3.8 Microfotografia da amostra de solo do bloco.	46
3.9 Diagramas indicando os elementos químicos encontrados na microfotografia da amostra – 1. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3; (d) ponto 4; (e) ponto 5.	47
3.10 (a) Área para amostragem; (b) Pontos de coleta.	49
3.11 (a) Reservatório de água; (b) Ponto para a coleta da água.	50
3.12 (a) Materiais utilizados; (b) Compostos utilizados.	53
3.13 Proveta de vidro preenchida com 950 mL de água.	53

3.14 (a) Vertendo o composto em becker de vidro; (b) Vertendo 17,10 mL do composto do becker em proveta de vidro graduada; (c) Vertendo os 17,10 mL de cada composto na proveta com 950 mL de água; (d) Completando com água o volume de 1 L da proveta.	54
3.15 Mistura realizada com bastão de vidro.	55
3.16 Área coberta para escavação do lisímetro.	55
3.17 Vista em planta da disposição dos tubos no bloco e dos reservatórios a montante e a jusante.	56
3.18 Corte longitudinal (AA) mostrando a disposição dos tubos, os reservatórios e o frasco de Mariotte.	57
3.19 Corte transversal BB.	58
3.20 Bloco de solo envolvido com parafina e escavações iniciais das laterais e base.	59
3.21 (a) Manta de alumínio; (b) Camadas da manta.	60
3.22 Detalhe da disposição dos materiais na base.	62
3.23 Localização dos reservatórios.	62
3.24 Visão geral: (a) Reservatório de montante; (b) Reservatório de jusante.	63
3.25 (a) e (b) Grauteamento das laterais do bloco e dos reservatórios.	63
3.26 Vista do bloco de solo sem as formas.	64
3.27 Reservatórios preenchidos com materiais granulares e solo compactado para escoramento das paredes de graute.	64
3.28 (a) Extravasador no reservatório de jusante; (b) Receptor no reservatório de montante.	65
3.29 Visão geral do lisímetro.	65
3.30 Bomba a vácuo utilizada na retirada de efluente.	65
3.31 Tubo de alumínio de 1".	66

3.32 (a) Vista frontal da tampa do tubo; (b) Vista frontal da base do tubo.	67
3.33 Detalhes do tubo de monitoramento.	67
3.34 (a) Detalhe da rosca na tampa do tubo; (b) Detalhe do anel de borracha fixado na base do bastão.	67
3.35 (a) Tampa aberta para entrada do contaminante; (b) Pequeno orifício aberto para passagem da mangueira e retirada do contaminante.	68
3.36 Trado e tubo de monitoramento.	68
3.37 Material utilizado para marcação da posição dos tubos.	69
3.38 (a) Abertura na manta de alumínio para execução do furo; (b) Posicionamento do trado para iniciar a perfuração do solo.	69
3.39 (a) Retirada de solo do furo; (b) Retirada de solo do trado.	70
3.40 (a) Utilização do trado até alcançar a altura de 57 cm a partir da linha de referência; (b) Finalização do furo.	70
3.41 (a) Início da instalação do tubo; (b) Fim da instalação.	70
3.42 Disposição e nomenclatura dos tubos.	71
3.43 Visão geral do lisímetro após instalação dos tubos.	71
3.44 Tubos de monitoramento instalados nos reservatórios.	72
3.45 Furos externos à parede de graute.	73
3.46 Reservatório jusante sem brita e areia e identificação dos pontos de fluxo preferencial.	73
3.47 (a) Escavação finalizada das faixas laterais de 10 cm; (b) Vista superior das trincheiras.	74
3.48 Preenchimento das faixas laterais escavadas com solo compactado e bentonita.	74
3.49 Preenchimento do reservatório à montante com brita e areia.	75
3.50 (a) Reservatório à jusante preenchido com brita e areia; (b) Visão geral do experimento após compactação de bentonita e solo.	75

3.51 (a) Visão geral do ensaio; (b) Detalhe do frasco de Mariotte; (c) Extravasador no reservatório a jusante.	76
3.52 Preenchimento com água do tambor de alimentação do frasco de Mariotte.	78
3.53 Fechamento da conexão entre o frasco de Mariotte e o reservatório a montante.	78
3.54 (a) Mangueira do nível fechada; (b) Mangueira do nível aberta.	78
3.55 (a) Conexão fechada entre o tambor plástico e o frasco de Mariotte e (b) Abrindo a conexão entre o tambor e o frasco.	79
3.56 Processo de alimentação do frasco de Mariotte com água.	79
3.57 (a) Retirada da mangueira que conecta o tambor ao frasco de Mariotte; (b) Conexão da mangueira utilizada para injetar a mistura no frasco.	79
3.58 (a) Funil de vidro utilizado para verter a mistura no frasco de Mariotte; (b) Vertendo a mistura da proveta de 1L para o frasco.	80
3.59 (a) Mangueira de nível fechada; (b) Conexão frasco de Mariotte/reservatório a montante aberta.	80
3.60 Processo de abastecimento do frasco de Mariotte e do reservatório a montante.	80
3.61 (a) Orifício da tampa aberto; (b) Orifício da tampa fechado.	82
3.62 (a) Introdução da mangueira no tubo de monitoramento; (b) Sucção da solução contaminante.	82
3.63 (a) Injeção de 5 mL de solução contaminante no vial; (b) Vials fechados.	82
3.64 Furos A, B e C para a amostragem do solo.	83
3.65 (a) Perfuração dos pontos de amostragem; (b) Pesagem do solo.	84
3.66 Esquema do processo cromatográfico	85
4.1 Posição da linha freática e vazão nas diferentes seções de instalação dos tubos de monitoramento.	87

4.2 Medidas semanais do nível d'água nos tubos de monitoramento e a linha freática do SEEP/W.	88
4.3 Desenho esquemático com posicionamento dos tubos de monitoramento (medidas em metro) e os pontos, A, B e C de amostragem de solo.	91
4.4 Gráficos das concentrações relativas de benzeno e tolueno e carga hidráulica para cada ponto de monitoramento ao longo do tempo: (a) frasco de Mariote; (b) reservatório de montante; (c) T1; (d) T2; (e) T3; (f) T4; (g) T5; (h) T6; (i) T7; (j) T8; (l) T9; (m) T10; (n) T11 e (o) reservatório de jusante.	94
4.5 Concentrações de benzeno e tolueno para cada seção longitudinal ao longo do tempo de duração do experimento: (a) e (b) seção: T1/T4/T7/T10; (c) e (d) seção: T2/T5/T8/T11; (e) e (f) seção: T3/T9/T11.	95
4.6 Concentração relativa do contaminante ao longo do tempo para diferentes valores do coeficiente de decaimento (λ).	99

LISTA DE TABELAS

2.1 Propriedades físico-químicas dos BTEX.	8
2.2 Valores orientadores para solos e águas subterrâneas.	8
2.3 Processos de transporte de contaminantes	10
2.4 Fatores da interação solo-solução contaminante	11
3.1 Normas técnicas utilizadas nos ensaio de caracterização do solo.	40
3.2 Caracterização geotécnica do solo - granulometria e limites.	40
3.3 Caracterização geotécnica do solo (índices físicos).	41
3.4 Valores dos parâmetros de ajuste da curva de retenção de água pelo modelo de Van Genuchten (1980).	42
3.5 Valores de k_{fs} e ϕ_{Gm}	43
3.6 Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos pontos marcados na Figura 3.8.	47
3.7 Análises químicas e físico-químicas do solo.	48
3.8 Atividade degradadora total.	49
3.9 Resultado das análises físico-químicas da água do poço artesiano.	51
3.10 Análises microbiológicas da água do poço artesiano.	51
4.1 Concentração inicial do experimento.	91
4.2 Resultados da extração de benzeno e tolueno do solo.	96
4.3 Atividade microbiana do solo do bloco contaminado.	97

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CG – Cromatografia Gasosa

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CENPES – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

EPA - Environmental Protection Agency

ETA - Estação de tratamento de água

FID – Flame ionization detector

NAPL - Non-aqueous phase liquid

OD - Oxigênio dissolvido

LISTA DE SÍMBOLOS

- A - Área da seção transversal [M^2]
- b – valor da tangente à curva experimental C_e/C_0
- C - concentração em solução [ML^{-3}]
- C_e - concentração do soluto no efluente [ML^{-3}]
- C_0 - concentração inicial [ML^{-3}]
- CTC - capacidade de troca catiônica do solo [$meq M^{-1}$]
- C/C_0 – concentração relativa
- D_e - coeficiente de difusão molecular do soluto no meio [L^2T^{-1}]
- D_h - coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]
- D_{hL} - coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção longitudinal [L^2T^{-1}]
- D_{tL} - coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção transversal [L^2T^{-1}]
- D_m - coeficiente de dispersão mecânica na direção do fluxo [L^2T^{-1}]
- D_o - coeficiente de difusão em solução livre [L^2T^{-1}]
- DBO - demanda bioquímica de oxigênio [$M L^{-3}$]
- DQO - demanda química de oxigênio [$M L^{-3}$]
- e - índice de vazios do solo
- erfc - função erro complementar
- Eh - potencial de oxidação
- w – teor de umidade do solo
- i - gradiente hidráulico [LL^{-1}]
- F - fluxo de massa de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- F_a - fluxo de massa por advecção de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- F_d - fluxo de massa por difusão molecular de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- F_h - fluxo de massa por dispersão hidrodinâmica de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- k - condutividade hidráulica do solo [LT^{-1}]
- K_d - coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}]

K_f - coeficiente de sorção (isoterma de Freundlich) [L^3M^{-1}]
 K_p - coeficiente de partição [L^3M^{-1}]
 L - altura da amostra e distância de transporte [L]
 LL - limite de liquidez
 LP - limite de Plasticidade
 m - massa total de soluto [M]
 n – porosidade
 pH - potencial hidrogeniônico
 Q – vazão específica dada pela lei de Darcy [L^3T^{-1}]
 R_d - fator de retardamento
 S - massa de substância sorvida (ou dessorvida) na parte sólida do meio poroso por unidade de massa de sólidos [MM^{-1}]
 t - tempo [T]
 V - velocidade de Darcy [LT^{-1}]
 V_p - velocidade de percolação [LT^{-1}]
 V_x - velocidade de percolação na direção x [LT^{-1}]
 x - coordenada de direção
 α - coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade [L]
 α_L – dispersividade longitudinal [L]
 α_t – dispersividade transversal [L]
 γ_d - peso específico seco [ML^{-3}]
 $\gamma_{dmáx}$ - peso específico máximo do solo [ML^{-3}]
 γ_s - peso específico dos sólidos [ML^{-3}]
 τ - fator de tortuosidade
 λ - coeficiente de biodegradação (T^{-1})

RESUMO

MARTINS, Cátia de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2010. **Construção, instrumentação e monitoramento de um lisímetro *in situ* para avaliação da biodegradação de benzeno e tolueno em solo residual de gnaiss.** Orientadora: Izabel Christina d'A. Duarte de Azevedo. Coorientadores: Wander Rodrigues da Silva e Eurípedes do Amaral Vargas Jr.

Inúmeras vantagens sócio-econômicas estão associadas à indústria do petróleo, porém, não se podem desprezar os problemas advindos dos muitos acidentes que podem ocorrer em alguma etapa da produção dessa indústria e que podem levar à contaminação do meio ambiente por hidrocarbonetos. Essa contaminação está, muitas vezes, relacionada a pequenos e contínuos vazamentos dos tanques de estocagem de combustíveis em postos de abastecimento. Além dos danos ao meio ambiente, a presença de hidrocarbonetos no subsolo merece particular atenção quando acontece em zonas urbanas, já que constitui um risco para a população. A gasolina, por ser pouco solúvel em água, quando derramada, permanece inicialmente no subsolo como líquido de fase não aquosa. Em contato com a água do solo, os constituintes aromáticos, dentre os de maior interesse os BTEX, se dissolvem parcialmente sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático. Pesquisas indicam a degradação biológica como sendo o principal mecanismo para a minimização das características tóxicas desses poluentes. Essa dissertação teve como objetivos a construção, instrumentação e monitoramento de um bloco retangular de solo residual de gnaiss indeformado, de grandes dimensões, submetido a fluxo horizontal de uma solução composta por água, benzeno e tolueno, para que se avaliasse a biodegradação desses compostos. Com base nos resultados de análises por cromatografia gasosa, em amostras da solução coletadas em pontos de monitoramento pré-estabelecidos do bloco, pode-se observar um decaimento nas concentrações dos compostos ao longo do tempo. Em amostras de solo foi possível verificar, por extração, a retenção dos compostos e também a existência de atividade microbiana degradadora. Estes resultados indicam a ocorrência da biodegradação dos compostos benzeno e tolueno.

ABSTRACT

MARTINS, Cátia de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2010. **Construction, instrumentation and monitoring of a lysimeter *in situ* for evaluation of the biodegradation of benzene and toluene in residual soil of gneiss.** Advisor: Izabel Christina d'A. Duarte de Azevedo. Coadvisors: Wander Rodrigues da Silva and Eurípedes do Amaral Vargas Jr.

Numerous socio-economic benefits are associated with the oil industry, however, one cannot neglect the problems which result from many accidents that can occur at any stage of production and lead to environmental contamination by hydrocarbons. This contamination is often related to small and continuous leaks from fuel storage tanks at service stations. Besides the damage to the environment, the presence of hydrocarbons in the subsurface deserves particular attention when it happens in urban areas, since it constitutes a risk to the population. Gasoline, by being slightly soluble in water, when spilled, initially remains underground as non-aqueous liquid phase. In contact with water in soil, the aromatic constituents, among the most interesting BTEX, partially dissolve, being the first contaminants to reach the groundwater. Research indicates biological degradation as the main mechanism for minimizing the toxic characteristics of these pollutants. This thesis aimed to the construction, instrumentation and monitoring of a large rectangular block of undisturbed residual gneissic soil, subjected to horizontal flow of a solution composed of water, benzene and toluene, in order to assess the biodegradation of these compounds. Based on the results of analysis by gas chromatography on samples of solution collected from pre-established monitoring points in the block, one can observe a decay in the concentrations of the compounds over time. It was possible to verify by extraction in soil samples, the retention of compounds and also the existence of microbial degrader activity. The results indicate the occurrence of biodegradation of compounds benzene and toluene.

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

A partir da crise do petróleo na década de 70, o Brasil experimentou uma forte industrialização e desenvolvimento econômico, que exigiram grande estruturação de toda a cadeia produtiva dos derivados de petróleo, desde novas descobertas de áreas de petróleo e a formação de vários pólos petroquímicos, até o aumento das redes de distribuição. Em 2008, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2010), existiam 14 refinarias, 62 terminais de armazenamento aquaviários e 31 terrestres, 508 bases de distribuição, 141 distribuidoras, 36.730 postos de revenda e a comercialização de, aproximadamente, 257 mil m³ dia⁻¹ dos principais derivados de petróleo.

Diante de toda essa estrutura na logística de produção e comercialização, as indústrias de petróleo convivem, diariamente, com acidentes ambientais causados por vazamentos e derrames, e os que acontecem durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Em 2008, o transporte rodoviário foi a principal atividade geradora de emergências químicas (51,7%), seguido pelo descarte de produtos químicos (8%), postos e sistemas retalhistas de combustíveis (7,1%) e indústrias (5,5%). No transporte rodoviário, o destaque foi para os combustíveis automotivos (34%) e, nos postos e sistemas retalhistas de combustíveis, a maior parte das ocorrências envolveu gasolina (70%), que possui em sua composição, alta concentração de hidrocarbonetos leves, como os do grupo BTEX, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (CETESB, 2010a).

A contaminação da água subterrânea por vazamento de gasolina de tanques de armazenamento subterrâneo (TAS) ocorre, geralmente, ao final de sua vida útil, em média, vinte e cinco anos. Como a maioria dos postos de gasolina no Brasil foi inaugurada na década de 70 é de se esperar, portanto, que muitos deles apresentem problemas de vazamento (SILVA, 2002)

Os BTEX apresentam maior mobilidade em água, por serem os compostos mais hidrossolúveis do petróleo. Dessa forma, em um possível vazamento de gasolina, esses compostos serão os primeiros a percolar o solo e atingir o lençol freático ou aquífero. Além disso, a adição de etanol, produto altamente solúvel em água e capaz de gerar um efeito de cossolvência dos BTEX, na gasolina brasileira aumenta ainda mais a pluma de contaminação nos aquíferos (CORSEUIL *et al.*, 2004).

Entre as técnicas rápidas, eficientes e economicamente viáveis utilizadas na descontaminação de áreas atingidas por hidrocarbonetos destaca-se a remediação intrínseca. Essa técnica fundamenta-se em mecanismos de atenuação natural, que podem ser físicos, químicos e biológicos, como a advecção, dispersão, diluição, sorção, volatilização e biodegradação. Segundo Wiedemeier *et al.* (1996), a biodegradação é o único processo que transforma os contaminantes em compostos inócuos à saúde. Uma vez que os BTEX são compostos orgânicos provenientes de substâncias naturais, a biorremediação pode ser a técnica mais adequada no tratamento de solo e água contaminados e, por isso, tem sido amplamente usada (CORSEUIL & MARINS, 1997; JACQUES *et al.*, 2007; MOHAMMED & ALLAYLA, 2000).

Um grande número de estudos em laboratório tem relatado os efeitos de diversos fatores na biodegradação dos compostos BTEX, como o oxigênio dissolvido, a atividade microbiana degradadora, os nutrientes, a umidade, a temperatura, o pH, a velocidade de fluxo, etc. Contudo, a maioria desses estudos tem sido conduzida em microrreatores laboratoriais como microcosmos e colunas de solo. (MOHAMMED & ALLAYLA, 2000).

Como as condições de campo não podem ser reproduzidas integralmente no laboratório, principalmente a atividade microbiana, torna-se importante a execução de ensaios *in situ*.

De acordo com Vicente (2009), um grande número de estudos no campo tem sido desenvolvido no hemisfério Norte e, também, na Fazenda de Ressacada (Santa Catarina, Brasil). Porém, em todos os casos, os solos são arenosos. Os processos em solos tropicais, em especial nos solos residuais encontrados no Brasil, são menos conhecidos, situação que apresenta especial importância visto que estes solos apresentam características e propriedades distintas.

1.2 Objetivos

Em vista do exposto, os objetivos dessa dissertação são:

- (a) Desenvolver uma metodologia para construção, instrumentação e monitoramento de um lisímetro de solo residual de gnaiss, de grandes dimensões *in situ*;
- (b) Avaliar a ocorrência de biodegradação dos compostos benzeno e tolueno presentes na gasolina através de análises de cromatografia gasosa.

1.3 Organização da dissertação

Esse trabalho foi dividido em cinco capítulos.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica relacionada aos assuntos abordados, alguns conceitos sobre os compostos do grupo BTEX e mecanismos de transporte de massa em meios porosos, e atenuação natural.

No Capítulo 3 descrevem-se a metodologia de execução do experimento e as análises realizadas.

No Capítulo 4 apresentam-se e discutem-se o funcionamento do experimento e os resultados das análises.

No Capítulo 5, encontra-se a conclusão geral sobre o trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos fundamentais referentes aos compostos do grupo BTEX e sobre o processo de transporte de massa em meios porosos e atenuação natural.

2.1 Aspectos gerais

A gasolina é constituída de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, dentre eles os aromáticos formados por anéis benzênicos, compostos por hidrogênio e carbono (FINOTTI *et al.*, 2001; DUARTE, 2003; PETROBRÁS, 2010).

Na situação de um vazamento ou derrame, a gasolina, por apresentar compostos com características diferentes, como volatilidade e solubilidade, em contato com o solo pode ser encontrada em quatro diferentes fases: (a) *vapor* (retida nos poros do solo); (b) *sorvida* (migra pela zona não saturada e é parcialmente retida pelo solo); (c) *livre* (atinge o lençol freático e flutua); e (d) *dissolvida* (se dissolve na água subterrânea originando uma pluma de contaminação). É na fase sorvida que se inicia a contaminação das águas subterrâneas, mesmo que a liberação seja lenta, porém contínua, do material retido (DUARTE, 2003).

As diferentes fases que a gasolina pode assumir e o comportamento dessas fases nas zonas saturadas e não-saturadas possibilitam a avaliação de remediação de locais contaminados (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Dentre os constituintes da gasolina, os BTEXs embora pouco solúveis em água, estão entre os que mais facilmente se solubilizam em água e, portanto apresentam uma maior mobilidade, efeito tóxico e consequente biodisponibilidade (SILVA *et al.*, 2002).

A percolação dos BTEX no solo após um vazamento de gasolina pode ser retardada por volatilização e sorção nos grãos de solo, principalmente se o solo apresentar alto teor de matéria orgânica (JACQUES *et al.*, 2007). Entretanto, o

principal mecanismo que limita o transporte dos BTEX é a biodegradação (WIEDEMEIER *et al.*, 1996; COURSEUIL & MARINS, 1997).

Na Figura 2.1 apresenta-se um esquema da contaminação de aquífero, solo e subsolo por vazamento em tanque de armazenamento.

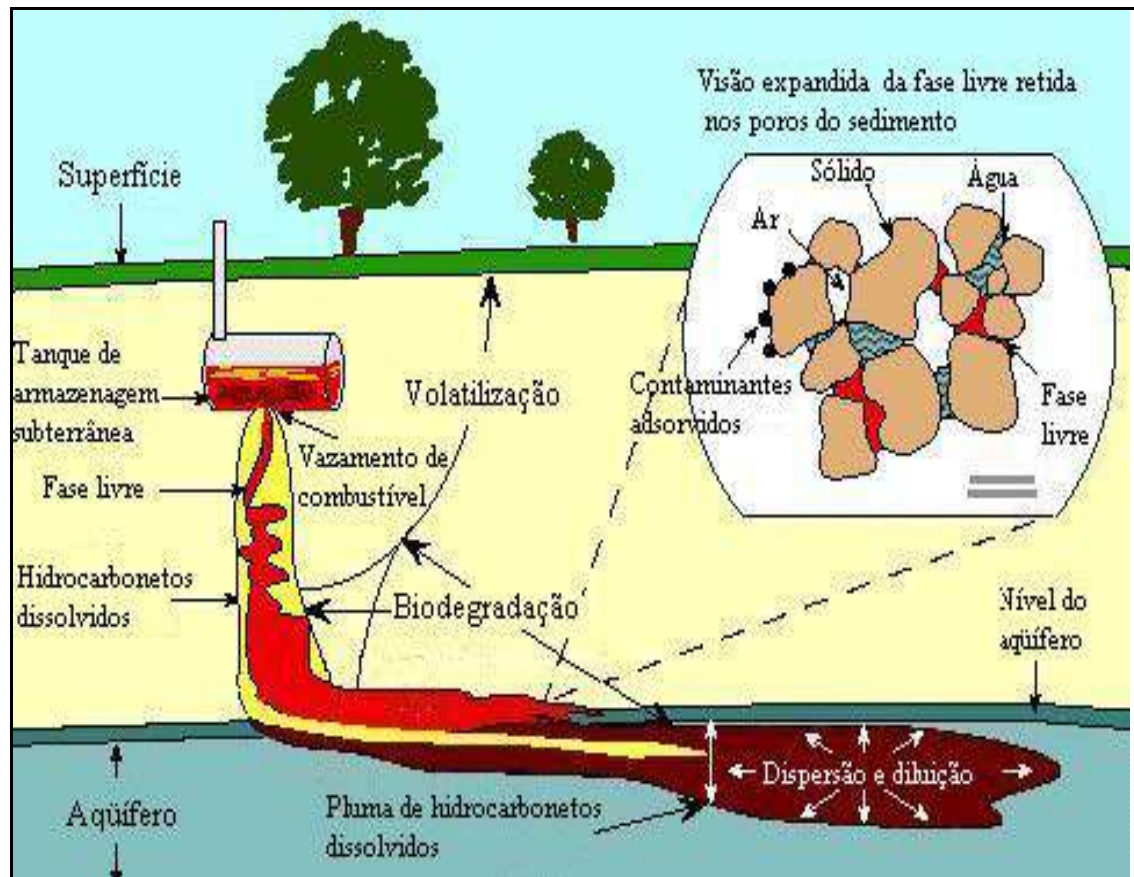


Figura 2.1 - Visão esquemática de aquífero contaminado por combustível (U.S. EPA, 1999, citado por SILVA, 2008).

2.1.1 Toxicologia e comportamento do grupo BTEX no meio ambiente

De acordo com a norma American Society for Testing and Materials, o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são classificados como tóxicos (ASTM, 1995, citado por FINOTTI *et al.*, 2001).

Apresentam-se, em seguida, algumas informações sobre a toxicologia e o comportamento desses compostos no meio ambiente e, na Tabela 2.1 encontram-se algumas de suas características físico-químicas.

- *Benzeno:*

Como pode ser visto na Tabela 2.1, o benzeno apresenta um valor baixo do coeficiente de partição no carbono orgânico (K_{oc})¹ o que indica uma menor tendência em ficar adsorvido na matéria orgânica e, conseqüentemente, alta mobilidade. Dessa forma, em contato com o solo, além de evaporar devido à maior pressão de vapor (P_v), parte infiltra no solo podendo alcançar a água subterrânea (FINOTTI *et al.*, 2001). Pode biodegradar em condições aeróbias e, ou anaeróbias.

A maior fonte de exposição ao benzeno está relacionada aos vazamentos de combustíveis derivados de petróleo. Entretanto, pode entrar no meio ambiente através de derramamentos de benzeno puro por outras atividades industriais.

O benzeno consta da lista especial de substâncias prejudiciais à saúde por ser capaz de induzir câncer em conseqüência de exposição aguda ou crônica (como leucemia) (ASTM, 1995, citado por FINOTTI *et al.*, 2001).

Pessoas que realizam atividades de drenagem de bombas, abastecimento de veículos, amostragem e análise de gasolina e medições de tanques subterrâneos em postos de combustíveis se expõem à contaminação por benzeno e outros derivados da gasolina. No entanto, muitos desses indivíduos sequer têm noção do perigo a que estão sujeitos.

- *Tolueno:*

Em contato com o solo, apresenta comportamento similar ao do benzeno e na água também pode se perder por volatilização ou biodegradação. Este último processo pode ser rápido em condições aeróbias. Entretanto, se estiver em altas concentrações, pode ser tóxico aos microrganismos, dificultando a biodegradação (FINOTTI *et al.*, 2001).

Diversas são as fontes de exposição ao tolueno. Dentre elas estão os vazamentos de gasolina, a sua combustão nos veículos automotores e o uso de solventes à base de tolueno (tintas, resinas, colas e etc.).

¹ O coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc}), também conhecido como coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção, é a medida da tendência de um composto orgânico para ser adsorvido pelos solos.

A exposição ao tolueno pode irritar os olhos, nariz e garganta. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e diarreia. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

- *Xilenos:*

As fontes de exposição aos xilenos podem ser advindas de vazamentos de gasolina e utilização de solventes. Esse composto tem sido cada vez mais utilizado como o substituto mais seguro do benzeno (FINOTTI *et al.*, 2001).

No solo é relativamente móvel, apresentando de moderada a baixa adsorção. Pode apresentar grande volatilização e se infiltrar, alcançando a água subterrânea, após um derramamento de gasolina no solo. Está sujeito à degradação natural, porém pode persistir na água por alguns anos. Na água a maior fonte de remoção é a volatilização (FINOTTI *et al.*, 2001).

Os sintomas da contaminação por xilenos são irritação das membranas das vias respiratórias, problemas estomacais, perda de apetite, perda de memória, distúrbios do humor e do equilíbrio. Pode até levar à morte por depressão do sistema nervoso central, como consequência da parada respiratória (RIBEIRO, 2005).

- *Etilbenzeno:*

Conforme Tabela 2.1, apresenta moderada solubilidade e tendência a adsorver nos solos, o que indica que pode ser lixiviado até a água subterrânea. É biodegradável e volátil (FINOTTI *et al.*, 2001).

Os riscos à saúde, devido à exposição aguda a esse composto, são tonteiras, delírios, dores de cabeça, coma e até morte. Também pode irritar os olhos, nariz e garganta. Os efeitos podem ocorrer algum tempo após a exposição e podem permanecer por meses ou anos (RIBEIRO, 2005).

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas dos BTEX

Composto	Densidade (g cm ⁻³)	S _a (mg L ⁻¹)	Fórmula	K _{oc}	K _{ow} ²	P _v (mmHg)	P _m
Benzeno	0,88	1780	C ₆ H ₆	2,13	1,58	100	78,11
Tolueno	0,87	500	C ₈ H ₁₀	2,65	2,13	22	92,14
Etilbenzeno	0,87	200	C ₇ H ₈	3,04	3,15	9,5	106,17
Xilenos	0,86	<100	C ₈ H ₁₀	3,26	2,38	6	106,17

S_a – solubilidade em água; K_{oc} – coeficiente de partição carbono orgânico (log) e K_{ow} - coeficiente de partição octanol/água (log); P_v – pressão de vapor; P_m – peso molecular; os valores de densidade, S_a e P_v foram obtidos a 20°C.

FONTE: CETESB, 2010c; FINOTTI *et al.*, 2001.

2.1.2 Legislação

De acordo com a Portaria nº 518 de março de 2004 do Ministério da Saúde, os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos quanto à potabilidade da água são: 5 µg L⁻¹ para o benzeno, 170 µg L⁻¹ para o tolueno, 200 µg L⁻¹ para o etilbenzeno e 300 µg L⁻¹ para o xileno (MS, 2004).

Na Tabela 2.2 apresentam-se os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009 para a proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas contaminados pelos compostos dos grupos BTEX.

Tabela 2.2 – Valores orientadores máximos para solos e águas subterrâneas

Substância	VRQ	VP	Solos peso seco (mg kg ⁻¹)			Água subterrânea (µ L ⁻¹)
			Intervenção Agrícola	Intervenção industrial	Intervenção residencial	Intervenção
Benzeno	NA	0,03	0,06	0,15	0,08	5
Tolueno	NA	0,14	30	75	30	700
Etilbenzeno	NA	6,20	35	95	40	300
Xilenos	NA	0,13	25	70	30	500

NA - não se aplica a substâncias orgânicas; VRQ – valor de referência de qualidade; VP – valor de prevenção.

FONTE: CONAMA, 2009.

² O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é uma medida para prever a tendência de uma substância distribuir-se entre o octanol (substância orgânica) e a água.

2.1.3 Gasolina brasileira e a influência da presença do etanol

Os compostos do grupo BTEX chegam a estar presentes em cerca de 18% do conteúdo da gasolina padrão (CHRISTENSEN & ELTON, 1996, citado por SILVA, 2008).

A adição do etanol à gasolina apresenta como vantagens a economia de petróleo, maior rendimento dos motores e, como desvantagens, a produção de acetaldeídos e formaldeídos primários (DUARTE, 2003).

No Brasil, adicionam-se à gasolina quantidades que variam entre 20 e 26% de etanol (álcool etílico), tornando-a bastante diferenciada da de outros países. De acordo com Corseuil e Alvarez (1996), concentrações de etanol superiores a 2% podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) em sistemas subsuperficiais. Os principais aspectos influenciados são: (a) a possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água; (b) a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea e; (c) a possibilidade de que a presença do etanol possa inibir a biodegradação natural dos BTEX por ser um substrato preferencial, aumentando, assim, a persistência desses compostos na água subterrânea (CORSEUIL & MARINS, 1998; CORSEUIL *et al.*, 2004; CORSEUIL & FERNANDES, 1999; CORSEUIL *et al.*, 2003; ÖSTERREICHER-CUNHA *et al.*, 2009).

Corseuil *et al.* (1998) observaram que o etanol inibe a biodegradação dos compostos BTEX dissolvidos na zona saturada. Österreicher-Cunha *et al.* (2007, 2009), em estudos conduzidos com solo residual brasileiro observaram o mesmo comportamento na zona não saturada. Portanto, um vazamento de gasolina, à qual foi adicionado etanol, no solo tem um padrão de comportamento diferente daquele apresentado pela gasolina pura, devido ao efeito de cossolvência desse composto oxigenado nas propriedades físico-químicas da mistura.

Por ser completamente solúvel em água, o etanol apresenta menor potencial de sorção e, portanto, maior mobilidade do que os compostos BTEX. Assim, em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina, sua concentração deverá ser maior do que a desses compostos. Além disso, em altas concentrações pode diminuir o retardamento no deslocamento dos BTEX

causado pela sorção no solo e ser tóxico ou inibitório para os microrganismos degradadores de BTEX (CORSEUIL & MARINS, 1998; CORSEUIL *et al.*, 2004).

Na remediação de sítios contaminados por derramamentos de gasolina é necessário que se conheçam, detalhadamente, as interações físico-químicas e biológicas do etanol com os constituintes da gasolina para que se obtenha sucesso no processo de descontaminação.

2.2 Mecanismos associados ao transporte de contaminantes no solo

Os processos que regem o transporte de poluentes em regimes hidrogeológicos foram agrupados em três grandes categorias: física, química e bioquímica, como apresentado na Tabela 2.3 (GILLHAM, 1987). De acordo com Nobre (1987) e Arêas (2006), muitos são os fatores que afetam os mecanismos de transporte, alguns dos quais estão enumerados na Tabela 2.4.

Tabela 2.3 – Processos de transporte de contaminantes

Física	Química	Bioquímica
Advecção	Adsorção	Decaimento Biológico
Dispersão mecânica	Precipitação	
Difusão molecular	Absorção	
Retenção fluida	Decaimento radioativo	
Transporte coloidal	Oxi-redução	
	Volatilização	
	Cossolvência	
	Hidrólise	
	Complexação	

FONTE: (Adaptado de GILLHAM, 1987).

De acordo com Freeze & Cherry (1979) os principais mecanismos que influenciam o comportamento no transporte de solutos orgânicos na água subterrânea são os mecanismos de transporte (advecção, dispersão e difusão) responsáveis pela descrição do movimento dos contaminantes e os mecanismos de retardamento ou aceleração e decaimento (sorção e

transformações por reações químicas ou interações microbiológicas) responsáveis pela alteração do comportamento e das concentrações dos poluentes na água subterrânea.

Tabela 2.4 – Fatores da interação solo-solução contaminante

Solução contaminante	Solo	Meio-ambiente
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de poluente (substância dissolvida) • Concentração das substâncias presentes • Densidade, viscosidade, solubilidade (influência da temperatura) • Polaridade (relacionada à constante dielétrica) • Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) • Demanda Química de Oxigênio (DQO) • Solubilidade • Cossolvência • Volatilidade • Pressão de vapor • pH • Potencial iônico 	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de solo (origem, formação, etc) • Mineralogia (tipo de minerais argílicos) • Granulometria • Estrutura do solo • Capacidade de troca iônica • Tipo de cátions adsorvidos • Tipo e teor de matéria orgânica presente • Índice de vazios • Grau de saturação 	<ul style="list-style-type: none"> • Condições hidrogeológicas (antes e após a disposição) • Temperatura (variação no tempo e com a profundidade) • Condições aeróbias/anaeróbias • Potencial de oxi-redução • Microorganismos presentes

FONTE: (Adaptado de ARÉAS, 2006; NOBRE, 1987).

Os mecanismos de transporte e de aceleração ou retardamento e decaimento são expressos através de uma equação diferencial parcial cuja solução pode ser obtida por métodos numéricos ou analíticos. A partir da utilização desses métodos em programas computacionais é possível avaliar, por exemplo, a distribuição da concentração de um dado contaminante no solo e na água. Esta informação é importante para que seja aplicada a melhor tecnologia de remediação a uma área contaminada.

Os principais mecanismos de transporte e atenuação de contaminantes em meios porosos, bem como as equações governantes desses processos e suas soluções analíticas são descritos no que se segue.

2.2.1 Processos Físicos

Os processos físicos são os principais responsáveis pelo movimento de contaminantes na água subterrânea.

2.2.1.1 Advecção

A advecção é o mecanismo pelo qual os solutos são transportados pelo fluido ou solvente (Figura 2.2), como consequência de um gradiente na carga hidráulica total (SHACKELFORD, 1993). É o principal mecanismo de transporte de solutos. Pode variar muito, em função da condutividade hidráulica do solo. Devido à advecção, solutos não reativos são transportados com a mesma velocidade e direção do fluxo de água subterrânea ou velocidade de percolação, V_x . Maiores valores de advecção causam uma circulação mais rápida da pluma contaminante e, por sua vez, o aumento do volume de água afetado, dificultando eventuais processos de remediação.

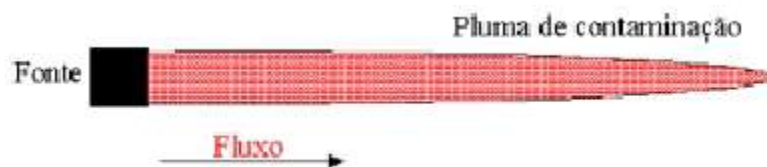


Figura 2.2 - Mecanismo de advecção (TELLES, 2001).

Este mecanismo está relacionado somente com a velocidade de percolação no meio poroso, Lei de Darcy, a qual é definida para meio homogêneo, fluxo incompressível e movimento unidimensional segundo a equação abaixo:

$$V_x = K i \quad \text{ou} \quad Q = V_x A = K i A \quad (2.1)$$

em que:

V_x - velocidade de percolação;

K - condutividade hidráulica ou permeabilidade do solo;

$i = \Delta h / \Delta x$ - gradiente hidráulico;

Δh – diferença de altura entre o nível d'água na entrada e na saída de uma coluna de solo;

Δx – comprimento da coluna de solo;

Q – vazão do sistema;

A – área da seção transversal ao fluxo.

A velocidade de percolação do fluido (Figura 2.3) é definida como sendo a velocidade de Darcy dividida pela porosidade efetiva (n) do meio, conforme a Equação 2.2.

$$V = \frac{V_x}{n} = \frac{K}{n} \cdot i \quad (2.2)$$

em que:

n - porosidade efetiva.

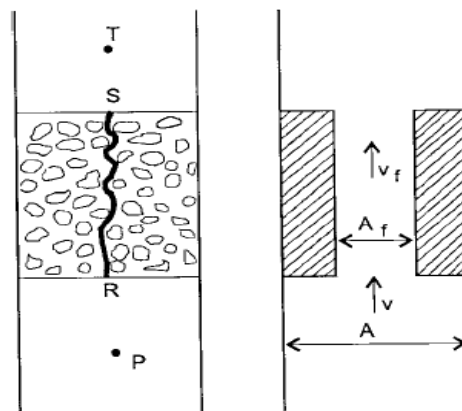


Figura 2.3 - Velocidade de advecção de um soluto através do solo (PINTO, 2000).

A condutividade hidráulica é um parâmetro importante no transporte de contaminantes, porque representa maior ou menor resistência que o meio oferece à percolação de água e, conseqüentemente, aos solutos dissolvidos.

O fluxo de massa de um soluto, $F(x, t)$ em um meio poroso, representa a taxa no tempo da variação de massa, dm , através da seção transversal total (sólidos e vazios) perpendicular à direção do fluxo, A ,

$$F(x, t) = \frac{dm}{A dt} \quad (2.3)$$

O fluxo de massa por advecção de um soluto, F_a ($ML^{-2} T^{-1}$), com concentração C (ML^{-3}), e velocidade de percolação unidimensional, V_x , através dos poros do solo é dada por:

$$F_a(x,t) = C(x,t) V_x = n V C(x,t) \quad (2.4)$$

em que n é a porosidade do solo, admitindo que todos os vazios do solo estão disponíveis ao fluxo; V é a velocidade de Darcy e C é a concentração de soluto.

A massa total transportada de uma fonte contaminante através de uma barreira porosa ao longo de um dado intervalo de tempo t é obtida integrando-se o fluxo de massa com relação ao tempo e é diretamente proporcional ao fluxo de massa, à área atravessada e ao tempo decorrido. Se não há fluxo, então não há movimento de contaminante por advecção através da camada de meio poroso (ROWE *et al.*, 1995).

2.2.1.2 Dispersão ou Dispersão Hidrodinâmica

- *Difusão Molecular*

A difusão molecular dos solutos caracteriza-se pela difusão de íons, átomos ou moléculas por forças de natureza molecular. Este tipo de transporte ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido (FETTER, 1993), de acordo com a Figura 2.4. A difusão envolve o movimento de contaminante de pontos de alto potencial de substância química (concentração) para pontos de baixo potencial de substância química. A difusão que ocorre em solos é representada pelo coeficiente de difusão efetivo, D_e (L^2T^{-1}), dado por:

$$D_e = w D_0 \quad (2.5)$$

em que D_0 (L^2T^{-1}) é o coeficiente de difusão em solução livre, e w é uma constante empírica, que varia tipicamente entre 0,5 a 0,01. Esta constante leva em conta a presença de partículas sólidas do meio, englobando os fatores responsáveis pela diferença entre a difusão em solução livre e no solo. Alguns destes fatores são: reduções na seção transversal de fluxo; tortuosidade da trajetória; fluidez ou mobilidade, fator que está relacionado com a água da

superfície das partículas; fator de interação eletrostática (SHACKELFORD & DANIEL,1991). Levando em conta somente a tortuosidade da trajetória (a maior distância de transporte e os caminhos mais tortuosos experimentados pelos solutos no processo de difusão através de meios porosos), através do fator de tortuosidade adimensional, τ , o coeficiente de difusão efetivo, D_e , fica definido por

$$D_e = \tau D_0 \quad (2.6)$$

τ varia numericamente em um intervalo de zero a um sendo que para solos de granulometria fina, este valor situa-se entre 0,1 e 0,4 e, no caso de solos com grãos de maior diâmetro, entre 0,5 e 0,7. O efeito da tortuosidade é função da porosidade do solo (n) e da razão entre o raio molecular da espécie e a dimensão dos poros (SHACKELFORD & ROWE, 1998).

O fluxo por difusão molecular unidimensional em materiais porosos saturados, F_d ($M L^{-2} T^{-1}$), é descrito pela primeira lei de Fick como:

$$F_d(x, t) = -D_e n \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2.7)$$

em que,

$\partial C(x, t)/\partial x$ - gradiente de concentração;

O sinal negativo indica que o movimento ocorre das áreas de maior para as de menor concentração.

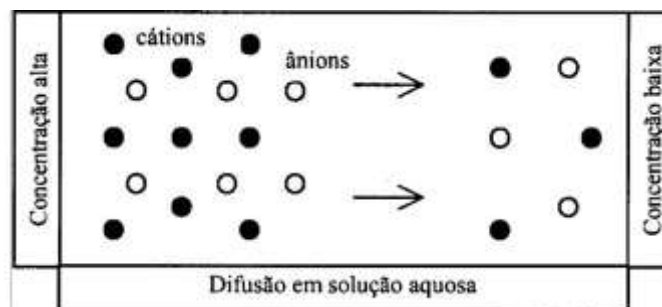


Figura 2.4 - Ilustração esquemática da difusão (ROWE *et al.*, 1995).

- *Dispersão Mecânica*

A dispersão mecânica é o espalhamento do contaminante, ou seja, uma diluição do soluto, causada pelas heterogeneidades do meio, que criam variações nas velocidades e nos caminhos do fluxo. As variações podem ocorrer devido ao atrito dentro de um único canal de poro, devido à variação do comprimento dos canais (tortuosidade), ou devido à diferença das velocidades de um canal para outro (FREEZE & CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993). Este espalhamento é ilustrado na Figura 2.5.

Em uma escala microscópica, a dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos (FREEZE & CHERRY, 1979). O primeiro ocorre em canais individuais, devido à rugosidade da superfície dos poros. As moléculas que estão mais próximas dos grãos têm maior atrito, portanto, movem-se mais lentamente (Figura 2.6a). O segundo processo depende do tamanho dos poros na trajetória. Com a diferença na área superficial de contato entre o fluido e a superfície rugosa, a velocidade será maior ou menor (Figura 2.6b). O terceiro processo está relacionado com a tortuosidade, ou comprimento da trajetória de fluxo (Figura 2.6c).

Apesar de os mecanismos de dispersão e difusão serem diferentes, eles podem ser, na prática, modelados matematicamente da mesma maneira.

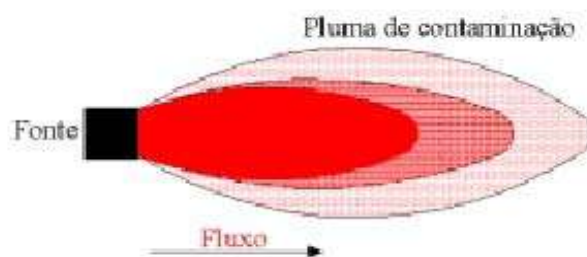


Figura 2.5 - Mecanismo de dispersão mecânica (TELLES, 2001).

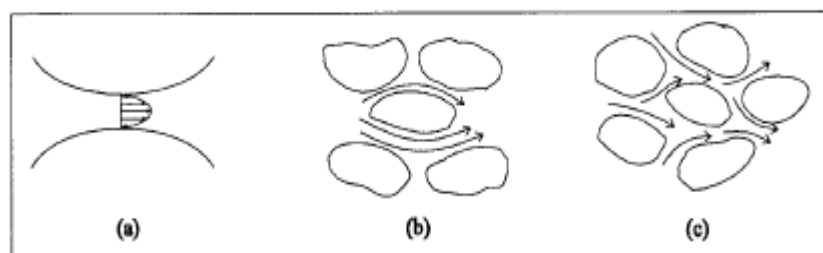


Figura 2.6 - Fatores que causam dispersão longitudinal em escala microscópica.

Representado pela primeira Lei de Fick, o fluxo de dispersão mecânica unidimensional, F_m ($M T^{-1} L^{-2}$), é dado pela equação (2.6) em que D_m ($L^2 T^{-1}$) é o coeficiente de dispersão mecânica.

$$F_m(x, t) = -n D_m \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2.8)$$

Ensaio em coluna, em laboratório, indicam que a dispersão mecânica está relacionada com a velocidade média linear e com o fator α , denominado dispersividade. Valores de dispersividade observados em coluna de solo são da ordem de centímetros, enquanto que os observados em campo são da ordem de metros (BEDIENT *et al.*, 1999). Sendo assim, o coeficiente de dispersão mecânica é admitido como uma função desta velocidade:

$$D_m = \alpha_L V_x^\beta \quad (2.9)$$

em que α_L é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte, e β é uma constante com valores entre 1,0 e 2,0, determinada empiricamente. Na maioria das aplicações, convencionou-se modelar o mecanismo de dispersão mecânica como uma função linear da velocidade intersticial do fluido (FREEZE & CHERRY, 1979), isto é, $\beta=1$, de modo que:

$$D_m = \alpha_L V_x \quad (2.10)$$

A dispersividade α_L tende a ser um valor dependente da escala. Maiores valores de α_L estão associados a distâncias de transporte maiores (SHACKELFORD, 1993).

Em Rowe *et al.* (1995) são apresentados alguns valores de dispersividade tabelados para diferentes casos por Anderson (1979), e algumas relações aproximadas baseadas em experimentos de campo, apresentadas por Gelhar *et al.* (1985).

- *Dispersão Hidrodinâmica*

A dispersão hidrodinâmica caracteriza-se pelo espalhamento do material em diferentes direções daquelas atribuídas ao movimento da água subterrânea.

Como a dispersão mecânica - função dos gradientes de velocidade - traz como resultado variações de concentração muito semelhantes às criadas pela difusão molecular - função dos gradientes de concentração - estes processos são normalmente considerados em conjunto. Portanto, a dispersão hidrodinâmica é governada por dois mecanismos: a difusão molecular e a dispersão mecânica. A dispersão mecânica induz gradientes de concentração, que, por sua vez, provocam a difusão, mecanismo este que ocorre na ausência de fluxo (MELLO & BOSCOV, 1998).

A representação quantitativa da dispersão hidrodinâmica em solos é dada pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica, determinado pelo somatório de duas parcelas:

$$D_h = D_m + D_e \quad (2.11)$$

em que D_h ($L^2 T^{-1}$) é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

A difusão usualmente controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica, se o transporte de contaminante estiver ocorrendo em um solo argiloso intacto, e a dispersão mecânica será negligenciada. Porém, em solos muito permeáveis ou em aquíferos, o oposto acontecerá, isto é, o mecanismo de dispersão mecânica tenderá a dominar o processo (ROWE *et al.*, 1995).

A dispersão hidrodinâmica é um fenômeno em que um soluto, durante seu movimento em sub-superfície, se mistura com águas não-contaminadas, causando a redução na concentração original. A dispersão pode ocorrer tanto na direção do fluxo, quando acompanha as linhas de fluxo - dispersão longitudinal, e lateral, quando perpendicular - dispersão transversal. De modo geral, a primeira é mais acentuada do que a segunda (FREEZE & CHERRY, 1979).

Na Figura 2.7 apresenta-se um esquema do mecanismo de dispersão para um fluxo horizontal bidimensional, em que podem ser observadas suas duas componentes – longitudinal e transversal.

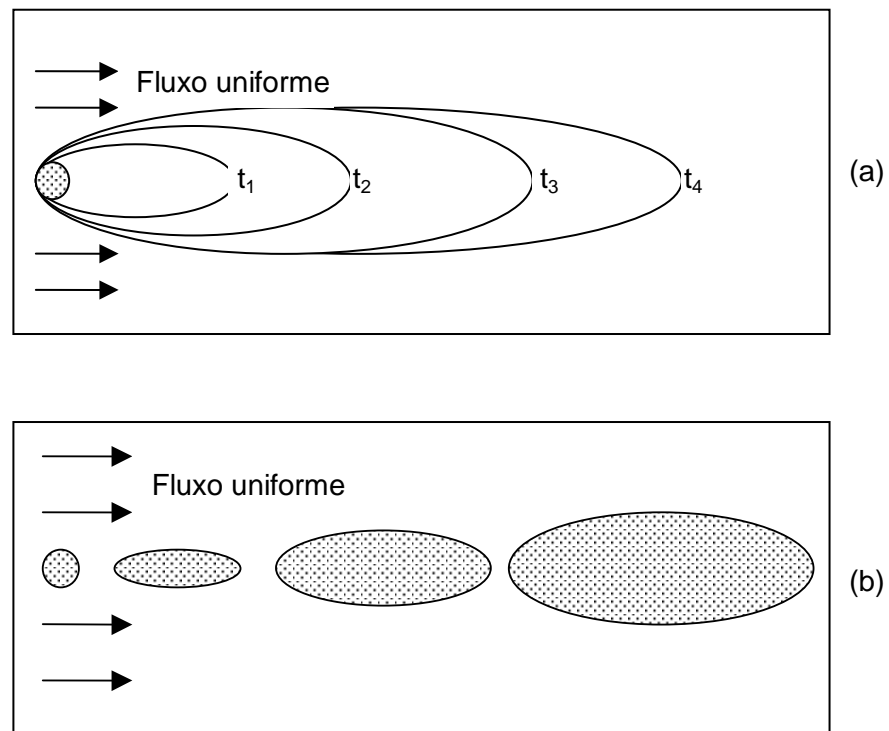
Nas direções longitudinal e transversal, a dispersão hidrodinâmica é calculada, respectivamente, por meio das equações (2.12a) e (2.12b).

$$D_{hL} = \alpha_L V_x + D_e \quad (2.12a)$$

$$D_{ht} = \alpha_t V_x + D_e \quad (2.12b)$$

De acordo Freeze & Cherry (1979), para velocidades de fluxo baixas, os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal podem ser muito próximos. O fluxo de massa por dispersão hidrodinâmica, F_h ($ML^{-2}T^{-1}$), no caso unidimensional, é dado por

$$F_h(x,t) = -n D_h \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2.13)$$



FONTE: (adaptado de FREEZE & CHERRY, 1979).

Figura 2.7 – Mecanismo de dispersão em fluxo uniforme bidimensional em areia isotrópica. (a) fonte contínua; (b) fonte instantânea.

2.2.2 Processos químicos e bioquímicos

Esses processos podem propiciar tanto o retardamento ou aceleração do movimento de uma dada substância química através da água subterrânea, quanto a degradação desta substância ou o decaimento de efeitos deletérios da mesma ao longo do tempo.

Segundo Freeze & Cherry (1979), as principais reações químicas e bioquímicas ou mecanismos de aceleração ou retardamento e decaimento capazes de provocar mudança na concentração e no comportamento do soluto

no fluido percolante são: sorção (adsorção, precipitação e absorção ou sorção hidrofóbica), dessorção, dissolução, oxirredução, decaimento biológico e radioativo, volatilização, cossolvência, hidrólise e complexação.

2.2.2.1 Sorção

O termo sorção é utilizado para designar genericamente os mecanismos que envolvem a transferência generalizada do soluto (íon ou molécula) da fase líquida para a superfície das partículas sólidas. Quando o contaminante está associado à fase sólida, ele pode estar adsorvido à superfície do sólido; precipitado na superfície do sólido; absorvido na estrutura do sólido, e/ou particionado na matéria orgânica (ROWE *et al.*, 1995).

As reações de sorção são, em geral, reações de superfície e não implicam necessariamente na formação de uma nova substância (como no caso da precipitação ou na formação de complexos). Esses processos são governados pelas propriedades da superfície das partículas sólidas do solo (orgânicas ou inorgânicas) e pelas propriedades químicas e físico-químicas do contaminante e seus constituintes (cátions, ânions e moléculas não iônicas). A habilidade do solo em reter substâncias é limitada. Dessa forma, se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste ponto, diz-se que o solo atingiu sua capacidade de retenção. Conseqüentemente, a quantidade da substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (YOUNG *et al.*, 1992, citado por MONCADA, 2004).

- *Adsorção*

A adsorção é o processo segundo o qual o soluto adere à superfície das partículas do solo, especialmente argilominerais e matéria orgânica, devido a forças de atração físicas (forças de Van der Waals; pontes de hidrogênio, etc.) ou químicas decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies dessas partículas, que resultam de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomorfa) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (FREEZE e

CHERRY, 1979). Além dos minerais de argila e da matéria orgânica, os oxihidróxidos de Fe e Al também são colóides eletronegativos, ou seja, têm carga superficial negativa capaz de fixar e trocar cátions (NASCENTES, 2006).

A adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, enquanto que é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas (LaGREGA *et al.*, 1994).

Os íons adsorvidos podem ser trocados por outros, desde que se mantenha o equilíbrio elétrico, o que significa que a adsorção é reversível. Esse processo inverso é chamado *dessorção* e consiste na transferência das partículas sólidas da superfície para a fase líquida. A dessorção de cátions e ânions pode ocorrer, por exemplo, em função de mudanças de pH.

- *Precipitação*

Na reação de precipitação há a formação de uma nova substância a partir da espécie química existente. Essa reação pode ocorrer na superfície dos sólidos existentes ou na solução intersticial (LaGREGA *et al.*, 1994). Se a substância formada apresentar concentração, numa solução, superior ao seu grau de solubilidade, ocorre a precipitação, que consiste no desprendimento da substância inicialmente dissolvida em solução. Em caso contrário, ou seja, se for solúvel, permanecerá na solução intersticial ou será transferida para a fase sólida apenas na condição de sua concentração ser superior ao limite de solubilidade do composto formado (supersaturação).

O processo reversível da precipitação é chamado *dissolução*. No caso da concentração da substância precipitada diminuir e voltar a apresentar valores menores do que o seu grau de solubilidade pode ocorrer a sua dissolução ou solubilização.

- *Absorção ou sorção hidrofóbica*

A absorção é o processo em que o contaminante pode difundir dentro do próprio sólido da matriz porosa, sendo um fenômeno volumétrico. Ocorre, geralmente, quando substâncias orgânicas retidas pelas forças moleculares de

Van der Waals (de atração coesiva ou adesiva) se dissolvem através de colóides orgânicos presos na superfície do mineral.

Dessa forma, a sorção hidrofóbica é um mecanismo típico de retenção de substâncias orgânicas (especialmente compostos orgânicos apolares) na matéria orgânica do solo. A matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante para as substâncias dissolvidas na água, de modo análogo ao octanol. É caracterizada pelo processo de partição, isto é, distribuição da substância entre duas fases (no caso, a solução e a matéria orgânica do solo) ou por dissolução exclusivamente (FETTER, 1999).

A matéria orgânica presente no solo, mesmo quando em pequena quantidade, é capaz de contribuir com uma grande parcela da retenção de cátions. Sparks (1996) apresenta valores de CTC e superfície específica da ordem de 150 a 300 cmolc kg⁻¹ e 800 a 900 m² g⁻¹, respectivamente, e afirma, ainda, que mesmo em solos arenosos, que apresentam, comumente, teor de matéria orgânica inferior a 1%, sua influência é significativa nas reações químicas que ocorrem no solo (COSTA, 2002).

Compostos menos solúveis em água têm maior tendência a serem sorvidos na matéria orgânica.

A partição é quantificada por meio do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que é uma medida da tendência de uma substância em se dissolver, preferencialmente, na água ou em um solvente orgânico (octanol). Esse valor é determinado misturando-se a substância com octanol e água, dois líquidos imiscíveis, em quantidades iguais. O coeficiente é a razão entre as concentrações no octanol e na água, depois de atingido o equilíbrio (Equação 2.14).

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{água}} \quad (2.14)$$

O coeficiente K_{ow} está correlacionado ao grau de solubilidade na água (S_w) para muitos compostos orgânicos. Em geral, hidrocarbonetos têm baixa solubilidade em água e apresentam altos valores de K_{ow} . Substâncias que sofrem ionização ou que se associam em solução podem apresentar valores não usuais de K_{ow} .

Da mesma maneira, podem-se definir coeficientes de partição no carbono orgânico (K_{oc}) ou na matéria orgânica do solo (K_{om}). Como o peso da matéria orgânica é maior do que o do carbono orgânico (segundo um fator aproximado de 1,724), o coeficiente K_{oc} é maior do que K_{om} para uma dada substância. Estes valores são relacionados pela Equação 2.15 (FETTER, 1999).

$$K_{oc} = 1,724.K_{om} \quad (2.15)$$

Isotermas de sorção

A equação (ou representação gráfica) que relaciona a concentração de espécies adsorvidas nos sólidos e a concentração de equilíbrio na solução é, geralmente, referida como isoterma. A maneira mais comum de quantificar geoquimicamente esse processo é por meio do coeficiente de distribuição linear K_d ($M^{-1}.L^3$) ou do coeficiente de partição, K_p (quando a relação entre a concentração adsorvida e a concentração do poluente na solução não for linear, devido à elevada concentração de solutos). Este coeficiente também atua como indicador da mobilidade de um poluente em fluxo subsuperficial (FREEZE E CHERRY, 1979). O coeficiente de partição, K_p , é calculado por meio da Equação 2.16.

$$K_p = \frac{\partial S}{\partial C} \quad (2.16)$$

K_p depende da concentração de equilíbrio e seu valor corresponde à tangente à isoterma para um dado valor de concentração de equilíbrio, C (SHACKELFORD, 1993).

Dentre as relações mais comumente utilizadas para representar sorção não-linear destacam-se as isotermas de Freundlich e de Langmuir (ROWE *et al.*, 1995). A isoterma linear é um caso especial da isoterma de Freundlich. As equações 2.17, 2.18 e 2.19 representam as isotermas de sorção utilizadas para obtenção de K_d e K_p .

$$S = K_d.C \quad (\text{Isoterma linear}) \quad (2.17)$$

$$S = K_f.C^\epsilon \quad (\text{Isoterma de Freundlich}) \quad (2.18)$$

$$S = \frac{S_m bC}{1 + bC} \quad (\text{Isoterma de Langmuir}) \quad (2.19)$$

em que,

S - quantidade de soluto sorvida na partícula sólida;

C - concentração de equilíbrio do soluto;

ϵ e K_f – constantes determinadas empiricamente;

S_m - capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse;

b - parâmetro que representa a taxa de sorção ($L^3 M^{-1}$).

Para contaminantes polares ou iônicos, o valor de K_d é obtido diretamente da mesma equação, mas para contaminantes apolares, que geralmente são hidrofóbicos (insolúveis em água), o valor de K_d é obtido utilizando a equação 2.20:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (2.20)$$

em que,

f_{oc} - fração de carbono orgânico no aquífero;

K_{oc} - coeficiente de partição entre a fração de matéria orgânica e a água.

O valor estimado de K_{oc} pode ser obtido de três formas: (1) por meio do coeficiente de partição entre o octanol e a água, isso é, K_{ow} ; (2) utilizando equações empíricas relacionadas à solubilidade do contaminante na água; ou (3) pela estrutura molecular do contaminante. A estimativa de K_{oc} através de K_{ow} (valores disponíveis na literatura) pode ser feita com o uso de equações empíricas obtidas de estudos de vários compostos orgânicos. É importante ressaltar que não existe uma equação universal que descreva K_{oc} para todos os tipos de compostos orgânicos (BEDIENT *et al.*, 1999).

Fator de retardamento

A grandeza utilizada para avaliar a capacidade de retenção do solo é o fator de retardamento, R_d , que é uma característica própria de um determinado solo em

relação a uma determinada substância. Pode variar de acordo com alguns fatores como a atividade do solo, concentração inicial da substância na e pH da solução, temperatura e velocidade de percolação, entre outros (FREEZE & CHERRY, 1979).

A transferência da substância contaminante (soluto) para a fase sólida (solo) durante o fluxo provoca redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando em um fenômeno denominado retardamento da frente de contaminação.

Uma forma de incluir os processos de sorção na equação de transporte de massa é a de considerar o transporte em termos de retardamento do movimento dos contaminantes, com o uso de um fator de retardamento, R_d , que representa a razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação (FREEZE & CHERRY, 1979). Este fator, adimensional, representa ainda uma medida da capacidade de atenuação de dado solo em relação a determinadas espécies químicas.

Para solutos não reativos, o valor de R_d é igual à unidade e, portanto, o soluto é transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente. Para solutos reativos, $R_d > 1,0$, e estes solutos são transportados a uma velocidade menor do que a do solvente (FREEZE & CHERRY, 1979).

O valor de R_d é determinado em laboratório, com base em ensaios em coluna ou de equilíbrio em lote, utilizando-se a equação 2.21, em que γ_d é a massa específica do solo seco, Θ é o teor de umidade volumétrico e $\partial S/\partial C$ é o coeficiente de partição, K_p .

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial C} = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} \cdot K_p \quad (2.21)$$

No caso de reações de equilíbrio de sorção instantâneas, lineares e reversíveis, $\partial S/\partial C$ é constante e iguala-se a K_d (coeficiente de distribuição), e o fator de retardamento pode ser obtido com o uso da equação 2.22.

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} \cdot K_d \quad (2.22)$$

Para as isotermas de Langmuir e de Freundlich, os valores de $\partial S/\partial C$ são determinados empregando-se, respectivamente, as equações (2.23) e (2.24),

$$\frac{\partial S}{\partial C} = \frac{S_m b}{(1+bC)^2} \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C} = K_f C^{\epsilon-1} \quad (2.24)$$

As equações que permitem calcular o valor de R_d , de acordo com Langmuir e Freundlich, são, respectivamente,

$$R_d = 1 + \frac{Y_d}{\Theta} \frac{S_m b}{(1+bC)^2} \quad (2.25)$$

$$R_d = 1 + \frac{Y_d}{\Theta} K_f C^{\epsilon-1} \quad (2.26)$$

2.2.2.2 Oxirredução

As reações de oxidação e redução (ou reações redox) resultam na mudança da valência dos elementos envolvidos através de ganho ou perda de elétrons. A reação que resulta na perda de elétrons é chamada oxidação; o ganho de elétrons é definido como redução. Toda oxidação é acompanhada de uma redução e vice-versa, de maneira que o equilíbrio é sempre mantido. São reações extremamente lentas e não há elétrons livres resultantes, pois a reação completa envolve dois pares de reações redox.

Os microrganismos do solo, mesmo não participando das reações, podem controlar tais reações, uma vez que agem como catalisadores. Estes microrganismos obtêm energia através da oxidação de compostos orgânicos, hidrogênio ou formas reduzidas inorgânicas de ferro, nitrogênio e enxofre. Para que estas reações ocorram, são necessários receptores de elétrons, que em condições aeróbias pode ser o oxigênio, enquanto que, em condições anaeróbias, são nitratos, sulfatos e dióxido de carbono (FREEZE E CHERRY, 1979).

A transformação de moléculas orgânicas em outras menores decorre da degradação biológica, como conseqüência da atividade metabólica de

microrganismos presentes no solo. A energia necessária para o seu metabolismo é suprida pela degradação de substâncias ricas em energia, transformando – as em metabólitos de menor energia e, por fim, em CO₂ e H₂O. As reações envolvidas no processo incluem a oxidação e redução, entre outras (FREEZE & CHERRY, 1979; FETTER, 1993). No item 2.3 será discutido detalhadamente o processo de biodegradação.

O potencial redox (Eh) expressa o estado redox do meio. Valores de Eh baixos ou negativos favorecem a existência de espécies reduzidas (respiração anaeróbia), enquanto que valores altos de Eh favorecem a existência de espécies oxidadas (respiração aeróbia). Para solos aeróbicos (óxidos) o valor de Eh varia entre +300 a +800 mV, enquanto que para solos anaeróbicos Eh varia entre – 414 a +118 mV (MITCHELL, 2005). A água poluída (processo anaeróbio) sempre tem medidas de potencial redox bem inferiores à de água não poluída.

2.2.2.3 Decaimento biológico e radioativo

Alguns elementos sofrem decaimento radioativo e se tornam menos reativos, assim como diversos compostos orgânicos sofrem decaimento biológico (biodegradação) e se transformam em outras substâncias mais simples como descrito no item 2.2.2.2.

O período de tempo para que a concentração original da substância orgânica ou reativa seja reduzida à metade é denominado meia-vida.

Para substâncias que sofrem decaimento de primeira ordem, a taxa de redução da concentração é proporcional à concentração corrente (ROWE *et al.*, 1995) e é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda C \quad (2.27)$$

em que λ é a constante de decaimento de primeira ordem [T⁻¹], composta por três parcelas: os decaimento radioativo e biológico e a retirada fluida:

$$\lambda = \Gamma_R + \Gamma_B + \Gamma_S \quad (2.28)$$

em que,

Γ_R - constante de decaimento radioativo;

Γ_B - constante de decaimento biológico;

Γ_S - volume de fluido removido.

Para o decaimento radioativo, essencialmente independente do ambiente e controlado por elementos de estrutura atômica, existem dados disponíveis na literatura que podem ser utilizados para estimar a parcela desse decaimento (Γ_R). Já o decaimento biológico (Γ_B) depende de muitos fatores, como a presença de bactérias apropriadas, substrato, temperatura, entre outros e, portanto, a taxa de decaimento é específica de um dado ambiente.

Um decaimento na concentração pode também ocorrer se o fluido é removido do solo por algum mecanismo. Neste caso, λ será igual ao volume do fluido removido, por unidade de volume do solo, por unidade de tempo. Por exemplo, se há um fluxo horizontal em um depósito de solo onde o transporte de contaminante é predominantemente vertical, esse comportamento influenciará o decaimento da concentração (ROWE *et al.*, 1995).

2.2.2.4 Volatilização

É um processo de difusão pelo qual uma substância passa da fase líquida ou sólida para a gasosa, onde sua concentração é inicialmente baixa.

A quantidade de substância que passa para a fase gasosa depende de sua pressão de vapor, propriedade física intrínseca relacionada às forças coesivas entre suas moléculas, sendo, então, função apenas da temperatura. Enquanto a pressão parcial é diferente da pressão de vapor, a volatilização ocorre continuamente.

Com base na Lei de Henry é possível estimar a volatilização de uma substância a partir da água ou do solo. Essa lei determina que, na condição de equilíbrio, existe uma relação linear entre a pressão parcial na fase gasosa imediatamente acima do líquido, e sua fração molar dissolvida no líquido, dada pela equação 2.29:

$$H_i = \frac{P_i}{X_i} \quad (2.29)$$

em que,

Pi - pressão parcial da substância (atm);

Xi - fração molar da substância na fase líquida (mol m⁻³ de água)

Hi - constante de Henry (atm mol⁻¹ m⁻³ de água), função da temperatura.

A Lei de Henry é válida quando a substância é pouco solúvel, a fase gasosa pode ser considerada ideal, a substância não reage com o solvente ou com outras substâncias dissolvidas. Pode ser aplicada para compostos orgânicos que são líquidos voláteis quando eles estão dissolvidos em água. Quanto maior a constante da Lei de Henry, maior a taxa de volatilização do solo ou da água (FETTER, 1999).

2.2.2.5 Cossolvência

É a capacidade de um determinado solvente aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente. Ocorre, em geral, com substâncias orgânicas como resultado da introdução de certa quantidade de um solvente orgânico na subsuperfície. A mistura resultante da interação entre soluto e solvente pode aumentar consideravelmente a mobilidade das substâncias em comparação com o caso em que o solvente é a água pura (CORSEUIL & FERNANDES, 1999).

Em função da presença de compostos oxigenados na gasolina como, por exemplo, o etanol, pode aumentar sensivelmente a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo. Em particular, a solubilidade de uma substância orgânica pode aumentar e a capacidade de sorção do solo pode diminuir (CORSEUIL & MARINS, 1998).

2.2.2.6 Complexação ou quelação

Consiste na formação de uma ligação coordenada entre um cátion metálico e um ânion ou molécula polar, chamado ligante. O arranjo metal – ligante é neutro e denominado *complexo*, no qual os ligantes envolvem o metal. A ligação formada pode ser eletrostática ou covalente. A complexação aumenta a mobilidade potencial de um metal, pois o complexo formado é mais solúvel que o cátion metálico, diminuindo, assim, as possibilidades de adsorção e precipitação destes íons. Em geral, os complexos formados com ligantes

orgânicos são mais fortes que os formados com ligantes inorgânicos (FETTER, 1993; FREEZE & CHERRY, 1979).

2.2.2.7 Hidrólise

A hidrólise é definida como a reação da substância com moléculas de água. Apresenta efeito relevante para substâncias orgânicas cloradas, que não são prontamente transformadas pela biodegradação (MONCADA, 2004).

2.2.3 Equação do Transporte de Massa Unidimensional através de Meios Porosos Saturados

Os processos que envolvem o transporte de contaminantes em meios porosos podem ser representados matematicamente através de equações diferenciais desenvolvidas com base na conservação da massa do soluto na solução percolante (FREEZE E CHERRY, 1979).

Na forma matemática, a conservação de massa é representada pela equação da continuidade (SHACKELFORD, 1993):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\nabla q \pm R \pm \lambda m \quad (2.30)$$

em que, m é a massa total de soluto (adsorvida mais fase líquida) por unidade de volume de solo; λ é a constante que descreve reações como decaimento radioativo e/ou biológico e; R é o termo geral para representar outras reações químicas ou biológicas.

A maioria dos modelos de aplicação prática do transporte de massa em meios porosos inclui somente os processos físicos de advecção, difusão molecular e dispersão, e o processo químico de sorção. Porém, no caso do transporte de contaminantes orgânicos é necessária a consideração do fenômeno bioquímico (decaimento biológico).

O fluxo total de massa no transporte unidimensional de um soluto em materiais porosos saturados é determinado como a soma dos fluxos advectivo, difusivo, dispersivo e pela parcela que descreve o decaimento radioativo e, ou biológico, incluindo os efeitos dos processos de retardamento.

O transporte unidimensional de soluto através de solo homogêneo, saturado, em regime permanente de fluxo é descrito pela equação 2.30 (SCHWARTZ E ZHANG, 2003):

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} - R_d \lambda C \quad (2.30)$$

Existem inúmeras soluções analíticas para as formas mais simples da equação do transporte (Equação 2.30). No entanto, na maioria das situações de campo, em que as velocidades não são uniformes e as dispersividades variam no espaço, análises bi ou tridimensionais são necessárias. Para essas condições, utilizam-se métodos numéricos para se obter a solução (FREEZE & CHERRY, 1979).

A solução da Equação 2.30 depende das condições iniciais e de contorno (FETTER, 1993). Para o problema da Figura 2.8 e as condições descritas abaixo, a solução foi apresentada por Van Genuchten e Alves em 1982 conforme equação 2.32.

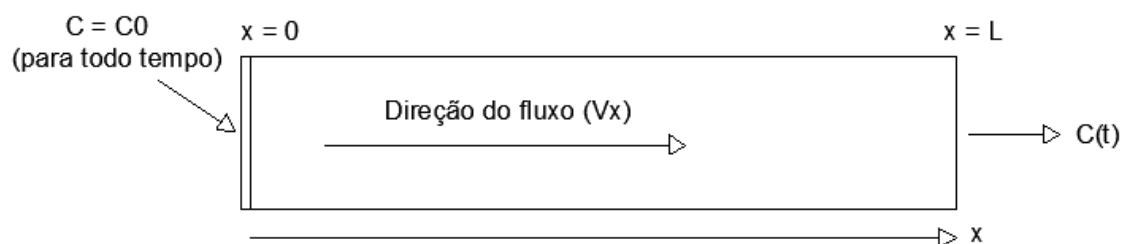


Figura 2.8 – Um problema unidimensional de transporte de massa com uma fonte contínua e concentração constante.

Condição inicial e condições de contorno do ensaio:

$$C = 0 \quad \text{para } 0 < x < \infty \text{ e } t = 0$$

$$C = C_0 \quad \text{para } x = 0 \quad (2.31)$$

$$\frac{\lambda C}{\lambda x} = 0 \quad \text{para } x = \infty$$

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 0,5 \left[\exp\left(\frac{x}{2D_h}(v_x - U)\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x - U.t/R_d}{2\sqrt{D_h.t/R_d}}\right) + \exp\left(\frac{x}{2D_h}(v_x + U)\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + U.t/R_d}{2\sqrt{D_h.t/R_d}}\right) \right] \quad (2.32)$$

em que,

$$U = \sqrt{V_x^2 + 4\lambda D_h}$$

x – comprimento da coluna [L];

R_d – fator de retardamento;

V_x – velocidade média [$L T^{-1}$];

t – tempo [T];

D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 T^{-1}$];

λ - constante que descreve o decaimento biológico e/ou radioativo [T^{-1}];

erfc – representa a função erro elementar (Tabelada em SCHWARTZ E ZHANG, 2003).

Schneider et al. (2002) em um experimento de liberação controlada de gasolina e etanol, procedeu a análise dos coeficientes de biodegradação (λ) de cada um dos compostos do grupo BTEX e etanol usando diferentes métodos como, por exemplo, o modelo de transporte e transformação BIOSCREEN (software de domínio público) que se baseia na equação de transporte de massa em meios porosos (Equação 2.30). Observou em seus resultados que este método foi o melhor que se ajustou às condições do seu experimento.

2.3 Atenuação Natural

Atenuação natural é a denominação dada para a técnica de descontaminação do ambiente por fatores ambientais naturais existentes devido aos processos físicos, químicos e biológicos. Os mecanismos para a atenuação de hidrocarbonetos de petróleo envolvem a difusão, dispersão, volatilização, sorção, reações químicas e o de biodegradação por microrganismos do solo e da água (WIEDEMEIER, 1996; JACQUES *et al.*, 2007). Essa técnica de remediação por depender, exclusivamente, dos processos naturais, pode vir a

ser muito lenta. Mesmo assim, este mecanismo de remediação é capaz de diminuir a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume e, ou a concentração do contaminante.

Tanto a volatilização quanto a biodegradação tendem a remover, seletivamente, os hidrocarbonetos mais leves, e esse é um dado importante uma vez que nessa fração incluem-se os hidrocarbonetos monoaromáticos (DUARTE, 2003).

Entre os processos sucintamente discutidos no item 2.2, a maioria é de processos abióticos, que simplesmente transferem o soluto para outra fase ou localização. Diferentemente, a biodegradação reduz a massa de contaminante pela quebra ou degradação dos compostos orgânicos por meio do metabolismo de microrganismos vivos, limita o transporte dos hidrocarbonetos de petróleo e transforma-os em compostos inócuos à saúde (WIEDEMEIER, 1996; CORSEUIL & MARINS, 1998; MAZZUCO, 2004).

A biorremediação se baseia na utilização da atividade biológica capaz de mineralizar ou biotransformar os compostos orgânicos contaminantes. A biotransformação consiste na degradação parcial de compostos em um ou mais compostos que podem ou não ser menos tóxicos que a substância original. Enquanto, a mineralização representa a degradação completa das moléculas orgânicas em substâncias inorgânicas como o dióxido de carbono e compostos residuais (SILVA, 2002).

Entre as técnicas de biorremediação utilizadas na degradação dos BTEX encontra-se a biorremediação intrínseca, também chamada de atenuação natural, a qual ocorre quando os microrganismos do solo trabalham na redução da massa total de contaminação da subsuperfície sem a adição de nutrientes (WIEDEMEIER, 1996; JACQUES *et al.*, 2007). Esta técnica tem sido muito estudada e utilizada como mecanismo estratégico de transformação dos compostos orgânicos tóxicos (por exemplo: benzeno e tolueno) em produtos menos tóxicos ou na sua eliminação do solo e aquíferos. Por se tratarem de compostos de origem natural, espera-se que sejam facilmente degradados pela microbiota nativa do solo e sua completa transformação resulte na formação de substâncias inertes, CO₂ e água, denominados produtos de mineralização (JACQUES *et al.*, 2007; MAZZUCO, 2004; CORSEUIL & MARINS, 1997).

O processo de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo pelos microrganismos biodisponíveis é uma reação de oxirredução, em que os hidrocarbonetos de petróleo são oxidados na presença de receptores de elétrons que podem ser o oxigênio, nitrato, Fe(III) ou sulfato (SILVA, 2002).

Quando os microrganismos requerem oxigênio para o seu metabolismo, a biodegradação é dita aeróbia; do contrário, é anaeróbia. No subsolo é de se esperar que os processos anaeróbios sejam predominantes, pois a água subterrânea está isolada da atmosfera, de maneira que o oxigênio consumido em reações hidroquímicas e bioquímicas não é repostado (FREEZE & CHERRY, 1979). Além da transformação dos contaminantes orgânicos em CO₂ e água pela degradação aeróbia podem-se originar, do processo de metabolização da degradação anaeróbia, subprodutos como acetato, íon ferro (II) e metano (JACQUES *et al.*, 2007; NUNES & CORSEUIL, 2005).

O oxigênio é o aceptor de elétrons preferencial dos microrganismos, devido ao maior ganho de energia nas reações aeróbias. Em reações anaeróbias, os microrganismos utilizam os demais aceptores de elétrons de acordo com o maior rendimento de energia que cada um possa promover, com a disponibilidade dos aceptores e com a cinética da reação microbiana associada aos diferentes aceptores (SILVA, 2002).

A degradação dos contaminantes do solo pelos microrganismos ocorre se existir no solo microrganismos degradadores desses poluentes, se a quantidade de poluente não for tóxica à população microbiana, se o ambiente não for excessivamente ácido ou alcalino, se a umidade for adequada e se houver disponibilidade de nutrientes (MARIANO, 2006). Sendo assim, dependendo da quantidade de microorganismos presentes no solo e do tipo de poluente, a atividade biológica pode ser relevante no retardamento do transporte de poluentes.

2.3.1 Fatores de influência no processo de biodegradação

A facilidade com que ocorre a biodegradação depende do tipo de hidrocarboneto. Apresentam-se mais facilmente degradáveis, os hidrocarbonetos de peso molecular baixo ou moderado (C₁₀ a C₂₄, anel aromático simples). Ao contrário, com o aumento do peso molecular, aumenta a resistência à

biodegradação. A gasolina é composta de hidrocarbonetos leves (SILVA, 2002).

A presença do etanol na gasolina brasileira afeta a disponibilidade de BTEX na pluma de hidrocarbonetos devido ao efeito de cossolvência, retardando o contato entre os microrganismos e o poluente. A presença de metais tóxicos nos aquíferos como Pb, Hg, Cd e Cr também pode inibir a atividade microbiana (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996).

A disponibilidade dos aceptores de elétrons para o processo de respiração natural dos microrganismos é um fator relevante na biodegradação. Tem-se observado a seguinte sequência preferencial: oxigênio > nitrato > Fe (III) > sulfato > gás carbônico. Em geral, a cinética de oxidação dos hidrocarbonetos é muito mais rápida para aceptores com grande potencial de oxidação (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996). A disponibilidade de oxigênio em solos depende não só da taxa de consumo de oxigênio pelos microrganismos, como também do tipo de solo e da presença de substratos que eventualmente levem ao esgotamento do oxigênio (LEAHY E COLWELL, 1990).

A biorremediação pode ser limitada devido às condições ambientais desfavoráveis à sobrevivência da atividade microbiana degradadora no solo. A umidade do solo, por exemplo, é considerado o fator mais crítico na biodegradação. Alta atividade somente ocorrerá se houver disponibilidade adequada de água aos microrganismos, já que o teor de umidade no solo se relaciona inversamente com a disponibilidade de oxigênio e, conseqüentemente, com a atividade de microrganismos aeróbios. A biodegradação ocorre numa faixa de temperatura entre 25° e 35° C e valores acima ou abaixo destes são prejudiciais ao processo.

O pH do solo afeta diretamente a atividade dos microrganismos pelos efeitos dos íons H⁺ na permeabilidade celular e na atividade enzimática. O pH da água subterrânea favorável à atividade é um valor próximo do neutro (7,0), porém existem microrganismos ativos na faixa de 5,0 a 9,0. Indiretamente, a disponibilidade de macro (N, P, K) e micronutrientes (Fe, Ni, Co e Zn, entre outros), a solubilidade do alumínio e outros metais pesados, podem também ser tóxicos aos microrganismos (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996; JACQUES *et al.*, 2007).

Segundo Dibble & Bartha (1979), a biodegradação aeróbia de contaminantes orgânicos em solos é ótima quando a capacidade de retenção de água varia entre 50 e 70%. Quando este valor encontra-se abaixo de 50% ocorre atividade inadequada; e se a capacidade de retenção for acima de 70%, a inibição está diretamente relacionada com a aeração do solo.

No caso da degradação de BTEX pode ocorrer toxicidade de um composto (benzeno, por exemplo) a determinado grupo de microrganismos (os que degradam tolueno, por exemplo), de forma que a presença, em conjunto, do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos tem influência sobre a cinética de consumo de cada composto individualmente (SILVA, 2008).

A biodegradação deve ser um processo mais rápido do que a velocidade de migração da pluma. Esta é uma condição fundamental para assegurar que uma pluma de hidrocarbonetos diminua mais do que expanda, evitando, assim, a contaminação de uma fonte potencial de captação de água subterrânea (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996).

2.3.2 Monitoramento e confirmação da eliminação de hidrocarbonetos

A atenuação natural monitorada (ANM) deve ser avaliada como uma estratégia adequada, dentro de seus limites de aplicação, para recuperação de áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo (NUNES & CORSEUIL, 2005). Embora seja o método mais econômico e mais utilizado é muito limitada pelas dificuldades no transporte de nutrientes ou aceptores de elétrons e no controle das condições de aclimatação e degradação dos contaminantes (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996).

Considerando os fatores limitantes da atenuação, para que os processos de biorremediação intrínseca, ou atenuação natural, possam ser aplicados de forma eficiente em uma área contaminada, existe a necessidade prévia da caracterização geoquímica do solo e da validação dos métodos com demonstração da mineralização dos contaminantes em laboratório.

A caracterização do solo pode ser feita por meio de análises físico-químicas (pH, temperatura, composição química, umidade, disponibilidade de nutrientes e receptores de elétrons); quantidade e biodisponibilidade dos contaminantes; propriedades geotécnicas; e informações biológicas (biomassa e atividades

enzimáticas) capazes de fornecer dados sobre a presença de microrganismos no solo.

Malamud *et al.* (2005) apresentaram os resultados do monitoramento de um experimento em escala real de um vazamento controlado de gasolina para avaliar a atenuação natural dos BTEX e examinar os efeitos provocados pelo etanol no processo de biodegradação, por meio do balanço de massa. Foram analisados os principais parâmetros indicadores dos processos de transporte e transformação: concentração dos contaminantes (BTEX e etanol); receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, sulfato, nitrato); subprodutos metabólicos (ferro II, metano, acetato, sulfeto); parâmetros hidrogeoquímicos (pH, potencial redox, condutividade, acidez e alcalinidade). Os resultados obtidos mostraram que os contaminantes do grupo BTEX apresentaram decréscimo de massa significativo somente após o desaparecimento do etanol, sendo este o primeiro composto a ser biodegradado, o que confirma a degradação preferencial do etanol em relação a estes compostos. Assim sendo, o estudo mostra que ocorre a rápida degradação dos compostos BTEX mesmo com a influência negativa do etanol e que a tecnologia de atenuação natural monitorada é uma alternativa viável e econômica para a recuperação de aquíferos impactados por derramamentos de baixo risco de combustíveis. Além disso, a avaliação da atenuação natural por meio do balanço de massa é eficiente, pois possibilita a determinação da biodegradação sem que seja necessário determinar os parâmetros de fluxo advectivo e dispersivo.

Österreicher-Cunha *et al.* (2007, 2009) mostram que, de acordo com os parâmetros microbianos monitorados, o rápido decaimento das concentrações dos compostos aromáticos pode ser atribuído ao aumento da atividade degradadora e da biomassa de microrganismos no solo que degradaram o etanol.

Na investigação da biodegradabilidade do óleo diesel e da gasolina pelos vários microrganismos do meio ambiente, Marchal *et al.* (2003) obtiveram uma considerável degradação intrínseca da gasolina (96%) e menor do óleo diesel (60 e 73%), o que é esperado, uma vez que o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos mais pesados e recalcitrantes do que os da a gasolina. Além disso, no trabalho de Marchal *et al.* (2003), a população microbiana de solos poluídos mostrou, em geral, uma capacidade de degradação um pouco maior

do que aquela do solo não poluído. Pode-se verificar, desse modo, que o aumento da atividade degradadora microbiótica ocorreu, possivelmente, devido à utilização do BTEX como fonte de carbono e energia.

Uma vez que a composição da fase sólida do solo determina sua capacidade de sorção, é esperado que solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica e composições mineralógicas apresentem diferentes capacidades de sorção e de biodisponibilidade dos hidrocarbonetos aos microrganismos degradadores do solo (JACQUES *et al.*, 2007).

De acordo com Margesin *et al.* (2000), embora a quantificação da atividade biológica em laboratório seja, frequentemente, utilizada para interpretar a intensidade da biodegradação no solo, esta indica apenas a estimulação do processo de biodegradação, mas não representa necessariamente uma medição da atual biodegradação, pois só uma parte da população de microrganismos do solo podem ser isolados e cultivados em laboratório.

2.4 Experimentos em grande escala

Vicente *et al.* (2009) apresenta um levantamento dos experimentos realizados em grande escala a nível nacional (Fazenda Ressacada, Santa Catarina) e internacional (Borden, Ontário, Canadá; Cape Cod, Massachussetts, Estados Unidos) para a avaliação da contaminação de solo e água subterrânea por derivados de petróleo. Porém, estes estudos têm sido realizados em solos arenosos, os quais apresentam características diferentes dos solos residuais.

Uma avaliação da atenuação natural dos BTEX e etanol foi realizada por Malamud *et al.* (2005), em uma área na Fazenda Experimental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis, contaminada com 100 litros gasolina comercial desde 1998.

Em vista da escassez de trabalhos relacionados aos efeitos causados pela velocidade da água subterrânea, Mohammed e Allayla (2000) desenvolveram um estudo, em escala piloto, para avaliar esse efeito e a biodegradação dos compostos BTEX em solos arenosos saturados. Construíram um tanque de areia de grandes dimensões instrumentado e, com base no monitoramento concluíram que a taxa de biodegradação dos compostos BTEX é fortemente dependente da velocidade do fluxo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, descrevem-se os materiais utilizados e as metodologias adotadas na realização do experimento.

3.1 Local do Experimento

O experimento foi montado no Campo Experimental de Geotecnia, no campus da Universidade Federal de Viçosa, conforme ilustrado nas Figuras 3.1 e 3.2.



Fonte: Google Earth (2008)

Figura 3.1 - Localização do Campo Experimental.



Figura 3.2 – Campo Experimental.

3.2 Materiais

3.2.1 Solo

O corpo de prova usado no experimento é constituído de um solo residual originado de rocha gnáissica, presente no horizonte pedológico C, tendo sido classificado, segundo o Sistema Unificado de Classificação (USC), como uma argila inorgânica muito plástica (CH).

As amostras foram coletadas do solo próximo ao bloco para a realização dos ensaios de caracterização geotécnica, mineralogia da fração argila, análises químicas e físico-químicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e curva de retenção de água.

3.2.1.1 Caracterização geotécnica

Os ensaios de caracterização geotécnica foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil do DEC-UFV, de acordo com as normas técnicas da ABNT relacionadas na Tabela 3.1. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam-se, respectivamente, os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica e índices físicos e na Figura 3.3 encontra-se a curva granulométrica.

Tabela 3.1 - Normas técnicas utilizadas nos ensaios de caracterização do solo

Ensaio	Normas ABNT
Granulometria	NBR-7181/84
Limites de consistência	NRB-6459/84 e NRB-7180/84
Peso específico dos sólidos	NRB-6508/84

Tabela 3.2 - Caracterização geotécnica do solo - granulometria e limites

Granulometria				Limites de Atterberg		
(%)				(%)		
Argila	Silte	Areia	Pedreg.	LL	LP	IP
58	14	28	0	66	32	34

LL-limite de liquidez; LP-limite de plasticidade; IP-índice de plasticidade

Tabela 3.3 – Caracterização geotécnica do solo (índices físicos)

Índices físicos								
γ_s	γ_n	γ_d	n	e	Atividade	S	w	k_{sat}
(kN m ⁻³)						(%)	(m/s)	
27,77	15,97	12,87	0,54	1,16	0,59	58,42	24,49	3,78E-06

γ_s - peso específico dos sólidos; γ_d - peso específico do solo seco; γ_n - peso específico natural do solo; w - teor de umidade; e - índice de vazios; S - grau de saturação; n - porosidade total e k_{sat} - condutividade hidráulica saturada.

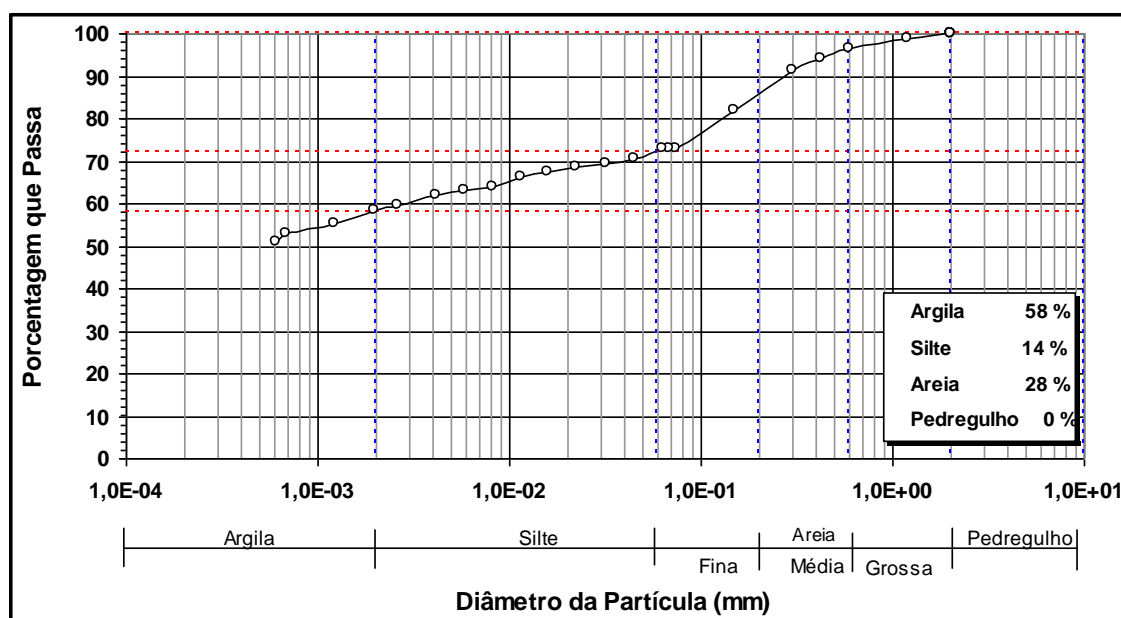


Figura 3.3 - Curva granulométrica do solo.

A curva característica de sucção, ou curva de retenção de água no solo, é a relação entre o teor de umidade volumétrico ou gravimétrico, ou o grau de saturação, e o valor da sucção à qual o solo está submetido. Sua forma está diretamente relacionada com a textura, composição mineralógica e estrutura do solo.

Na Tabela 3.4 e na Figura 3.4 apresentam-se, respectivamente, os valores dos parâmetros da curva de sucção e a curva de sucção.

Tabela 3.4 – Valores dos parâmetros de ajuste da curva de retenção de água pelo modelo de Van Genuchten (1980)

Parâmetros				
Φ_s	Φ_r	α_v	n	m
(cm ³ cm ⁻³)		(cm ⁻¹)		
0,56	1,00E-02	3,73E-06	0,25	7,73

n e m – parâmetros de ajuste; Φ_s – teor de umidade volumétrico de saturação; Φ_r - teor de umidade volumétrico residual; α_v – parâmetro de ajuste da curva.

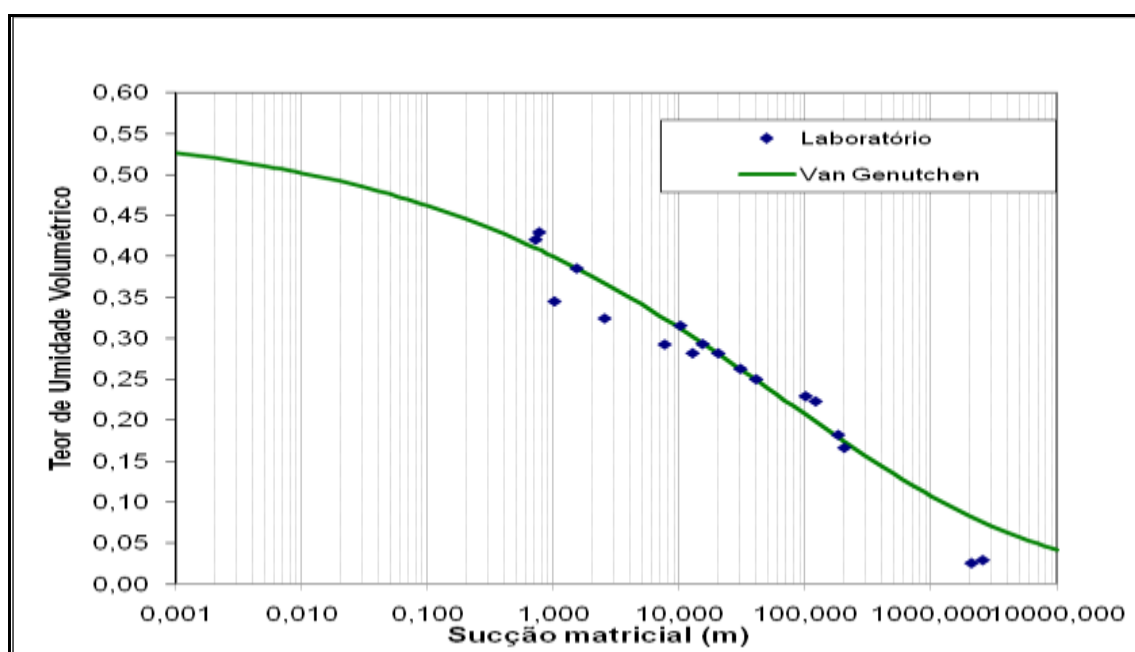


Figura 3.4 - Curva de retenção de água no solo.

Para determinar a condutividade hidráulica saturada (k_{fs}) no campo, o potencial matricial de fluxo (φ_{Gm}) e a constante α utilizou-se um permeômetro de Guelf (Modelo 2800KI). A partir desses resultados foi possível avaliar a função da condutividade hidráulica não saturada $k(\theta)$ por meio do ajuste de uma função exponencial proposta por Gardner (1958) aos valores experimentais (Figura 3.5). Os valores de k_{fs} e φ_{Gm} encontram-se na Tabela 3.5.

O valor médio de k_{fs} obtido utilizando o permeômetro de Guelf (Tabela 3.5) é menor do que o da condutividade hidráulica saturada obtida em laboratório (k_{sat}), mostrada na Tabela 3.3, em uma ordem de grandeza.

Tabela 3.5 – Valores de k_{fs} e φ_{Gm}

Parâmetros	k_{fs} (m s ⁻¹)	φ_{Gm} (m ² s ⁻¹)
Furo 01	2,04E-06	1,80E-07
Furo 02	1,62E-07	5,50E-09
Furo 03	4,83E-07	1,69E-08
Média	8,95E-07	6,75E-08

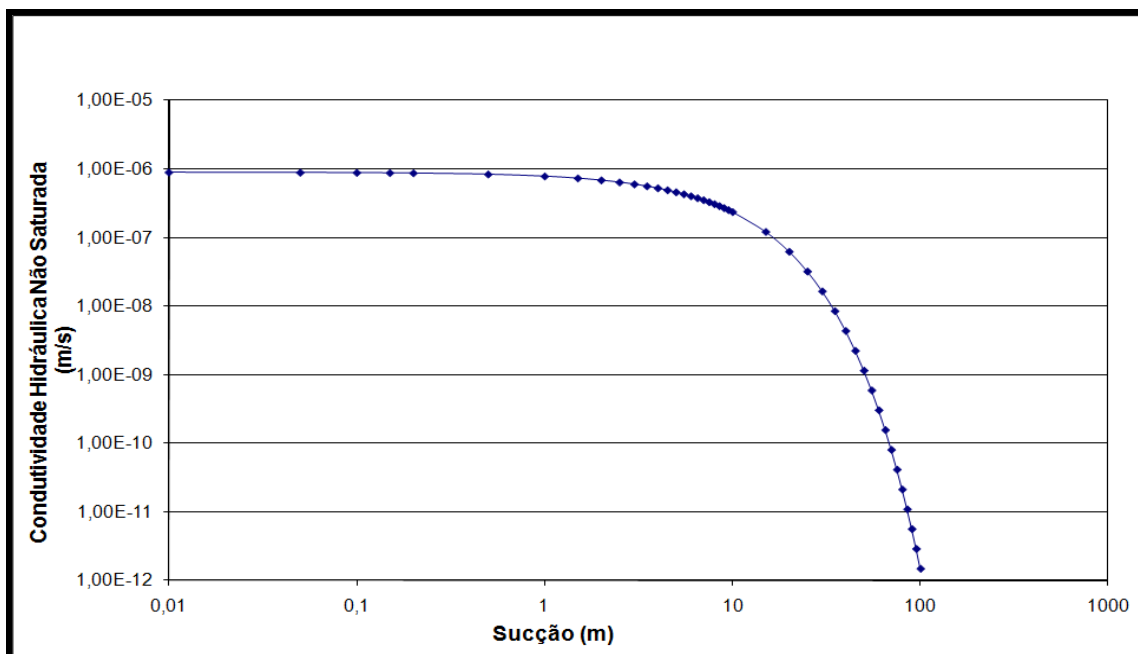


Figura 3.5 - Curva da função de condutividade hidráulica não saturada.

3.2.1.2 Análise mineralógica da fração argila

Neste ensaio, realizado no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da UFV, utilizou-se um difratômetro de raios-X Rigaku D-Max, com monocromador de grafite curvo para obtenção da radiação Co-K e tubo de cobalto, operando com potência de 45KV e corrente de 30 mA.

No difratograma da fração argila natural (Figura 3.6) observa-se a presença de vários picos que permitem identificar os minerais caulinita (Ct), gibbsita (Gb) e goethita (Gt). A ocorrência desses minerais é típica de ambientes que sofreram intenso intemperismo químico. No caso dessa fração, visualiza-se também a hematita (Hm), mineral que tem um alto poder pigmentante e mesmo em baixas concentrações consegue imprimir sua cor característica vermelha nos

solos (FONTES, 2006). Assim, apesar do pico característico da hematita não ser identificado na amostra de argila natural, sua presença pode ser inferida pela cor.

Na Figura 3.7 apresenta-se o difratograma da fração argila após sofrer desferrificação, ou seja, a remoção dos óxidos de Fe para melhorar a identificação dos argilominerais e, ou óxidos de Al, porventura presentes na amostra do solo. Observa-se, assim, a evidência dos picos de caulinita e gibbsita.

A avaliação conjunta dos difratogramas (Figuras 3.6 e 3.7) permite definir a fração argila do solo como sendo constituída por caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) e muito pequena quantidade de goethita (Gt).

Os constituintes do solo que se comportam como adsorventes são os minerais de argila, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e as substâncias orgânicas (húmicas), que são colóides negativos, isto é, têm carga superficial negativa capaz de fixar e trocar cátions (NASCENTES, 2006).

Os compostos orgânicos benzeno e tolueno têm a capacidade de serem adsorvidos na superfície dos minerais e na matéria orgânica do solo, contudo são altamente voláteis (JORGE *et al.*, 2008).

Assim, considerando a composição mineralógica da fração argila (maior percentual no solo) e o baixo teor de matéria orgânica, pode haver pequena capacidade de retenção de benzeno e tolueno no solo ou, pelo menos, de retardamento de sua migração.

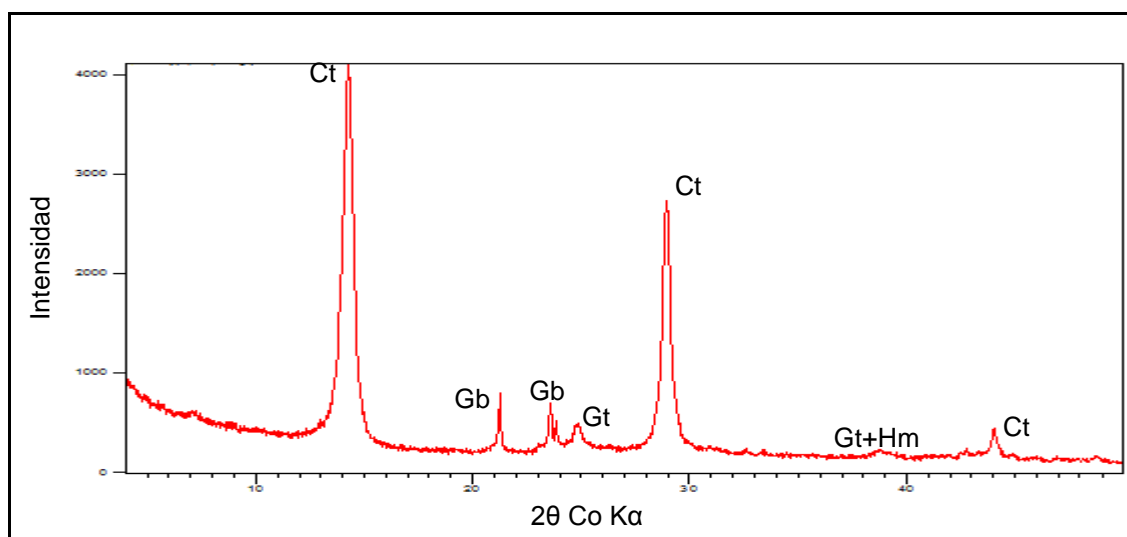


Figura 3.6 – Difratograma da fração argila natural.

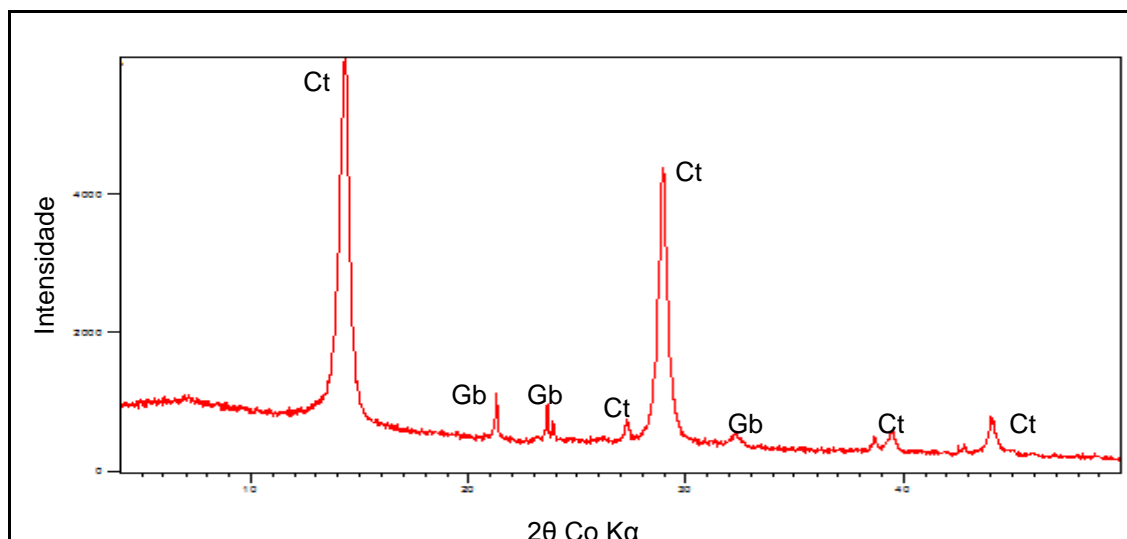


Figura 3.7 – Difratoograma da fração argila desferrificada.

3.2.1.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microfotografias e análises em EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia (Microlab) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. Essas imagens possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual se está habitualmente acostumado.

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial ao estudo de caracterização microscópica de materiais. O uso conjunto do EDS com o MEV pode ser de grande importância na caracterização de minerais. Enquanto o MEV proporciona imagens nítidas, o EDS possibilita a imediata identificação dos minerais (DEGEO, 2009).

Na Figura 3.8 apresenta-se a microfotografia de uma amostra deformada para verificação dos elementos químicos presentes no solo do bloco. Nos pontos marcados e numerados de 1 a 5 apresentam-se os diagramas da composição química (Figura 3.9).

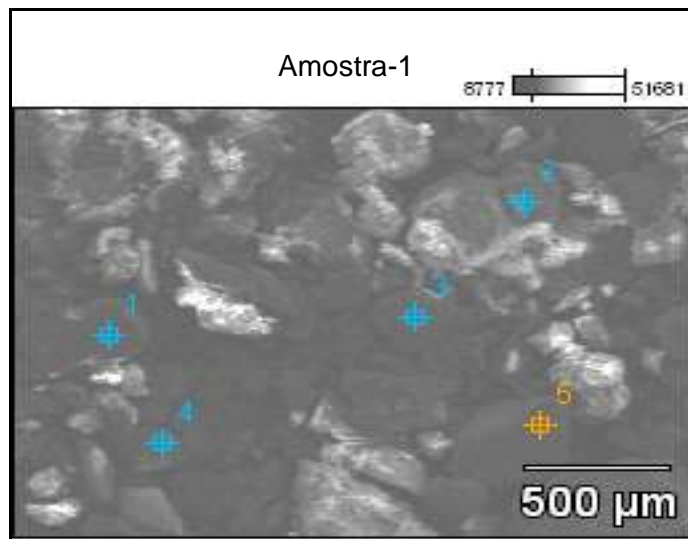
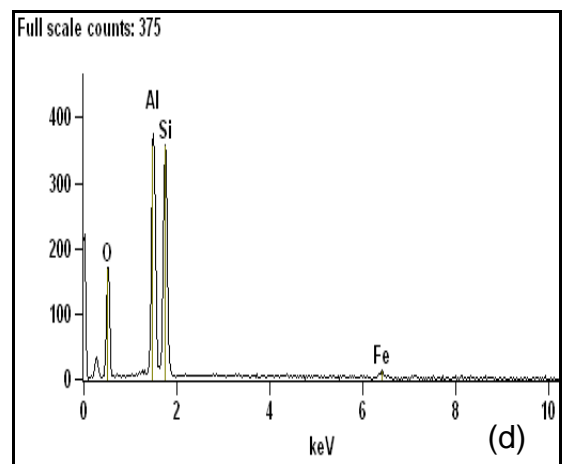
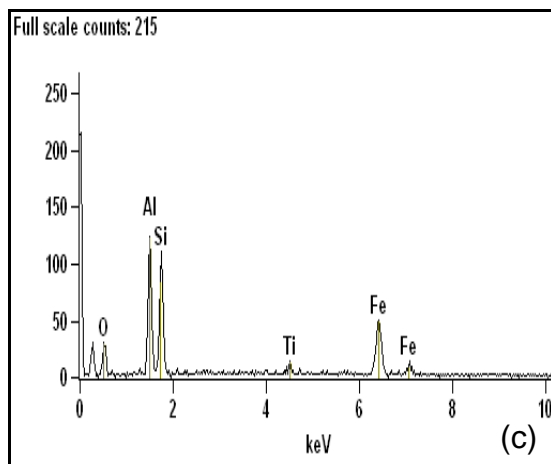
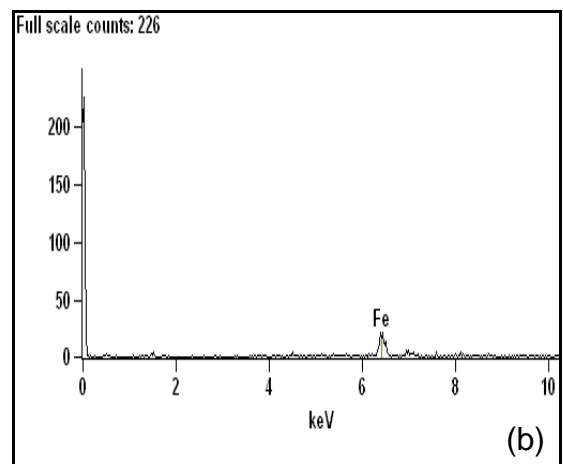
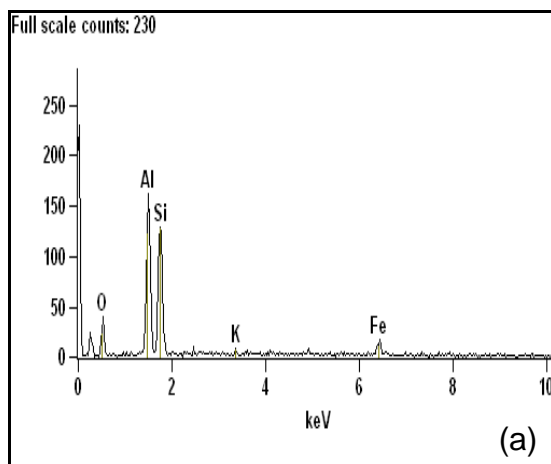


Figura 3.8 – Microfotografia da amostra do solo do bloco.



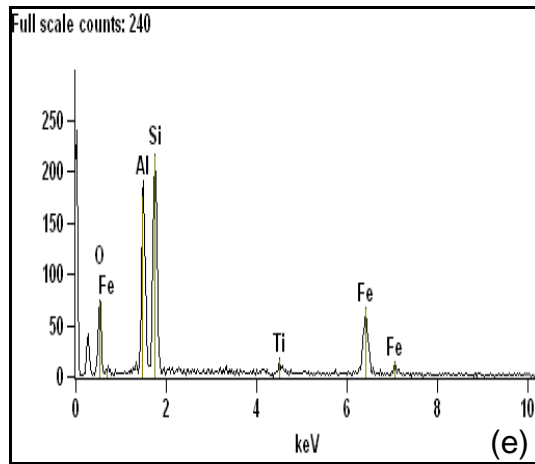


Figura 3.9 – Diagramas indicando os elementos químicos encontrados na microfotografia da amostra – 1. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3; (d) ponto 4; (e) ponto 5.

Tabela 3.6 – Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos pontos marcados na Figura 3.8

	O	Al	Si	K	Ti	Fe
Amostra-1_pt1	38.54	25.06	28.04	0.46		7.89
Amostra-1_pt2						100.00
Amostra-1_pt3	32.14	19.03	18.63		1.70	28.50
Amostra-1_pt4	55.18	20.50	22.11			2.21
Amostra-1_pt5	41.07	16.80	23.24		1.40	17.50

Os resultados apresentados na Tabela 3.6 mostram um maior percentual de oxigênio (O), alumínio (Al), silício (Si) confirmando as análises de mineralogia quanto à constituição do solo por caulinita e gibbsita.

3.2.1.4 Análises químicas e físico-químicas

As análises químicas e físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Solos da UFV. Na Tabela 3.7 encontram-se algumas características químicas e físico-químicas do solo.

Tabela 3.7 - Análises químicas e físico-químicas do solo

P	K	Zn	Fe	Mn	Na	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb	P-rem
mg dm ⁻³											mg L ⁻¹
0,80	37	1,28	22,50	5,00	10,20	0,58	0,32	0,19	0,0	0,06	5,90
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC _(t)	CTC _(T)	V	m	ISNa	MO	pH
cmol _c dm ⁻³								%	dag kg ⁻¹		H ₂ O
0,80	0,12	0,0	0,50	1,05	1,05	1,55	67,7	0,0	4,22	0,64	5,29

pH em água, KCl e CaCl₂ - Relação 1:2,5

P - Na - K - Fé - Zn - Mn - Cu - Cr - Ni - Cd - Pb - Extrator Mehlich 1

CTC (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0

Ca - Mg - Al - Extrator: KCl - 1 mol/L

H + Al - Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0

B - Extrator água quente

S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético

SB = Soma de Bases Trocáveis

CTC_(t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

V = Índice de Saturação de Bases

m = Índice de Saturação de Alumínio

ISNa - Índice de Saturação de Sódio

Mat. Org. (MO) = C.Org x 1,724 - Walkley-Black

P-rem = Fósforo Remanescente

Conforme indicado na Tabela 3.7, o solo natural analisado apresentou as seguintes características:

- pH ácido. A acidez do solo pode estar, de modo geral, associada à presença de Al e Mn em concentrações tóxicas e de baixos teores de cátions de caráter básico, como Ca e Mg (NOVAIS R. F. *et al.*, 2007). A acidez diminui a população de microrganismos que decompõem a matéria orgânica.
- Baixa porcentagem de carbono orgânico. O teor de matéria orgânica é a característica do solo que mais influencia na sorção de hidrocarbonetos (JACQUES *et al.*, 2007).
- A quantidade de contaminantes inorgânicos (zinco, cobre, níquel, ferro, cromo, cádmio, chumbo e manganês) está dentro dos padrões de referência determinados na Lista de Valores Orientadores para Solos e Água Subterrâneas (CETESB, 2009).
- Com base nos teores de cálcio e magnésio, a Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais - CFSEMG (1999) classifica o solo como de baixa fertilidade.
- De acordo com a classificação química da Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais - CFSEMG (1999), para uso agrícola dos solos, verifica-se baixa (0,81 a 2,30 cmol_c dm⁻³) capacidade de troca catiônica efetiva

(CTC_t) no solo em estudo, característica normalmente encontrada em solos mais intemperizados.

3.2.1.5 Análises microbiológicas

Seguindo o procedimento padrão definido pelo Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente do DEC/PUC-Rio, coletaram-se cinco amostras de solo em uma área próxima à do experimento (Figura 3.10), que foram enviadas ao laboratório para a realização das análises microbiológicas segundo a metodologia de medida de hidrólise de Diacetato de Fluoresceína (FDA) de Adam e Duncan (2001) e de Green *et al.* (2006).

Os resultados, resumidos na Tabela 3.8, mostraram baixa atividade, principalmente por se tratar de solo que está coberto por vegetação e possui mais de 50% de argila. Os valores de atividade para as amostras de solo analisadas encontram-se dentro da faixa esperada para solos brasileiros de subsuperfície.

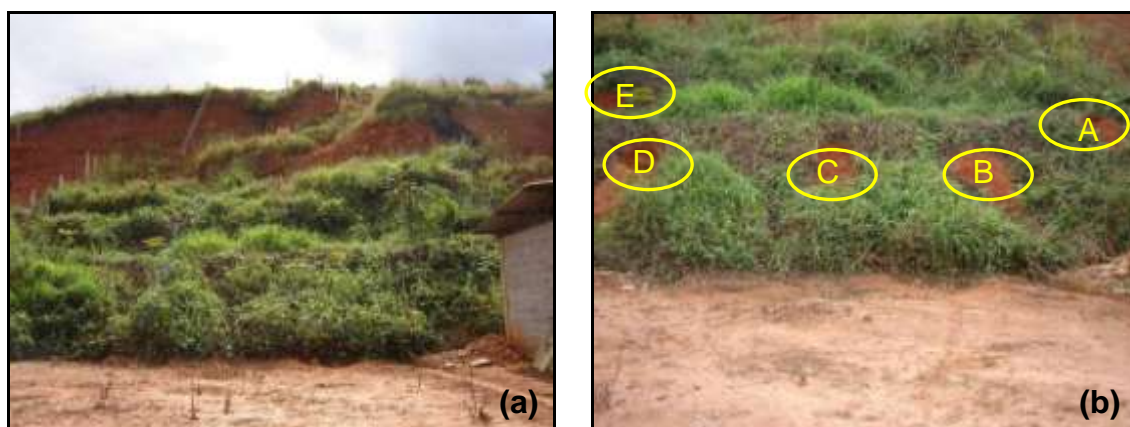


Figura 3.10 – (a) Área para amostragem; (b) Pontos de coleta.

Tabela 3.8 - Atividade degradadora total

Amostra	$\mu\text{g fluoresceína} \times \text{g}^{-1}$ solo $\times \text{min}^{-1}$	Desvio padrão	Profundidade da coleta de solo (cm)
A	0,831	0,162	40
B	0,836	0,515	40
C	0,928	0,299	40
D	0,607	0,000	50
E	0,943	0,093	45

3.2.2 Água

Como a água disponível no campo experimental é tratada com cloro e, por isso, poderia influenciar a microbiota do solo, foram realizados ensaios de caracterização físico-química e microbiológica da água de um poço artesiano, localizado no Aviário do Departamento de Veterinária e Zootecnia da UFV (Figura 3.11) para utilizá-la na solução contaminante. Os resultados da caracterização, realizada nos Departamentos de Solos e de Microbiologia e na Estação de Tratamento de Água (ETA) da UFV, encontram-se na Tabela 3.9.

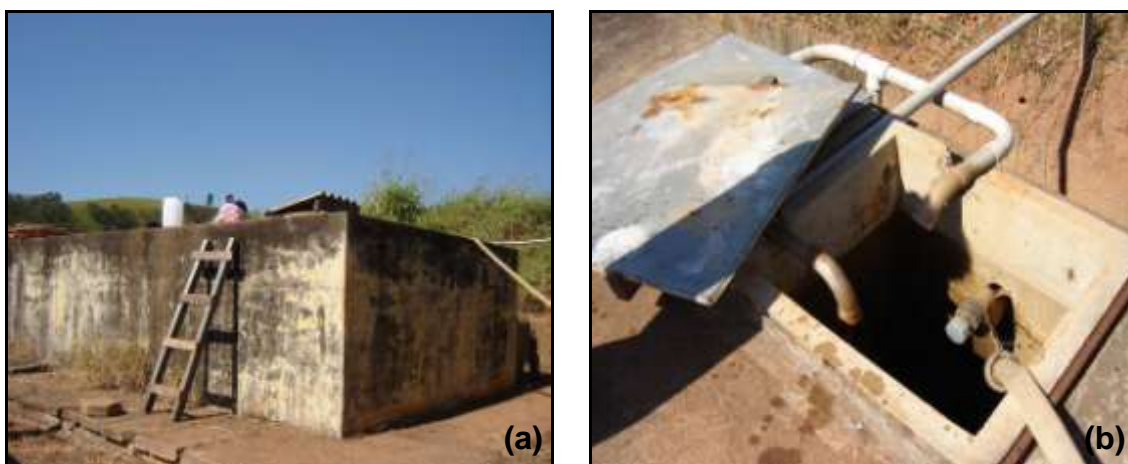


Figura 3.11 – (a) Reservatório de água; (b) Ponto para a coleta da água.

De acordo com a Tabela 3.9 a água do poço artesiano analisada apresentou as seguintes características:

- pH neutro. Valores de pH próximos ao neutro são favoráveis à microbiota.
- Concentração elevada de oxigênio dissolvido (OD). A água do poço foi considerada limpa. De acordo com os critérios da CETESB (2009), águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de OD, enquanto que as águas limpas apresentam concentrações elevadas de OD, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação de $9,2 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C .
- Baixas concentrações de potássio, fósforo e formas de nitrogênio. A presença desses compostos na água pode possibilitar o crescimento da população microbiana presente no solo, uma vez que são nutrientes para os microrganismos (CETESB, 2009).

- Baixas concentrações de substâncias químicas. De acordo com a Resolução nº 420 da CONAMA (2009) esses valores estão abaixo do máximo permitido para águas subterrâneas.

A água foi considerada adequada para a realização do experimento.

Tabela 3.9 – Resultados das análises físico-químicas da água do poço artesiano

Ca	Mg	Al	Zn	Mn	Cu	Ba	Cr	Ag	P	As	Se	K	Cd
(mg L ⁻¹)													
8,93	2,68	ND	ND	ND	0,07	0,06	ND	ND	ND	ND	0,04	3,21	0,07
Pb	Ni	Fe	DBO	DQO	pH	Eh	Temp.	D(CM)		D(C)			
(mg L ⁻¹)						(mV)	(°C)	(ppm CaCO ₃)		(ppm Ca)			
ND	ND	ND	ND	ND	6,94	-10	22,5	ND		ND			
Cond.		D(M)		Turb.	O. D.	Na	Sól. Tot.	Sól. Sed.					
(µS cm ⁻¹)		(ppm Mg)		(UNT)	(mg O ₂ L ⁻¹)	(%)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ h ⁻¹)					
96,0		44,1		0,75	5	1,92	50	ND					
Nitrogênio				Sulfato	Cloreto	Bicarbonatos	TOC						
Amônia	nitrito	nitrito	orgânico										
(mg L ⁻¹)				(mg L ⁻¹)						(ppm)			
ND	0,001	ND	ND	70,4	0,6	31,6	ND						
pH – Indicador ácido-base				Eh – Potencial eletrocinético				Fe – Ferro total					
Temp. – Temperatura				D(CM) – Dureza Cálcio e Magnésio				Turb. - Turbidez					
D(C) – Dureza Cálcio				TOC - Carbono orgânico total				D(M) – Dureza Magnésio					
Cond. – Condutividade				O.D. – Oxigênio dissolvido				Sol. Tot.- Sólidos Totais					
Sol. Sed.- Sólidos sedimentares													

Tabela 3.10 - Análises microbiológicas da água do poço artesiano

Contagem Padrão de Heterotróficos (UFC/ml)	46
Coliformes Totais (NMP em 100 ml)	9
Coliformes a 45°C (E. coli)	menor que 3
Contagem Padrão de Clostrídios Sulfito Redutores	menor que 10 ²

UFC - Unidades formadoras de colônias; NMP - Número mais provável

3.2.3 Solução

Utilizou-se no experimento uma solução aquosa preparada a partir da mistura dos compostos benzeno e tolueno com a água proveniente do poço artesiano.

A concentração de cada composto na solução foi definida em 500 ppm (ou 500 mg L⁻¹), dentro do limite de solubilidade desses compostos (benzeno: 1800 mg.L⁻¹ e tolueno: 500 mg.L⁻¹).

Para alimentar o reservatório de montante eram necessários 45 litros de solução contaminante por dia, valor determinado com base na vazão de saturação do bloco de solo com água. A solução era preparada e adicionada duas vezes ao dia, pela manhã e à tarde, já que o tambor tinha capacidade de armazenar somente 30 litros.

Para cada 30 litros de solução, com concentração de 500 ppm de cada composto, eram necessários 17,10 mL de cada um.

Durante o manuseio desses compostos, utilizaram-se EPI's (máscara, óculos de segurança e luvas).

Descrevem-se, em seguida, os materiais e o procedimento seguido no preparo da solução.

Materiais

- Proveta de vidro (1 L);
- Becker de vidro (250 mL);
- Proveta de vidro (50 mL);
- Bastão de vidro;
- Benzeno e Tolueno PA (Vetec).

Procedimento:

- Preencher a proveta de vidro (1 L) com 950 mL de água do poço artesiano;
- Verter em cada becker de vidro (250 mL) o volume de, aproximadamente, 20 mL de cada composto;
- Em seguida verter o volume de 17,10 mL presente em cada becker, em proveta de vidro (50 mL);

- Verter na proveta de vidro com 950 mL de água os compostos das provetas de 50 mL;
- Completar com água o volume de 1 L da proveta;
- Com o auxílio de um bastão de vidro realizar a mistura durante 1 minuto;
- Finalmente verter a mistura no frasco de Mariotte, previamente alimentado com 29 litros de água.

Nas Figuras 3.12 e de 3.13 a 3.15 apresentam-se, respectivamente, os materiais utilizados e a sequência de preparo da solução contaminante.



Figura 3.12 – (a) Materiais utilizados; (b) Compostos utilizados.



Figura 3.13 – Proveta de vidro preenchida com 950 mL de água.



Figura 3.14 – (a) Vertendo o composto em becker de vidro; (b) Vertendo 17,10 mL do composto do becker em proveta de vidro graduada; (c) Vertendo os 17,10 mL de cada composto na proveta com 950 mL de água; (d) Completando com água o volume de 1 L da proveta.



Figura 3.15 – Mistura realizada com bastão de vidro.

3.3 Métodos

3.3.1 Processos construtivos e de instrumentação do lisímetro

No início de 2007, em uma área de aproximadamente 30 m² localizada no campo experimental, construiu-se uma cobertura (Figura 3.16) onde foi escavado um bloco de solo indeformado para ser utilizado em pesquisas relacionadas ao transporte de contaminantes *in situ*, em especial, a avaliação da mobilidade e degradação dos compostos orgânicos benzeno e tolueno, presentes na gasolina, nesse tipo de solo.



Figura 3.16– Área coberta para escavação do lisímetro.

A construção e instrumentação consistiram, basicamente, na escavação do bloco e dos reservatórios a montante e a jusante; a impermeabilização das laterais e do fundo do bloco; a confecção e instalação dos tubos de monitoramento no bloco e do frasco de Mariotte para acondicionamento da solução contaminante.

Estabeleceram-se as seguintes dimensões para o lisímetro: 1,5 m de comprimento; 0,60 m de altura e 1 m de largura. Para os reservatórios definiram-se comprimento de 1 m, largura de 0,35 m e 0,60 m de altura.

Definidos os processos construtivo e de instrumentação do lisímetro elaborou-se o projeto executivo do ensaio, por meio da ferramenta de desenho AUTOCAD (Autodesk).

Apresentam-se nas Figuras 3.17, 3.18 e 3.19, respectivamente, o projeto em planta; um corte longitudinal e um corte transversal.

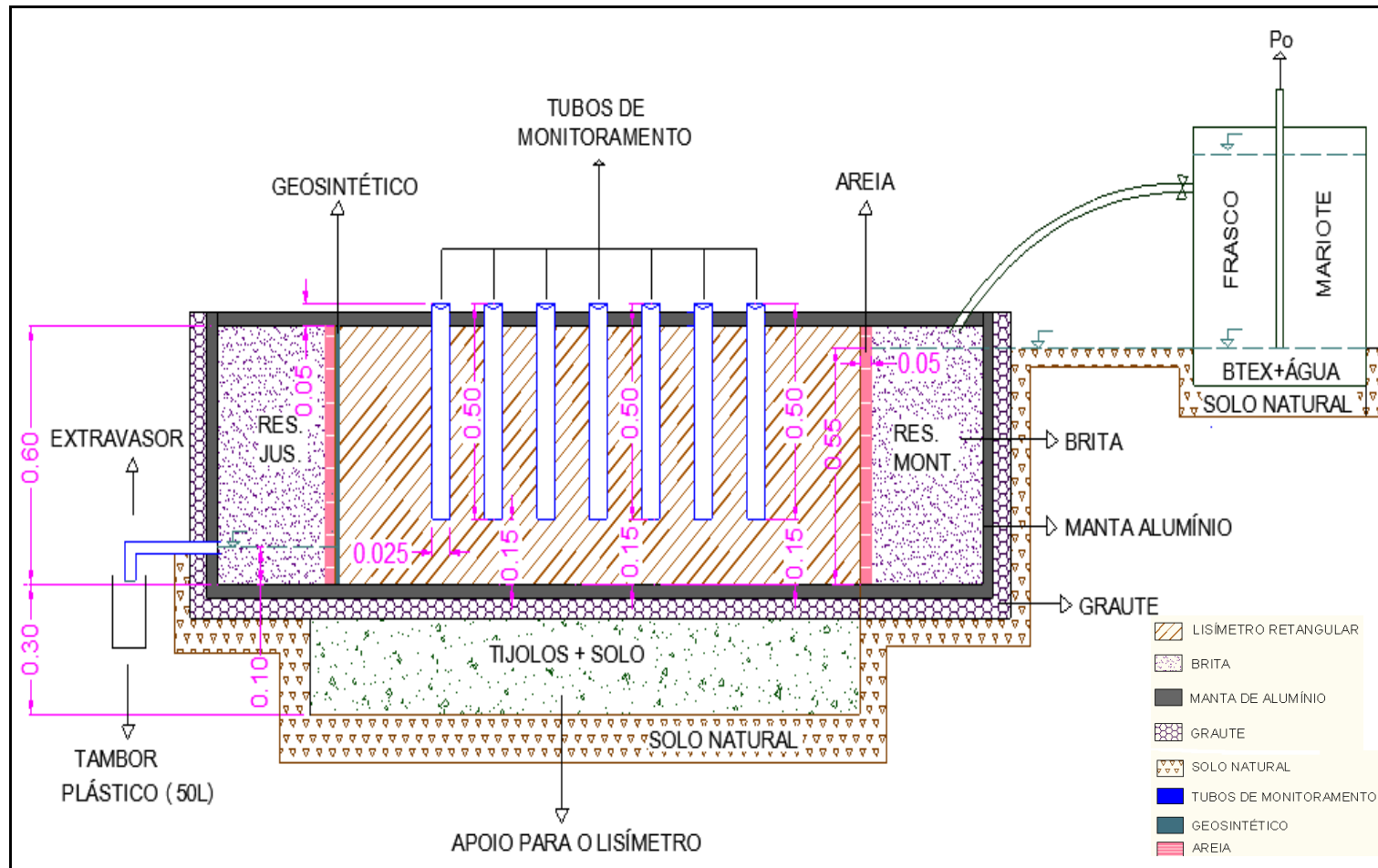


Figura 3.18 – Corte longitudinal (AA) mostrando a disposição dos tubos, os reservatórios e o frasco de Mariote.

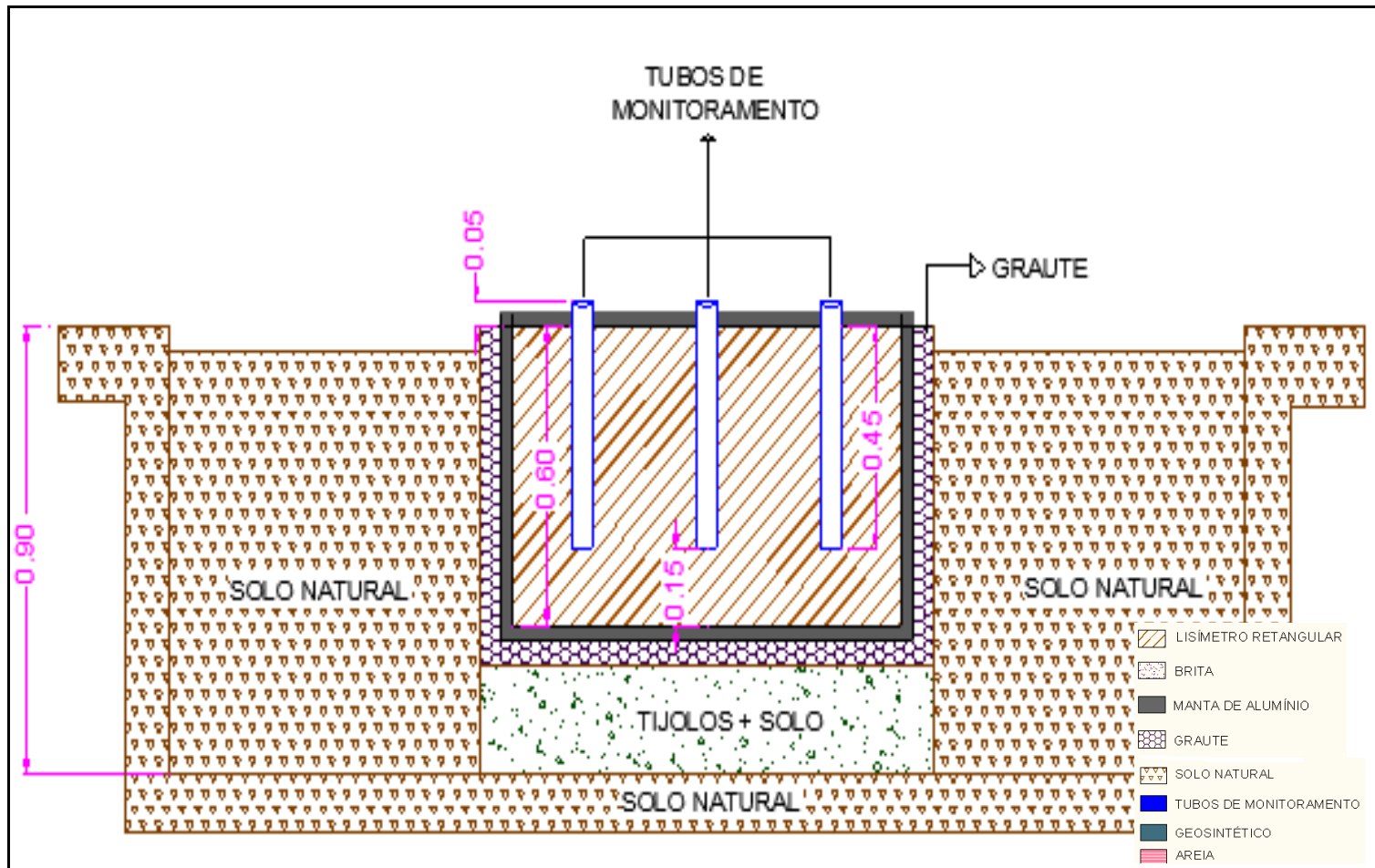


Figura 3.19 – Corte transversal BB.

Em seguida descreve-se, detalhadamente, a metodologia adotada para a construção e instrumentação do lisímetro no campo.

3.3.1.1 Escavação inicial

Em 2007 deu-se início ao processo de escavação do bloco de solo residual com 1,0 m de largura, 0,6 m de altura e 2,0 m de comprimento. Escavaram-se as laterais, na direção longitudinal e parte da base, a qual foi preenchida com areia e escorada com tábuas que serviram como apoio para o bloco. Em seguida, o bloco foi envolvido com parafina para que mantivesse sua umidade natural (Figura 3.20).

Devido a problemas de ordens diversas foi somente a partir de abril de 2009 que se deu continuidade ao trabalho. Iniciou-se essa nova etapa com a escavação do restante da base e, posteriormente, das laterais transversais onde foram construídos os reservatórios de montante e de jusante.



Figura 3.20 – Bloco de solo envolvido com parafina e escavações iniciais das laterais e base.

3.3.1.2 Materiais

- *Graute e manta de alumínio*

A possibilidade de existência de fluxo preferencial pela base e, ou laterais do lisímetro era um problema a ser considerado neste trabalho.

Assim, fazia-se necessária a utilização de materiais não reagentes com o benzeno e tolueno para a impermeabilização do lisímetro. Com base em uma pesquisa de materiais chegou-se à conclusão que a aplicação direta do produto graute poderia ser a solução, uma vez que se trata de uma mistura de cimento e aditivos em diferentes proporções e que, quando misturado à água, forma uma massa cimentícia pastosa, autoadensável e expansiva. Em contato com a superfície do bloco de solo (laterais e, ou base), o produto se infiltraria em seus poros, dificultando a passagem da água por caminhos preferenciais.

Entretanto, como o graute pode adsorver o benzeno e o tolueno e assim influenciar negativamente os resultados, envolveu-se o bloco de solo com uma manta de alumínio do tipo HomeFoil (Figura 3.21) de 0,28 mm de espessura sob a qual se aplicou o graute.

Imaginou-se que, por ser um material expansivo, o graute aplicado sob a manta de alumínio faria com que esta fosse pressionada contra a superfície do solo, minimizando o fluxo preferencial pelas laterais e pela base no contato solo/manta.

Além das laterais ao longo do comprimento e a base do bloco, o interior dos reservatórios de montante e de jusante foram também envolvidos pela manta de alumínio. Posteriormente, para evitar possível volatilização dos compostos, cobriu-se a superfície superior do bloco e dos reservatórios com a manta.

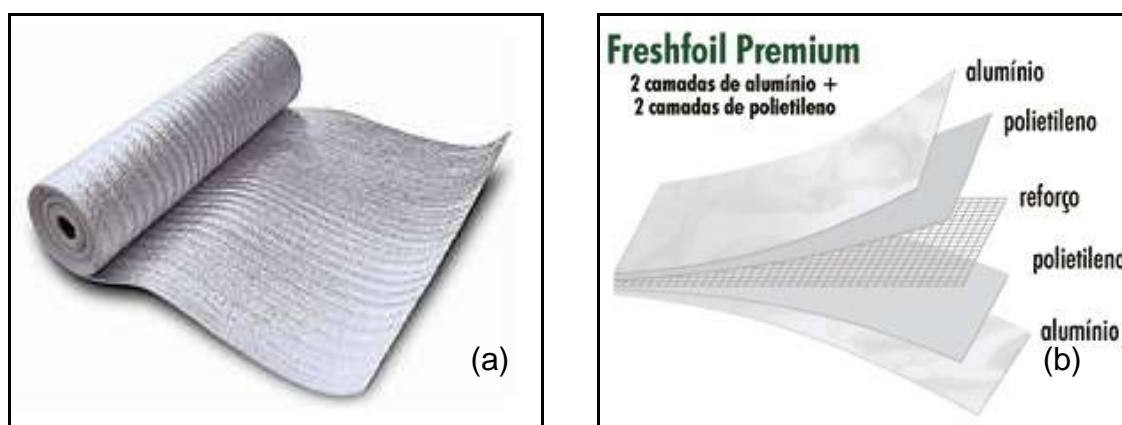


Figura 3.21 – (a) Manta de alumínio; (b) Camadas da manta.

➤ Brita, areia e manta geotêxtil

Depois de construídos, os reservatórios foram preenchidos com brita que serviu para escorar a face do bloco em contato com o reservatório e impedir sua desagregação devido à umidade. A adição de brita contribuiu também para reduzir o volume de solução contaminante necessário para o preenchimento do reservatório à montante. Entre as faces do bloco e a brita, tanto no reservatório de montante quanto no de jusante, utilizou-se uma camada de 5 cm de areia para evitar a colmatação do solo pela brita.

No reservatório à jusante foi necessário usar um filtro para impedir o carreamento do solo. Como a areia não atendia ao critério de filtro para o solo em estudo utilizou-se uma manta geotêxtil (bidim) entre a camada de areia e a face do bloco para impedir ou minimizar o carreamento. O bidim é um geotêxtil não tecido 100% poliéster, que permite livre passagem do fluido e retenção eficiente dos sólidos.

3.3.1.3 Base do bloco: escavação, impermeabilização e escoramento

A escavação, envolvimento com a manta, grauteamento e escoramento da base do lisímetro foram realizados em duas etapas. Para facilitar o processo construtivo e impedir o possível aparecimento de trincas no bloco advindas do manuseio, executou-se o trabalho para o primeiro metro de comprimento do bloco e, posteriormente, para o restante.

Inicialmente, retirou-se o escoramento e a areia que preenchia o trecho já escavado da base com 1,0 m de comprimento. Com o auxílio de materiais cortantes, realizou-se a moldagem da base do bloco, o mais próximo possível de um plano horizontal e inseriu-se a manta de alumínio. Para a colocação do graute montou-se uma fôrma retangular de madeira de 0,10m x 1,10m x 1,0 m (ALC), revestida com filme plástico para que o graute não aderisse à fôrma. Após o envolvimento da base com a manta, colocou-se a fôrma pré-fabricada, que foi nivelada e escorada por tijolos apoiados no solo. Em seguida, preencheu-se a fôrma com graute até o limite máximo (0,10m) entre a base do bloco de solo e da fôrma.

Para executar o restante da base, aguardava-se a secagem do graute da primeira etapa, retirava-se a fôrma, ajustavam-se os tijolos e preenchia-se o espaço vazio entre eles com solo para tornar o apoio mais rígido.

Na Figura 3.22 pode-se visualizar a manta, os tijolos e o graute aplicado na base do lisímetro.

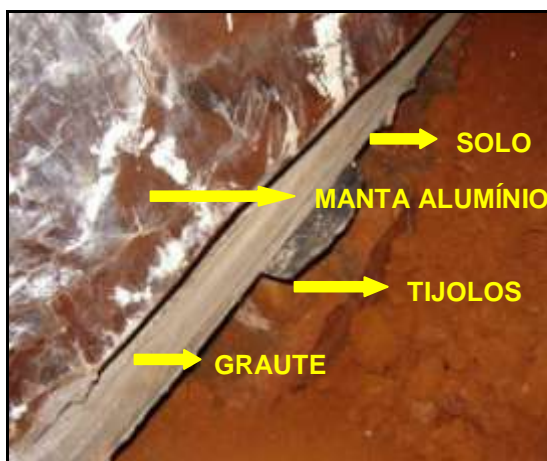


Figura 3.22 – Detalhe da disposição dos materiais na base.

3.3.1.4 Escavação dos reservatórios

Após o escoramento da base do lisímetro escavaram-se os reservatórios de montante (RM) e de jusante (RJ) com 1,0 m de largura; 0,65 m de altura e 0,35 m de comprimento. Para isso foi necessário escavar 0,5 m do bloco, cujo comprimento final ficou em 1,50 m.

Nas Figuras 3.23 e 3.24 apresentam-se, respectivamente, a localização no bloco e uma visão geral dos reservatórios.



Figura 3.23 – Localização dos reservatórios.

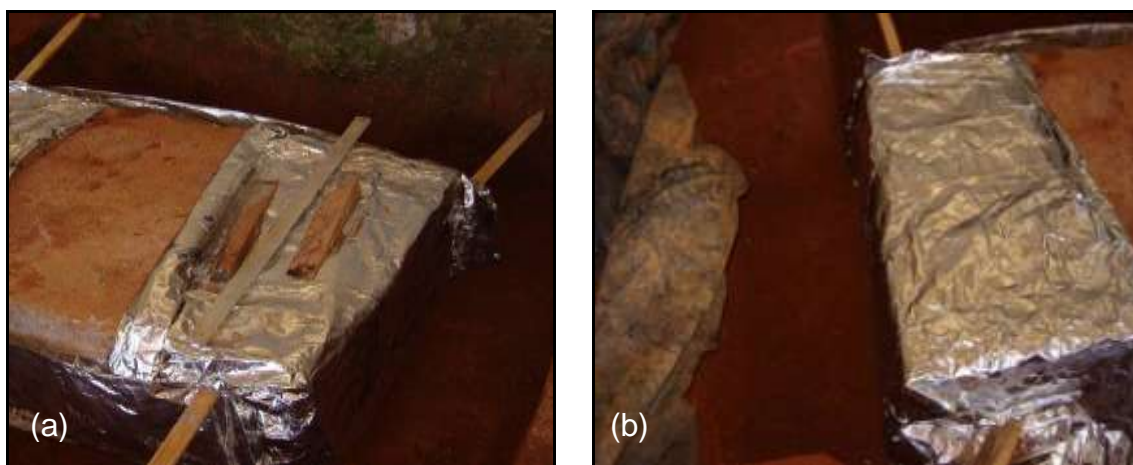


Figura 3.24 – Visão geral: (a) Reservatório de montante; (b) Reservatório de jusante.

3.3.1.5 Confeção dos reservatórios e das paredes de graute nas laterais do bloco

Os reservatórios de montante e jusante e as laterais do lisímetro foram construídos preenchendo-se com graute fôrmas de madeira de 0,10 m de largura e 0,65 m de altura. O grauteamento foi realizado primeiramente nos primeiros 0,3 m de altura; após secagem, utilizou-se um produto (Sikadur) para fazer a ligação entre as duas camadas de graute; em seguida, fez-se o grauteamento dos outros 0,35 m.

Na Figura 3.25 ilustra-se a execução do grauteamento das laterais e reservatórios.

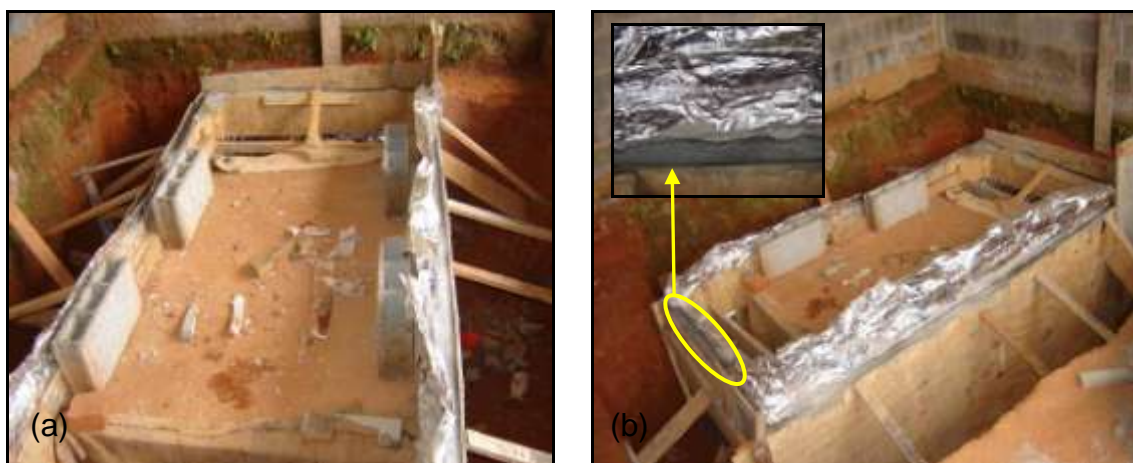


Figura 3.25 – (a) e (b) Grauteamento das laterais do bloco e dos reservatórios.

Após uma semana, prazo suficiente para que o graute secasse, as fôrmas foram retiradas e os reservatórios preenchidos com brita e areia. Para escorar as paredes laterais, nas quais não se utilizou armadura, compactou-se solo em sua volta.

Nas Figuras 3.26 e 3.27 apresentam-se, respectivamente, o lisímetro sem as fôrmas, os reservatórios preenchidos com os materiais granulares e o solo compactado no contorno do lisímetro. Na Figura 3.28 é possível visualizar o extravasor em alumínio, posicionado a 0,10 m acima da base do reservatório de jusante, e o tubo receptor de solução contaminante em alumínio localizado a 0,55 m da base do reservatório de montante. Na Figura 3.29 encontra-se uma visão geral do lisímetro. Na Figura 3.30 apresenta-se a bomba de vácuo utilizada para retirar o efluente do tambor localizado a jusante.



Figura 3.26 – Vista do lisímetro sem as fôrmas.



Figura 3.27 – Reservatórios preenchidos com materiais granulares e solo compactado para escoramento das paredes de graute.



Figura 3.28 – (a) Extravasor no reservatório de jusante; (b) Receptor no reservatório de montante.



Figura 3.29 – Visão geral do lisímetro.



Figura 3.30 – Bomba a vácuo utilizada na retirada de efluente.

3.3.1.6 Tubos de monitoramento

➤ Confeção

Foram construídos onze tubos de monitoramento em alumínio, que não reage com o benzeno e o tolueno. Os tubos foram manufacturados com as seguintes características para minimizar a volatilização dos compostos durante o seu manuseio:

- Dimensões de 0,5 m de comprimento e 1" de diâmetro;
- A tampa, localizada na parte superior do tubo, era rosqueada e presa a um bastão de alumínio com um anel de borracha fixado em sua base, para que através deste sistema fosse possível controlar a entrada da solução contaminante pela base do tubo. Na situação em que a tampa estivesse aberta, a solução penetrava no tubo, caso contrário, a solução ficava impedida de entrar;
- A tampa do tubo possuía um pequeno orifício, o qual tinha uma tampa rosqueada, para a passagem de uma mangueira utilizada para extrair a solução do interior do tubo;
- Os tubos possuíam, em sua base, uma malha de alumínio para impedir a passagem de partículas sólidas.

Nas Figuras de 3.31 a 3.35 encontram-se os detalhes na confecção dos tubos de monitoramento.



Figura 3.31 – Tubo de alumínio de 1”.

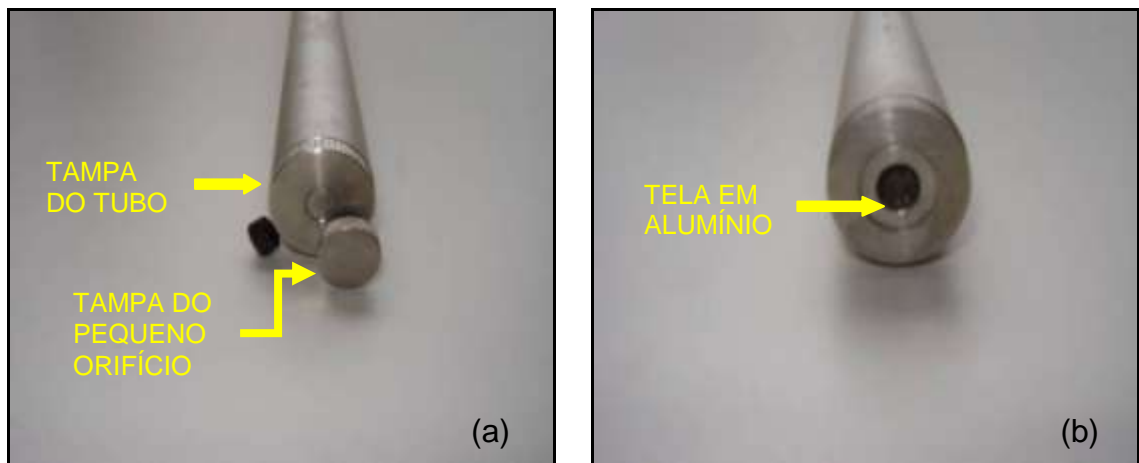


Figura 3.32 – (a) Vista frontal da tampa do tubo; (b) Vista frontal da base do tubo.



Figura 3.33 – Detalhes do tubo de monitoramento.

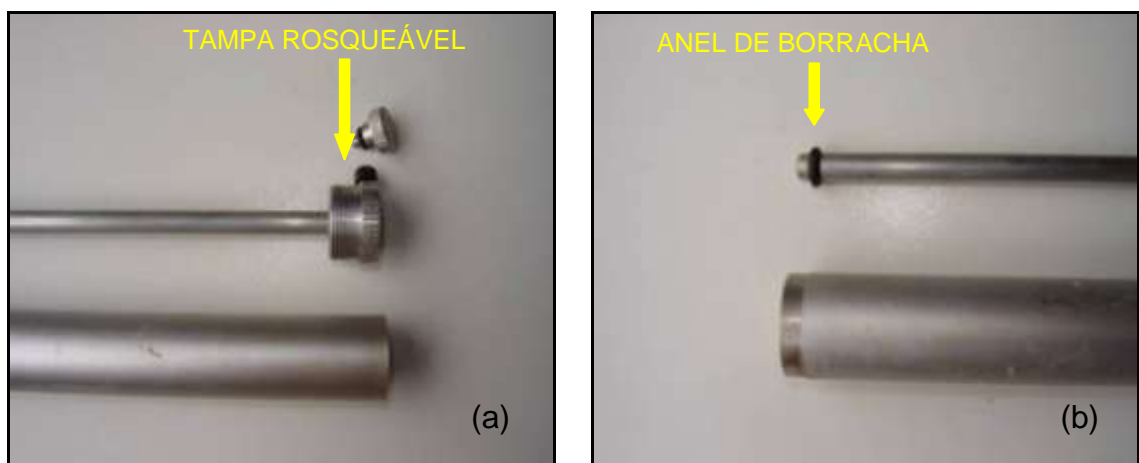


Figura 3.34 – (a) Detalhe da rosca na tampa do tubo; (b) Detalhe do anel de borracha fixado na base do bastão.

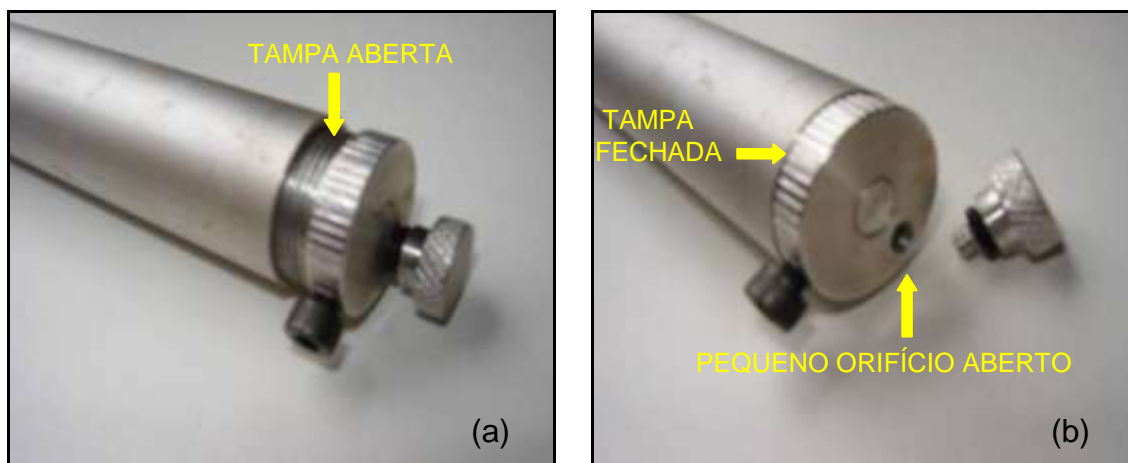


Figura 3.35 – (a) Tampa aberta para entrada do contaminante; (b) Pequeno orifício aberto para passagem da mangueira e retirada do contaminante.

➤ *Instalação*

Os 11 (onze) tubos de monitoramento foram instalados no lisímetro, conforme a disposição apresentada na Figura 3.42. Para executar os furos onde foram instalados os tubos confeccionou-se um trado metálico com 0,7 m de comprimento e broca com 1” de diâmetro (Figura 3.36).



Figura 3.36 – Trado e tubo de monitoramento.

A perfuração dos furos para a instalação dos tubos de monitoramento seguiu o seguinte procedimento, apresentado em detalhes nas Figuras 3.37 a 3.41:

- Marcaram-se as posições dos furos com o auxílio de uma trena;

- Traçaram-se linhas de nylon perpendiculares sobre a superfície do bloco para demarcar e alinhar os pontos a serem perfurados;
- Demarcaram-se os pontos e, com um estilete, abriram-se pequenas “janelas” na manta de alumínio que cobria a superfície do bloco;
- Com o trado posicionado verticalmente perfurou-se cada um dos onze furos. A cada 0,10m de solo perfurado, retirava-se o trado do furo para a remoção do solo aderido à broca. Repetiu-se o processo até que a base do furo ficasse a 0,45m da superfície do lisímetro. Para isso, parava-se a perfuração quando o trado atingia a marca de 0,57m em relação à linha de nylon (referência).



Figura 3.37 – Material utilizado para marcação da posição dos tubos.

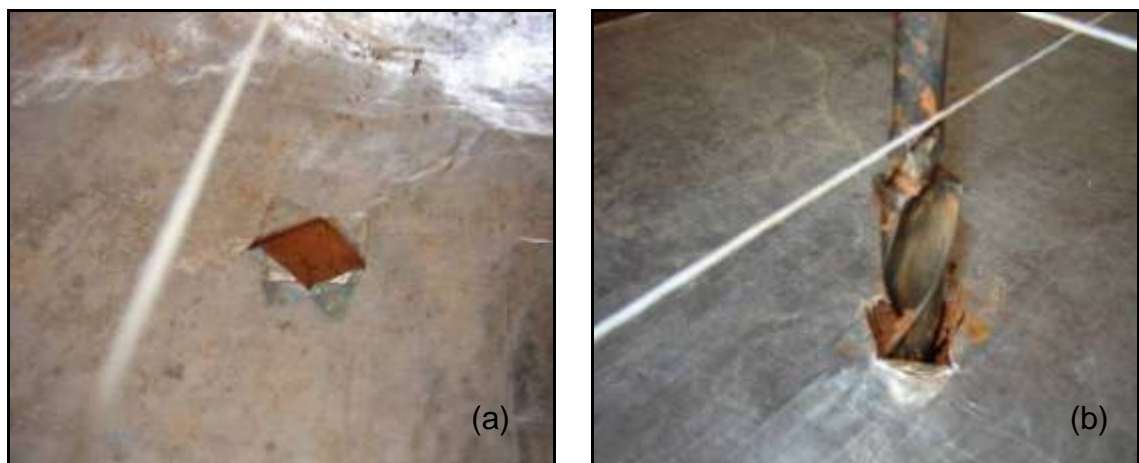


Figura 3.38 – (a) Abertura na manta de alumínio para execução do furo; (b) Posicionamento do trado para iniciar a perfuração do solo.



Figura 3.39 – (a) Retirada de solo do furo; (b) Retirada de solo do trado.

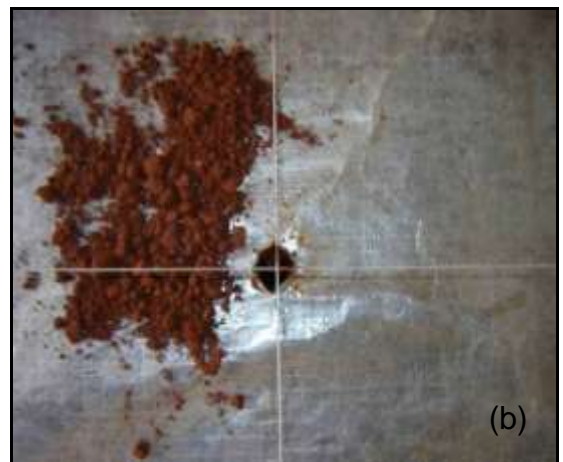


Figura 3.40 – (a) Utilização do trado até alcançar a altura de 57 cm a partir da linha de referência; (b) Finalização do furo.



Figura 3.41 – (a) Início da instalação do tubo; (b) Fim da instalação.

Nas Figuras 3.42 e 3.43 apresentam-se, respectivamente, a disposição, nomenclatura dos tubos e uma visão geral do lisímetro após instalação dos tubos.

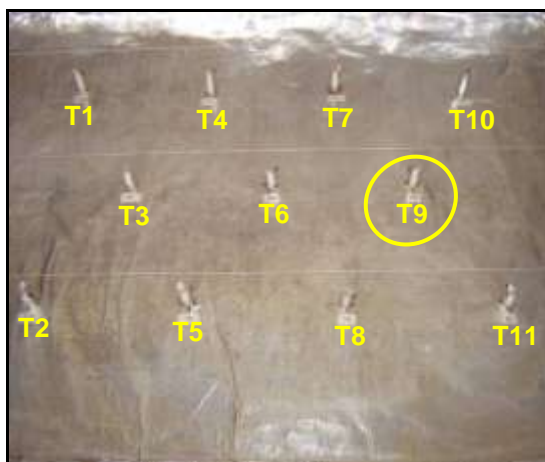


Figura 3.42 – Disposição e nomenclatura dos tubos.



Figura 3.43 – Visão geral do lisímetro após instalação dos tubos.

3.3.1.7 A questão do fluxo preferencial

Para monitorar o nível d'água nos reservatórios, instalou-se um tubo de alumínio em cada um (Figura 3.44).

Em junho de 2009, antes da instalação dos tubos de monitoramento e do Frasco de Mariote, iniciou-se o processo de saturação do lisímetro com água. Com o extravasor do reservatório de jusante fechado preencheu-se o reservatório de montante com 100 litros de água do poço artesiano. Verificou-se que, após 24 horas, os níveis de água nos dois reservatórios eram iguais.

Tratando-se de um solo argiloso e diante do volume considerável e da velocidade com que a água chegou ao reservatório a jusante, suspeitou-se da existência de fluxo preferencial pela base e,ou laterais do lisímetro no contato entre o solo e a manta. Decidiu-se então aplicar, durante uma semana, duas frentes de saturação, preenchendo-se os dois reservatórios com água e completando o nível à medida que diminuía. Imaginou-se que, dessa forma, o solo seria saturado mais rapidamente e que conforme a água infiltrasse em seus poros poderia expandir e minimizar o fluxo preferencial. Após o prazo de uma semana abriu-se o extravasor e aguardou-se o nível do reservatório de jusante atingir o nível do extravasor. Em seguida, fechou-se o extravasor e colocou-se 40 litros de água no reservatório a montante. Observou-se que passadas dez horas os níveis dos reservatórios voltaram a se igualar confirmando a presença de fluxo preferencial.



Figura 3.44 – Tubos de monitoramento instalados nos reservatórios.

Para solucionar esse problema foram tomadas as seguintes providências:

➤ *Identificação do “caminho” de fluxo preferencial*

Inicialmente, foram feitos três furos no solo compactado em torno das paredes de graute (Figura 3.45), para verificar se havia algum vazamento de água da caixa de graute para o exterior. Não se observou qualquer fluxo nessa região.

Como o reservatório de jusante estava preenchido com brita e areia, não era possível perceber se o fluxo preferencial ocorria pelas laterais ou pela base no contato entre o solo e a manta. Assim, retiraram-se os materiais granulares

(Figura 3.46) e toda a água que nele existia. Em seguida, adicionou-se água ao reservatório de montante. Observou-se que a água chegou rapidamente ao reservatório de jusante, confirmando a existência de fluxo preferencial tanto pelas laterais, mais significativo, quanto pela base.



Figura 3.45 – Furos externos à parede de graute.

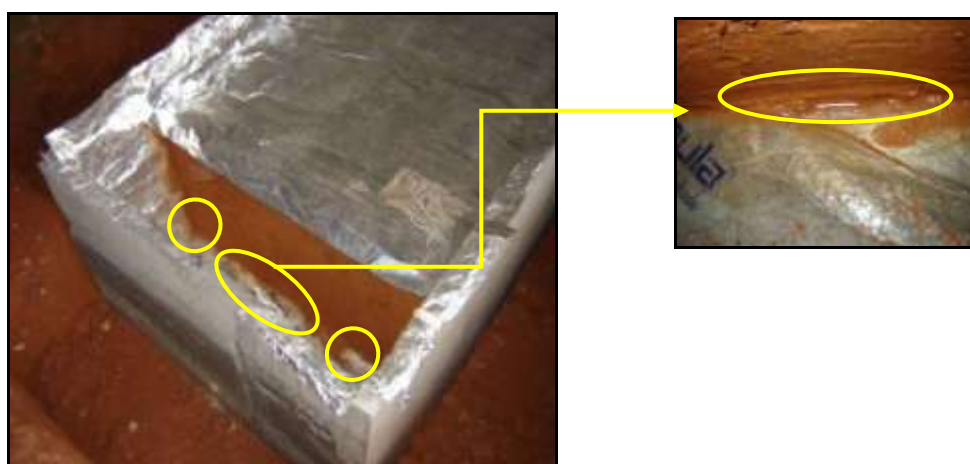


Figura 3.46 – Reservatório jusante sem brita e areia e identificação dos pontos de fluxo preferencial.

➤ *Soluções adotadas*

Para minimizar o fluxo preferencial pela base, imaginou-se aplicar algum produto no contato entre o solo e a manta, mas as dificuldades na execução impossibilitaram essa solução. Optou-se por escavar duas faixas (trincheiras) de 0,1m de largura ao longo do comprimento do bloco (Figura 3.47). Desse modo, as laterais ficariam livres de atrito com as paredes de graute e o bloco

poderia assentar melhor no fundo, reduzindo o fluxo preferencial pela base. Em seguida, as trincheiras foram preenchidas com bentonita, cuja permeabilidade é da ordem de 10^{-11} m/s, e solo compactado para minimizar o fluxo pelas paredes laterais da seguinte forma:

✓ Compactou-se solo nos 0,2 m contados horizontalmente de cada extremidade do lisímetro (reservatórios de montante e jusante).

✓ O trecho restante (1,10 m) da trincheira foi preenchido com bentonita, compactada manualmente até a superfície da trincheira (Figura 3.48).

✓ A compactação do solo e da bentonita foi realizada, inicialmente, nos primeiros 0,3 m de altura, contados a partir da base e, posteriormente, dos 0,3 m restantes até alcançar a superfície do bloco. Em seguida à compactação dos materiais, o reservatório de montante foi preenchido com areia e brita (Figura 3.49).

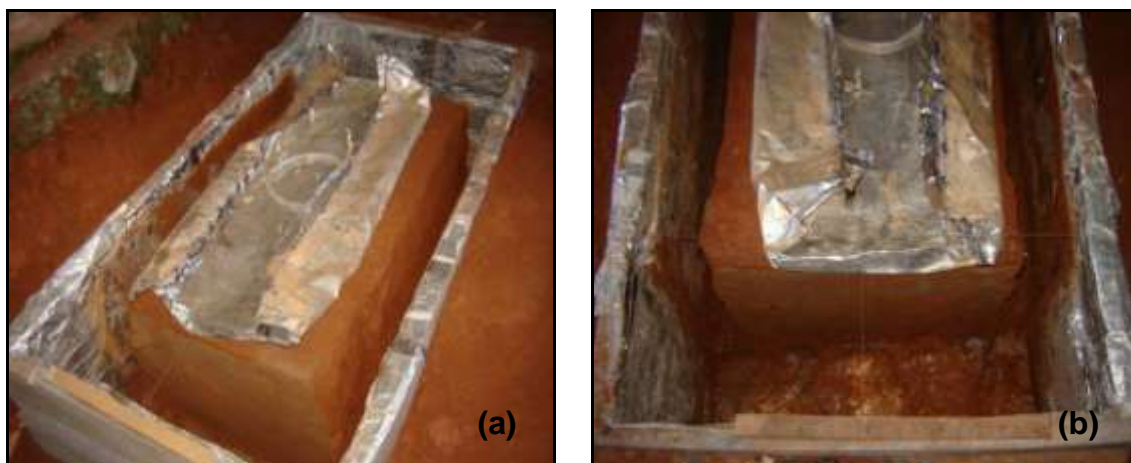


Figura 3.47 – (a) Escavação finalizada das faixas laterais de 10 cm; (b) Vista superior das trincheiras.

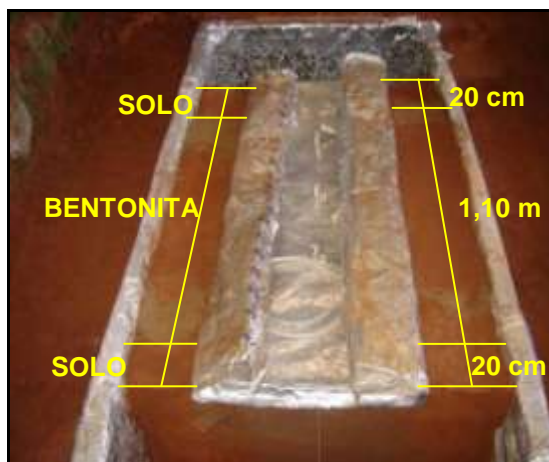


Figura 3.48 – Preenchimento das faixas laterais escavadas com solo compactado e bentonita.

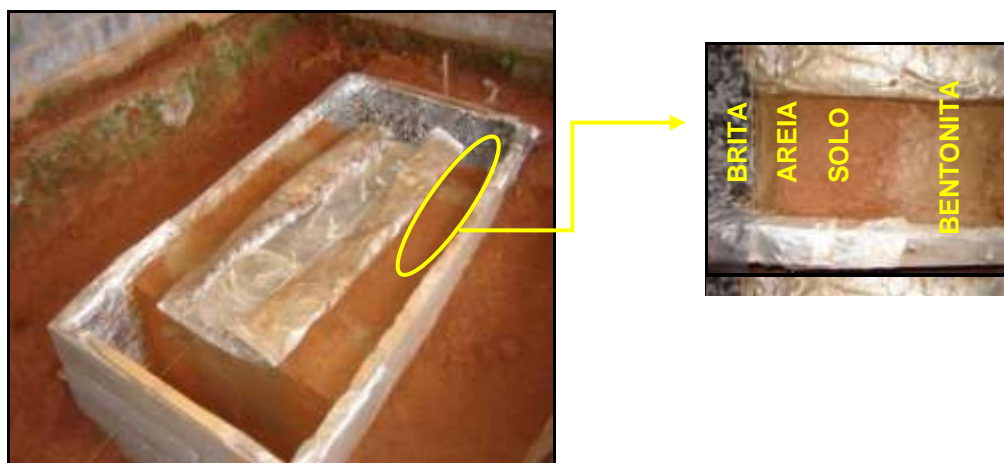


Figura 3.49 – Preenchimento do reservatório a montante com brita e areia.

➤ *Comportamento do fluxo preferencial após compactação do solo e da bentonita*

Após o preenchimento com brita e areia colocaram-se 40 litros de água no reservatório a montante. Observou-se que após 14 horas, apenas 2,8 litros de água tinham alcançado o reservatório a jusante. Assim, preencheu-se o reservatório a jusante com os materiais granulares, colocou-se a manta de geotêxtil, instalou-se o frasco de Mariote e completou-se o reservatório a montante e o frasco de Mariote com água. Durante o mês de julho de 2009 mediu-se, diariamente, a vazão no reservatório que, em regime permanente, era cerca de 45 litros por dia ($5,2E-07 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$). Portanto, o fluxo preferencial foi reduzido em, aproximadamente, 5 litros de água por dia.

Na Figura 3.50 apresenta-se uma visão geral do experimento.

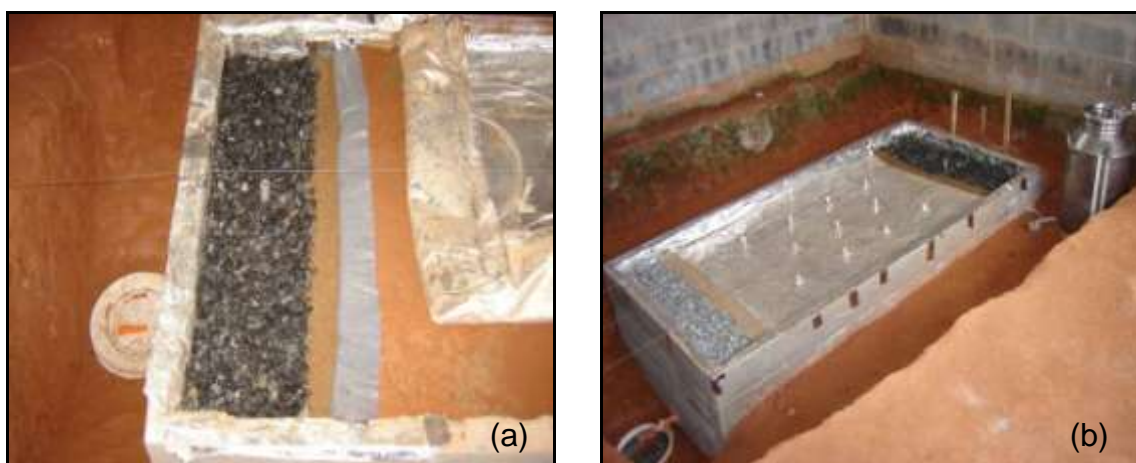


Figura 3.50 – (a) Reservatório à jusante preenchido com brita e areia; (b) Visão geral do experimento após a compactação de bentonita e solo.

No item 4.1 é apresentada uma comparação entre a vazão de campo e a vazão fornecida pelo programa computacional SEEP/W da GeoSlope.

3.3.1.8 Frasco de Mariotte

➤ *Instalação*

Para manter constante o nível de solução contaminante no reservatório de montante, utilizou-se um recipiente em aço inox (material não reagente com os compostos da solução contaminante), com capacidade para 50 L, adaptado para funcionar como um frasco de Mariotte.

O frasco foi vedado por uma tampa de aço inox perfurada no centro por onde passava um tubo de alumínio, cuja extremidade inferior ficava a 0,05m do fundo. Por ser o tubo perfurado, a pressão em sua extremidade inferior é a atmosférica.

Adaptou-se uma mangueira de silicone ao frasco que permitia verificar o nível da solução em seu interior. Posicionou-se o frasco 0,10 m acima do nível do reservatório de montante (Figuras 3.51a e 3.51b).

Os registros necessários ao funcionamento do frasco foram substituídos por dispositivos que estrangulam a mangueira de silicone impedindo o fluxo de água.

As alturas da carga nos reservatórios de montante e de jusante eram, respectivamente, 0,55 m e 0,10 m, resultando em um gradiente hidráulico de $0,30 \text{ m m}^{-1}$. Para manter constante o nível do reservatório a jusante, instalou-se um extravasor a 0,10 m de sua base (Figura 3.51c).





Figura 3.51 – (a) Visão geral do ensaio; (b) Detalhe do frasco de Mariotte; (c) Extravasador no reservatório a jusante.

➤ *Abastecimento*

O procedimento para abastecer o reservatório a montante consistiu em:

- Colocar 29 litros de água do poço artesiano no tambor plástico (Figura 3.52);
- Fechar o dispositivo da mangueira que conecta o frasco de Mariotte ao reservatório a montante para evitar a passagem da água do frasco para o reservatório (Figura 3.53);
- Desconectar a mangueira utilizada para visualizar o nível de solução contaminante no frasco de Mariotte, para que a pressão no tambor e no frasco seja a mesma. Assim, a água será conduzida mais rapidamente pela mangueira para o frasco, onde a pressão interna era maior que a externa (Figura 3.54);
- Abrir a mangueira que conecta o tambor plástico ao frasco de Mariotte para permitir a passagem da água para o frasco (Figuras 3.55 e 3.56);
- Desconectar a mangueira que liga o tambor ao frasco para conectar outra mangueira, usada para verter a solução contaminante, por meio de funil de vidro, no frasco (Figuras 3.57 e 3.58);
- Fechar a mangueira de nível e reabrir a conexão entre o frasco de Mariotte e o reservatório de montante para permitir a passagem da solução para o reservatório (Figura 3.59);

Na Figura 3.60 ilustra-se o processo de abastecimento do frasco de Mariotte e do reservatório a montante.

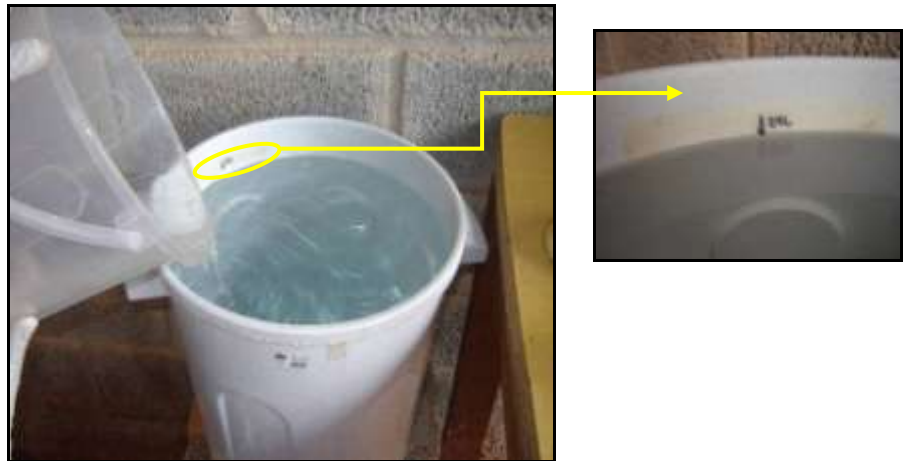


Figura 3.52 – Preenchimento com água do tambor de alimentação do frasco de Mariotte.



Figura 3.53 – Fechamento da conexão entre o frasco de Mariotte e o reservatório a montante.

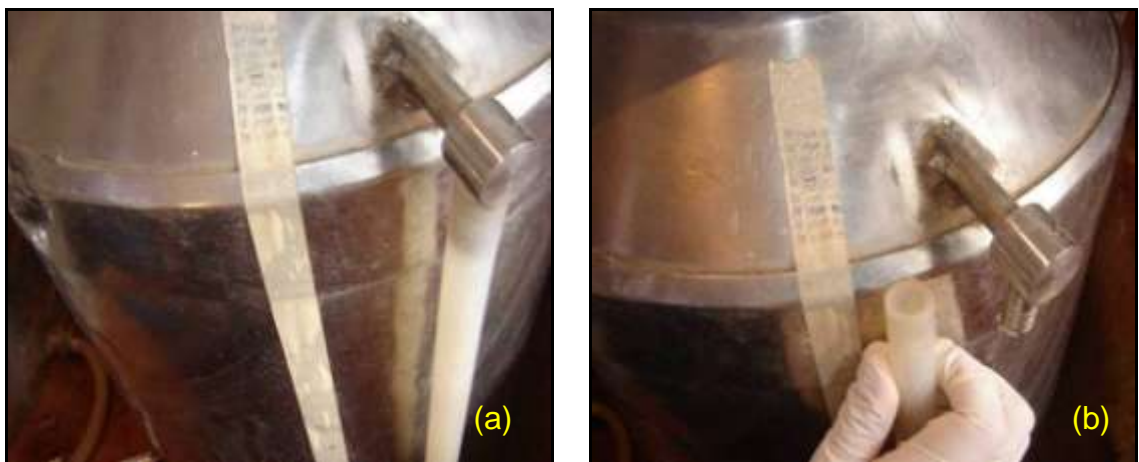


Figura 3.54 – (a) Mangueira de nível fechada; (b) Mangueira de nível aberta.



Figura 3.55 – (a) Conexão fechada entre o tambor plástico e o frasco de Mariotte; (b) Abertura da conexão entre o tambor e o frasco.



Figura 3.56 – Processo de alimentação do frasco de Mariotte com água.



Figura 3.57 – (a) Retirada da mangueira que conecta o tambor ao frasco de Mariotte; (b) Conexão da mangueira utilizada para injetar a mistura no frasco.



Figura 3.58 – (a) Funil de vidro utilizado para verter a mistura no frasco de Mariotte; (b) Vertendo a mistura da proveta de 1L para o frasco.



Figura 3.59 – (a) Mangueira de nível fechada; (b) Conexão frasco de Mariotte/reservatório a montante aberta.



Figura 3.60 – Processo de abastecimento do frasco de Mariotte e do reservatório a montante.

3.3.2 Monitoramento do experimento

A solução contaminante foi introduzida em 1 de setembro de 2009. Monitorou-se o experimento por três meses (de setembro a novembro de 2009).

Realizaram-se oito campanhas de amostragem da água contaminada retirada dos tubos de monitoramento em: 7, 21 e 28 de setembro; 5, 19 e 26 de outubro; e 9 e 23 de novembro de 2009.

Em 24 de novembro coletaram-se três amostras de solo contaminado para as análises de atividade microbiana e cromatografia gasosa.

3.3.2.1 Amostragem

➤ *Água contaminada*

As tampas dos tubos de monitoramento eram abertas três dias antes da coleta, tempo suficiente para entrar, em cada tubo, um volume mínimo de 15 mL de solução contaminante. Passados os três dias, os tubos eram fechados e coletavam-se as amostras utilizando-se seringa (60 mL) e mangueira plástica (Figura 3.62a). O procedimento consistiu em:

- Conectar a mangueira à seringa e injetá-la no tubo através de um pequeno orifício presente na tampa dos tubos (Figura 3.61);
- Suger o volume de solução contaminante presente no tubo puxando o êmbolo da seringa (Figura 3.62b);
- Distribuir, igualmente, 15 mL do volume amostrado em 3 vials de borosilicato (5 mL em cada um) e descartar o restante (Figura 3.63a);
- Fechar os vials com tampa plástica de rosca e septo de silicone (Figura 3.63b).

Em seguida, as amostras eram armazenadas em uma caixa de isopor e levadas para o Laboratório de Cromatografia Gasosa na Química da UFV.



Figura 3.61 – (a) Orifício na tampa aberto; (b) Orifício na tampa fechado.



Figura 3.62 – (a) Introdução da mangueira no tubo de monitoramento; (b) Sucção da solução contaminante.

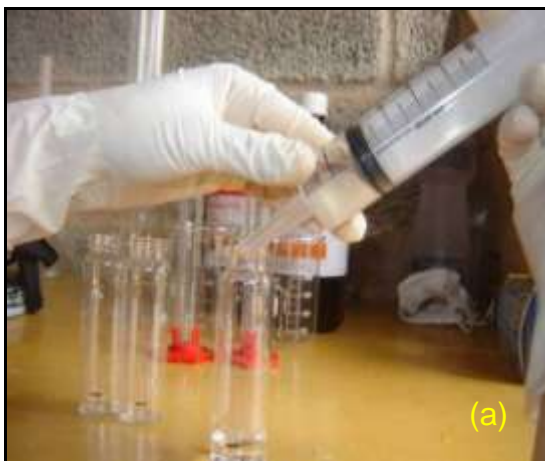


Figura 3.63 – (a) Injeção de 5 mL de solução contaminante no vial; (b) Vials fechados.

➤ *Solo contaminado*

Escolheu-se como a região mais representativa para a amostragem do solo contaminado, a região central no eixo longitudinal do bloco. Executaram-se três furos, nomeados A, B e C, intercalados entre os reservatórios de montante e jusante e os tubos de monitoramento T3, T6 e T9, conforme ilustrado na Figura 3.64. Coletaram-se amostras para a realização da extração dos compostos benzeno e tolueno por cromatografia gasosa e análise de atividade microbiana. A quantidade de solo amostrada foi baseada na metodologia de Fernando (2009).

O procedimento de amostragem consistiu em:

- Executar os furos com o trado usado na perfuração dos tubos de monitoramento (Figura 3.65a);
- Coletar e homogeneizar o solo contaminado localizado abaixo do nível d'água. Descartar o material amostrado acima do nível d'água.
- Pesar a quantidade de solo necessária para cada análise e colocar em tubos de vidro (Figura 3.65b);

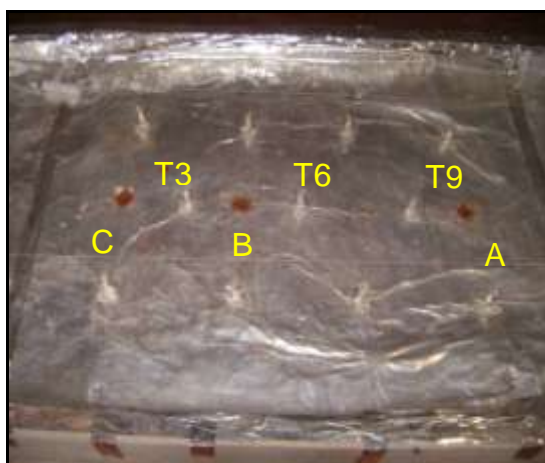


Figura 3.64 – Furos A, B e C para a amostragem do solo.

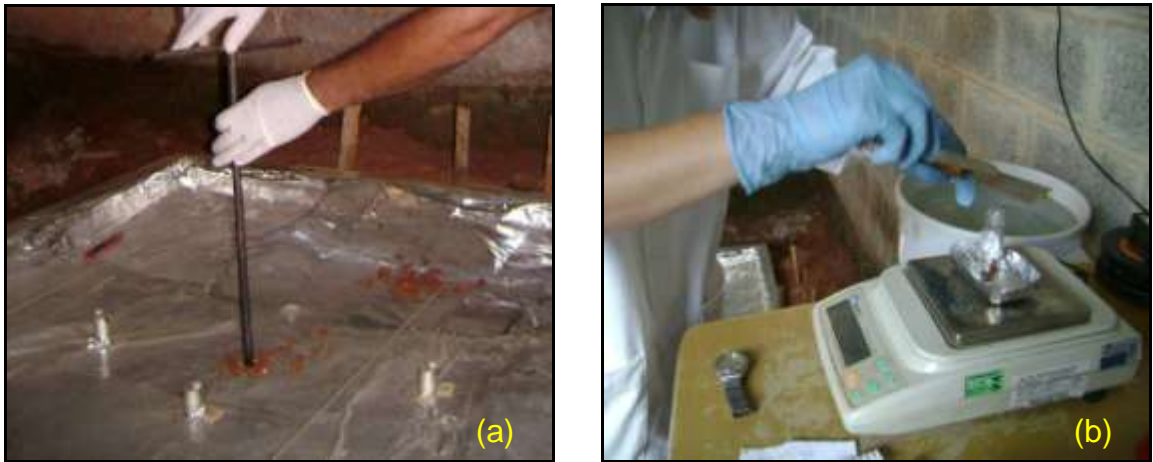


Figura 3.65 – (a) Perfuração dos pontos de amostragem com trado; (b) Pesagem do solo.

3.3.2.2 Análises

➤ Atividade microbiana

As análises de atividade microbiana degradadora em solo contaminado foram realizadas em espaço cedido pelo Laboratório de Microbiologia do Depto. de Biologia da UFV por MSc Amanda Fernando do Depto. Engenharia Civil da PUC-Rio. O método adotado foi o de Adam e Duncan (2001) modificado por Österreicher-Cunha et al. (2007).

➤ Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi o método analítico utilizado para quantificar os compostos em estudo. Trata-se de um processo de separação de componentes individuais de misturas complexas em que o meio de arraste é um gás. O cromatógrafo é composto por três partes distintas: o injetor, a coluna e o detector. A amostra é introduzida no injetor onde é sujeita a um fluxo de gás que a arrasta através da coluna de separação. Os compostos existentes na fase percolante gasosa atingem o detector com tempos diferentes, gerando um sinal para cada um deles, proporcional à sua concentração, e reproduzido em um registro denominado cromatograma (JORGE *et al.*, 2008). Na Figura 66 encontra-se um esquema do processo de cromatografia gasosa.

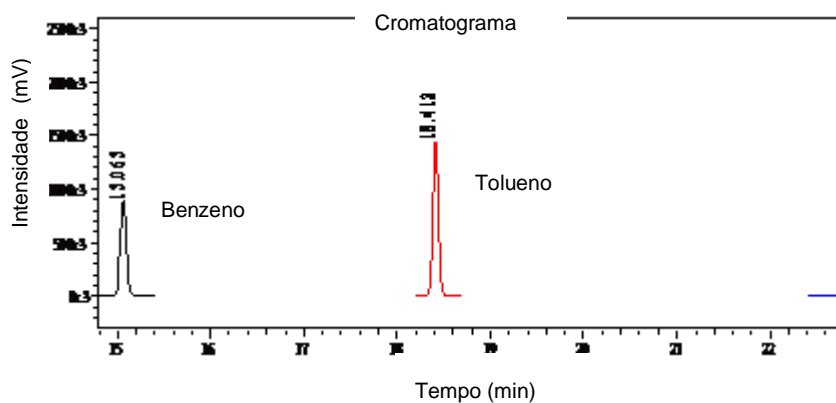
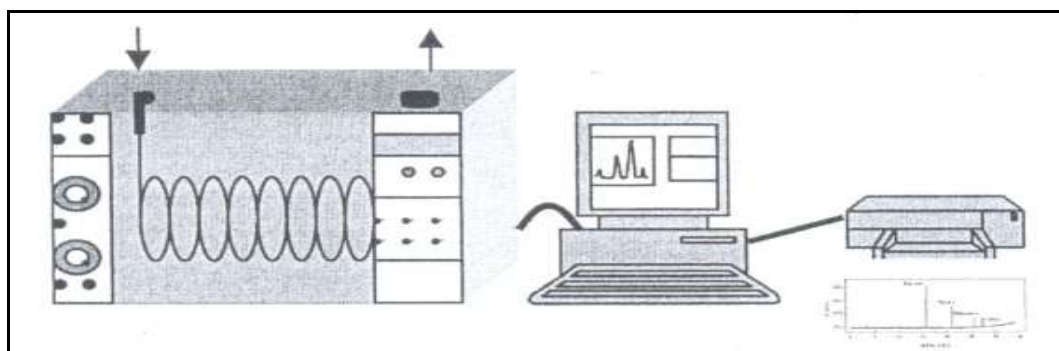


Figura 3.66 – Esquema do processo cromatográfico.

- *Água contaminada*

Nas amostras de água contaminada foram realizadas análises de cromatografia gasosa para quantificar o benzeno e o tolueno, no Laboratório de Cromatografia Gasosa do Departamento de Química da UFV.

A metodologia e características do equipamento utilizado pelo laboratório nas análises estão apresentadas no *Anexo II*.

O procedimento do laboratório foi realizado uma única vez para cada amostra.

Para que uma possível variação do volume injetado não acarrete erros nos cálculos das concentrações, geralmente adiciona-se uma quantidade em volume de padrão interno (um composto da mesma família dos utilizados no experimento). Dessa forma, qualquer alteração que ocorra durante a análise afeta todos os picos de modo igual e a análise é eliminada a partir de uma relação de áreas.

No Laboratório de Cromatografia Gasosa (DEQ-UFV) preparou-se uma solução de benzeno e tolueno com determinada concentração, que foi injetada no cromatógrafo em triplicata. Tendo em vista a repetibilidade dos resultados

desse teste, apresentado no *Anexo III*, não se utilizou padrão interno nas análises de água nessa dissertação.

- *Solo contaminado*

As análises de extração e quantificação dos contaminantes presentes nas amostras de solo foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa do DEQ-UFV por Amanda Fernando, MSc., do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio. A metodologia adotada teve por base uma modificação daquela utilizada por Melquiades *et al.* (2006) por Fernando (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados das análises de cromatografia gasosa, atividade microbiana degradadora e fatores relevantes na instrumentação do lisímetro.

4.1 Aparato Experimental

✓ Níveis d'água nos tubos de monitoramento

Realizou-se uma simulação numérica utilizando o programa computacional SEEP/W da GeoSlope para prever a posição da linha freática e a vazão de água no bloco. Foram fornecidos, como dados de entrada para o programa, as dimensões da seção longitudinal do bloco, os parâmetros da curva de retenção de água (Tabela 3.4), o coeficiente de permeabilidade saturado do solo (Tabela 3.3) e os níveis constantes de água nos reservatórios de montante e jusante.

Na Figura 4.1 apresenta-se a posição da linha freática e a vazão nas diferentes seções de instalação dos tubos de monitoramento fornecidas pelo programa.

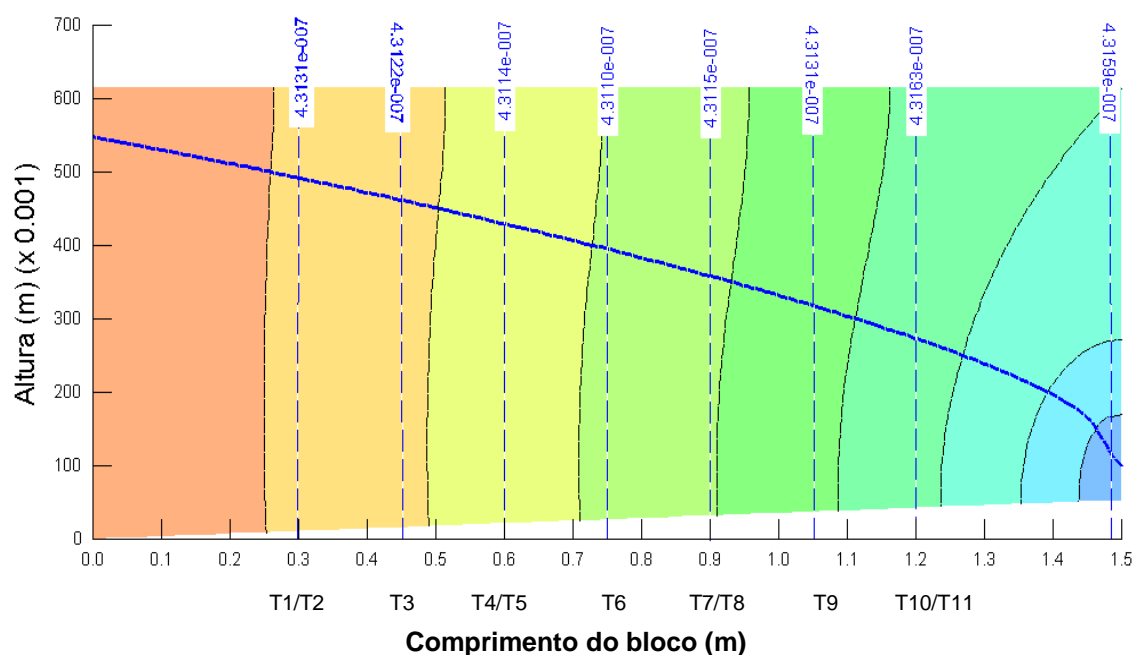


Figura 4.1 – Posição da linha freática e vazão nas diferentes seções de instalação dos tubos de monitoramento.

A vazão média determinada numericamente foi de $4,31E-07 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (37 litros por dia), enquanto que no campo esse valor foi de $5,2E-07 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (45 litros por dia). A diferença a mais de oito litros por dia no campo pode ser, possivelmente, atribuída a alguma heterogeneidade no solo e a algum fluxo preferencial ainda existente.

Durante o mês de julho de 2009, os tubos de monitoramento permaneceram abertos para que, diariamente, fosse medido o nível d'água. Na Figura 4.2 encontra-se um gráfico com as medidas semanais em cada tubo, e a posição da linha freática determinada utilizando o programa SEEP/W.

Ao final do mês de julho, os níveis d'água nos tubos eram, razoavelmente, próximos e não descreveram uma linha freática semelhante à do SEEP/W. Mais uma vez, essa diferença pode ser explicada por heterogeneidades no bloco de solo e, ou a existência de algum fluxo preferencial.

Como não se mediu o teor de umidade do solo do próprio bloco, não se pode determinar seu grau de saturação. Entretanto, abaixo da linha freática é razoável supor o solo na condição saturada.

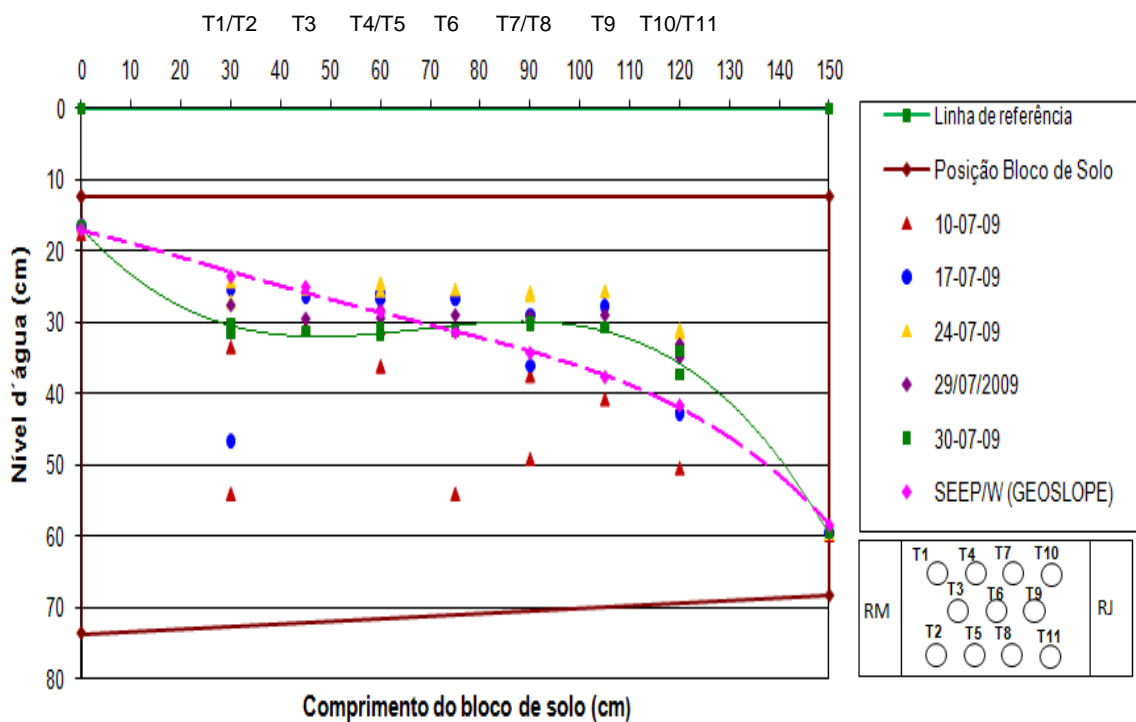


Figura 4.2 – Medidas semanais do nível d'água nos tubos de monitoramento e a linha freática do SEEP/W.

✓ Bloco de solo

O bloco de solo foi parafinado ao final da escavação, em 2007, e assim ficou por dois anos até que se deu início ao experimento discutido nesse trabalho. É possível, então, que tenham ocorrido alterações na microbiota que influenciaram diretamente o processo de degradação dos compostos.

✓ Processos de escavação e instrumentação

A escavação foi realizada manualmente, com os cuidados devidos para não danificar o bloco. Os processos utilizados para a escavação e instrumentação atenderam aos objetivos propostos.

✓ Fluxo preferencial

Na primeira tentativa de se estabelecer um regime de fluxo permanente através do bloco, observou-se a existência de fluxos preferenciais entre as suas paredes laterais e a sua base e a caixa que o alojava. Para solucionar esse problema, escavou-se uma faixa de solo em cada lateral ao longo do comprimento do bloco que, em seguida, era preenchida com solo e bentonita compactados manualmente. Após esse trabalho, observou-se que o fluxo preferencial havia praticamente cessado nas laterais e havia reduzido substancialmente em sua base, uma vez que, liberado lateralmente, o bloco, sob a ação do seu peso próprio, pode assentar melhor na base.

✓ Manta de alumínio

Observou-se que a manta de alumínio utilizada para impedir o contato do solo com o graute, contribuiu para o aparecimento de fluxo preferencial pelas laterais e base do bloco, já que não era suficientemente flexível para aderir à superfície lateral e inferior do mesmo. Como já foi mencionado, esse problema foi diminuído depois da escavação lateral descrita no item anterior.

✓ Tubos de Monitoramento

Em relação aos tubos de monitoramento, apenas o tubo T3 apresentou problema. Na primeira amostragem não havia água nesse tubo, devido à sua colmatção. O tubo foi retirado e novamente instalado.

Apesar de não existir manta filtrante na base dos tubos, não se observou cor avermelhada em qualquer das amostras de água dos tubos que indicasse a existência de algum carreamento de partícula do solo.

✓ Frasco de Mariote

O frasco de Mariote atendeu o objetivo proposto na metodologia, que era o de manter constante o nível de solução do reservatório de montante.

✓ Metodologia de amostragem

A utilização de seringas e mangueiras de plástico, um par para cada tubo de monitoramento, foi o método adotado para a amostragem da água contaminada. Pelo fato de os materiais serem de plástico, parte dos compostos pode ter ficado adsorvido em suas paredes e, assim, ter influenciado a concentração nos tubos, apesar de o intervalo de tempo entre o início e o fim da amostragem ter sido curto.

4.2 Análises de cromatografia gasosa

4.2.1 Quantificação de benzeno e tolueno na água contaminada

Para facilitar o entendimento dos resultados apresentados em seguida apresenta-se na Figura 4.3 um desenho esquemático do bloco com a posição dos tubos de monitoramento e os pontos de amostragem de solo contaminado.

Com base na análise da fase gasosa (*headspace*) das amostras de água contaminada coletadas determinaram-se as concentrações dos compostos, benzeno e tolueno, utilizando suas respectivas curvas de calibração. Dessa forma, foi possível avaliar por meio de gráficos, a tendência de decréscimo das concentrações ao longo do ensaio (Figura 4.4). A mesma análise foi realizada em uma amostra de água não contaminada, que serviu de referência (*branco*).

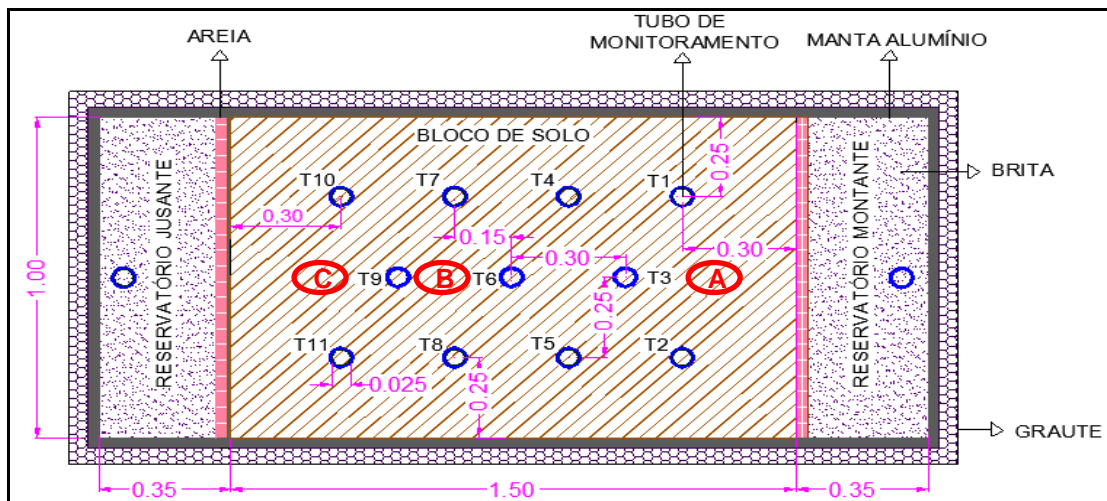


Figura 4.3 – Desenho esquemático com posicionamento dos tubos de monitoramento (medidas em metro) e os pontos, A, B e C de amostragem de solo.

Iniciou-se o processo de contaminação do solo no dia 01/09/09. Nos gráficos da Figura 4.4 cada ponto da curva corresponde a um dia de amostragem após a contaminação, a saber: 7^o; 21^o; 28^o; 35^o; 49^o; 56^o; 70^o e 84^o.

A concentração inicial do ensaio (Tabela 4.1) é a média dos valores das concentrações de cada composto (benzeno e tolueno) do reservatório de montante, para todas as amostragens realizadas durante o experimento. Esses resultados encontram-se no *Anexo I*.

Tabela 4.1 – Concentração inicial do experimento

Benzeno		Tolueno	
média	desvio padrão	média	desvio padrão
(mg L ⁻¹)			
304,82	±17,63	296,33	±25,10

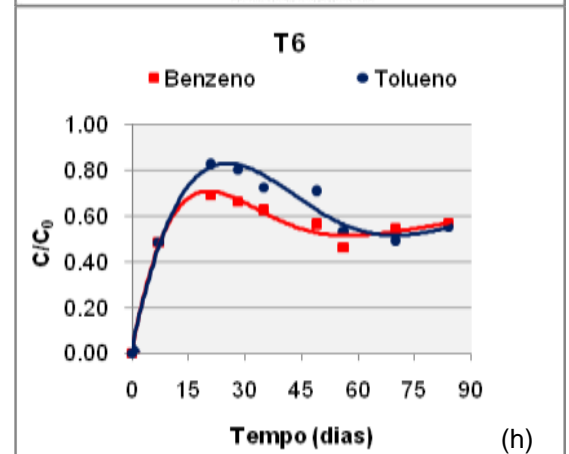
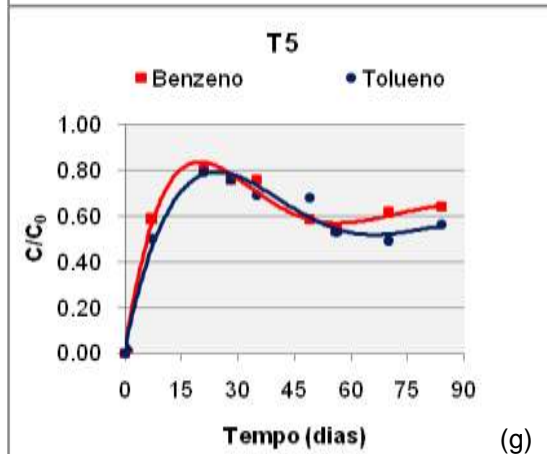
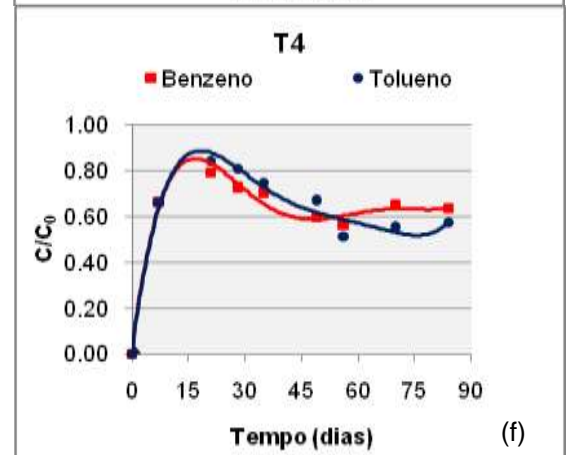
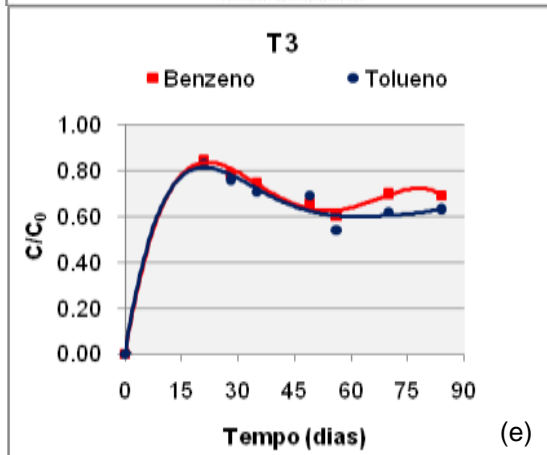
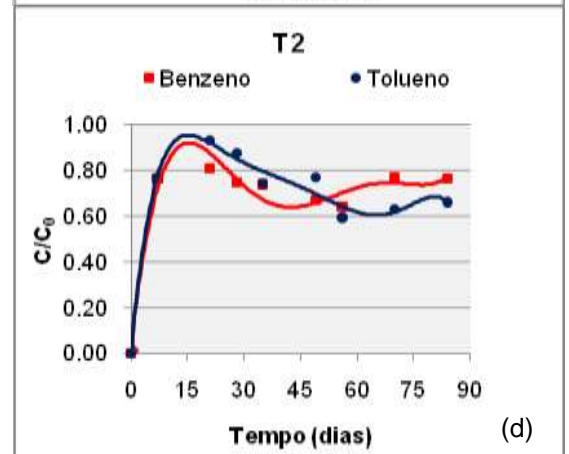
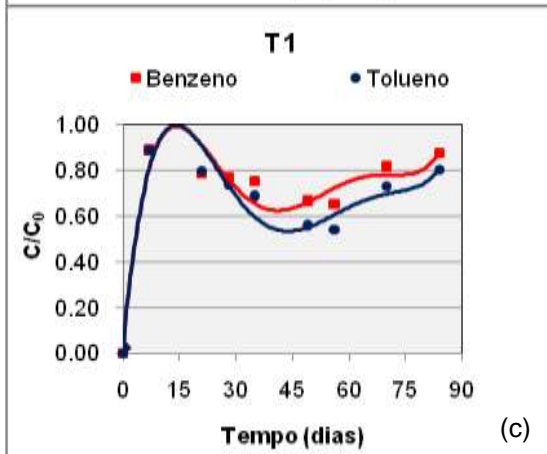
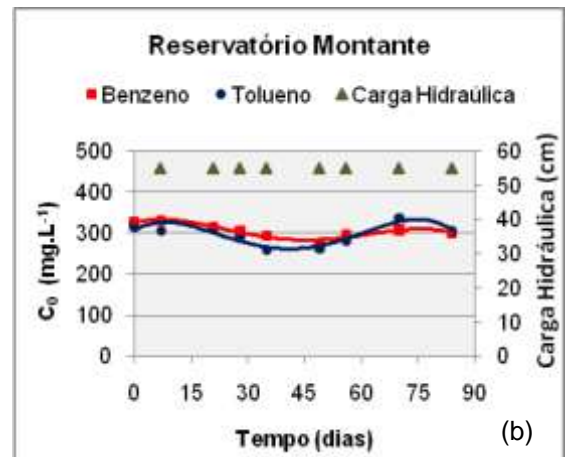
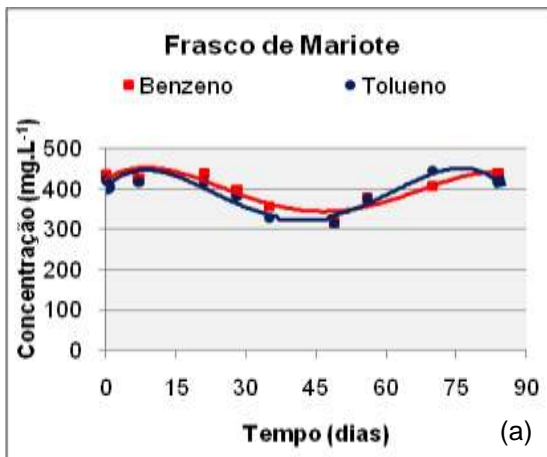
Nos gráficos das Figuras 4.4a e 4.4b verifica-se uma diferença de cerca de 100 ppm entre as concentrações dos compostos no frasco de Mariote e no reservatório de montante. A razão para essa diferença é que a amostra do frasco era coletada logo após seu preenchimento com a solução contaminante, enquanto que a do reservatório provinha da solução que ali estava armazenada por alguns dias, sujeita, portanto, à volatilização.

Observa-se nas Figuras 4.4b e 4.4o que não houve tendência de decaimento das concentrações dos compostos nos reservatórios de montante e jusante. Como esses reservatórios estavam preenchidos com materiais granulares (areia e brita), não era esperado que esses materiais retivessem quantidades consideráveis dos compostos estudados, além de a atividade microbiana ser baixa.

Depois de transcorridos sete dias da contaminação do solo coletaram-se amostras de água contaminada de todos os tubos de monitoramento para a primeira análise. Percebe-se, nos gráficos da Figura 4.4, que a concentração dos compostos neste dia, para a maioria das amostras, é menor quando comparada às concentrações determinadas em dias posteriores. É possível que tenha ocorrido algum erro nessa análise, uma vez que este valor deveria ser maior que os outros por ser a primeira amostragem. Além disso, esse é um período de adaptação dos microrganismos com a presença dos compostos.

De maneira geral, observa-se na Figura 4.4 que após o 21º dia de contaminação, a concentração dos compostos, ao longo do tempo, diminuiu nas amostras de todos os tubos de monitoramento, comportamento que pode ser atribuído à biodegradação. Além disso, nota-se também uma tendência à constância da concentração dos poluentes a partir do 75º dia, o que é esperado na situação de uma fonte contínua de contaminação, pois conforme o modelo cinético de *Monod* (1949) existe uma taxa máxima de utilização do substrato pelos microrganismos, a partir da qual não ocorrerá mais o uso deste como fonte de energia. É possível também que o solo tenha alcançado sua máxima capacidade de sorção dos compostos.

As concentrações de benzeno e tolueno apresentaram comportamento semelhante ao longo do tempo, conforme os gráficos da Figura 4.4. Na maioria dos casos, a concentração de benzeno foi levemente menor do que a do tolueno. A partir do 49º dia, porém, nota-se uma queda mais acentuada do tolueno. Da Silva e Alvarez (2004) sugerem que, em condições anaeróbias, o tolueno é preferencialmente degradado e que sua presença inibe a degradação do benzeno, apesar de os agentes degradadores serem os mesmos para ambos. A degradação preferencial do benzeno pode estar relacionada ao fato de ser o composto com maior solubilidade e, dessa forma, ficar mais biodisponível ao ataque microbiológico.



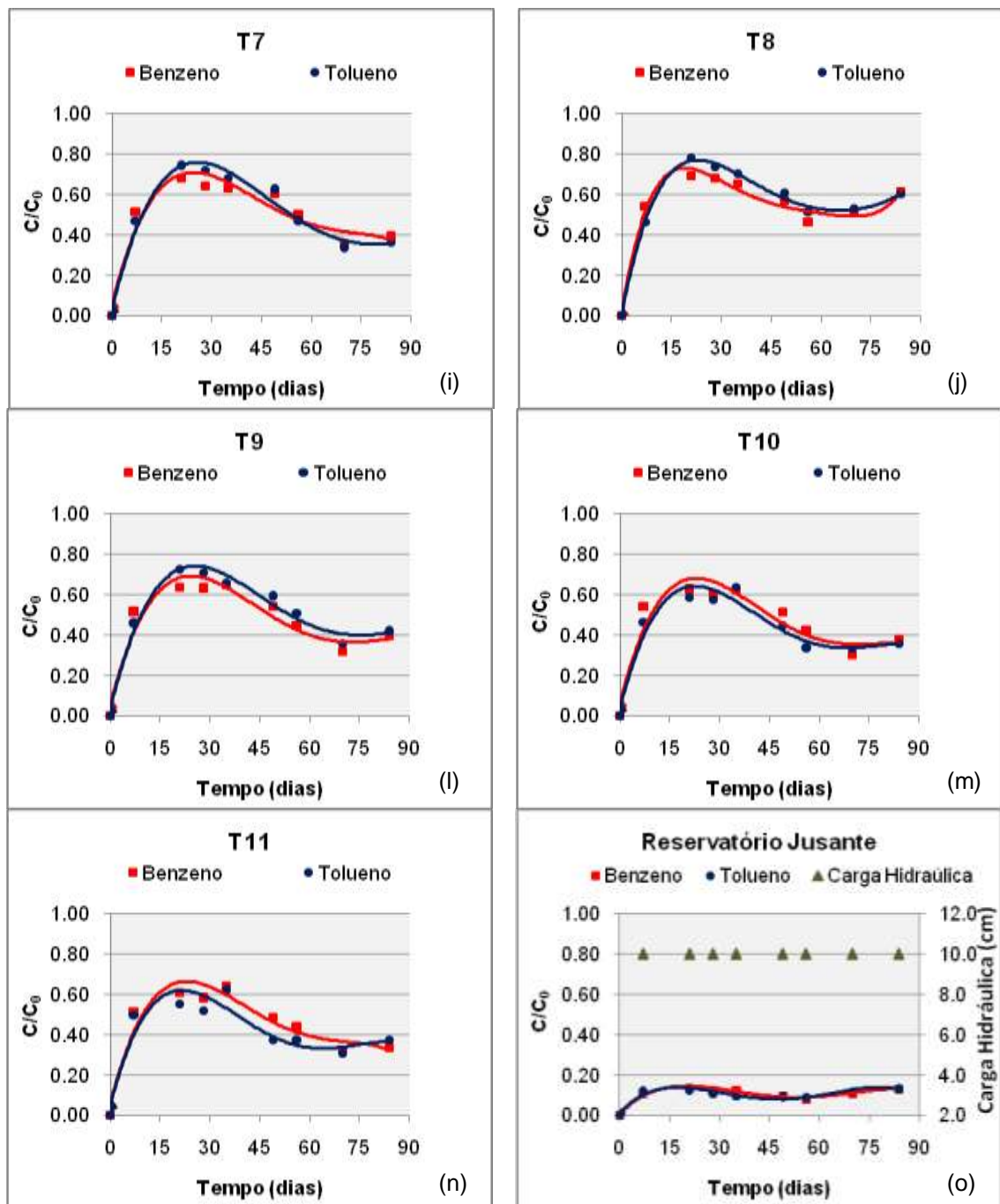


Figura 4.4 – Gráficos das concentrações relativas de benzeno e tolueno e carga hidráulica para cada ponto de monitoramento ao longo do tempo: (a) frasco de Mariote; (b) reservatório de montante; (c) T1; (d) T2; (e) T3; (f) T4; (g) T5; (h) T6; (i) T7; (j) T8; (l) T9; (m) T10; (n) T11 e (o) reservatório de jusante.

Para avaliar o comportamento da concentração dos compostos ao longo do tempo para os tubos de monitoramento instalados em cada seção longitudinal do bloco de solo (Figura 4.3), apresentam-se os gráficos de cada seção e composto na Figura 4.5.

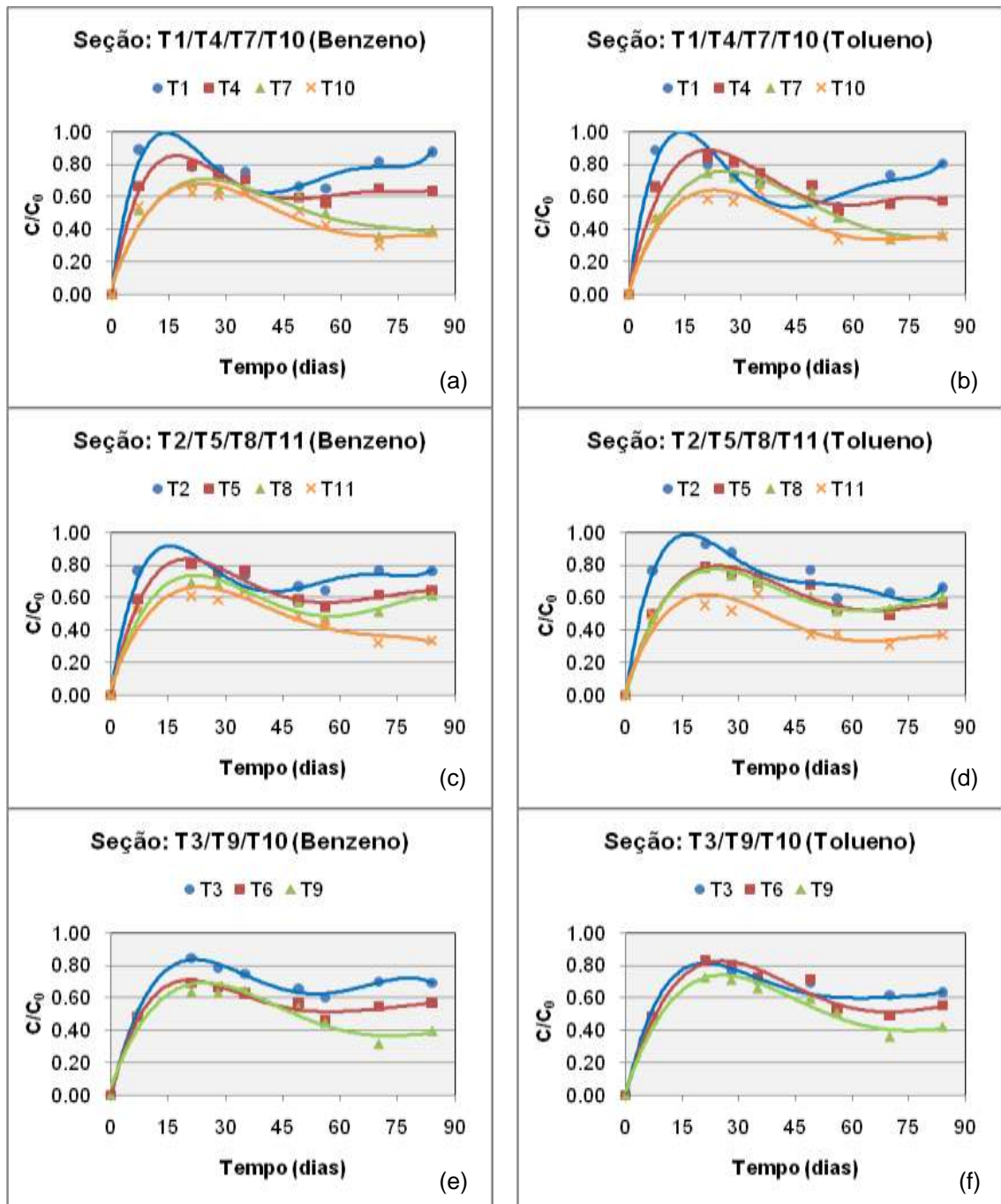


Figura 4.5 - Concentrações de benzeno e tolueno para cada seção longitudinal ao longo do tempo de duração do experimento: (a) e (b) seção: T1/T4/T7/T10; (c) e (d) seção: T2/T5/T8/T11; (e) e (f) seção: T3/T9/T11.

Os gráficos da Figura 4.5 indicam, para cada composto e seção longitudinal, que conforme aumenta a distância entre o tubo de monitoramento e o reservatório de montante, as concentrações dos compostos diminuem devido aos processos de biodegradação, sorção no solo e, ou volatilização. Este último

provavelmente em menor intensidade, pois o solo encontra-se saturado e coberto com uma manta de alumínio.

O tubo T1 apresentou comportamento bastante diferente dos outros em relação à concentração dos compostos. Entre as possíveis justificativas para a diferença apontam-se: (a) análise errônea dos compostos a partir do 35º dia; (b) a região onde está instalado o T1 poderia ter um caminho preferencial da solução, aumentando a concentração na fase líquida que entrava no tubo.

4.2.2 Quantificação de benzeno e tolueno em solo contaminado

A análise de CG no solo contaminado foi realizada uma única vez ao fim de 85 dias de contaminação. As amostras de solo foram coletadas nos pontos A, B e C, conforme ilustrado na Figura 4.3.

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados da extração, que demonstram ter ocorrido retenção dos compostos no solo por processos químicos. Os resultados indicam também que o benzeno mostrou maior afinidade com o solo. No ponto C, localizado mais próximo ao reservatório jusante, encontrou-se a menor concentração de compostos no solo, coerentemente com os valores de concentração relativa monitorados nos pontos T9, T10 e T11 apresentados nas Figuras 4.5l, 4.5m, 4.5n.

Tabela 4.2 - Resultados da extração de benzeno e tolueno do solo

Amostras	Benzeno (mg.L ⁻¹)	d.p.	Tolueno (mg.L ⁻¹)	d.p.
A	153,00	±67,29	86,33	±26,41
B	166,33	±48,64	119,00	±35,17
C	11,67	±4,93	12,00	±8,19

d.p. – desvio padrão.

A sorção dos compostos nos grãos de solo possibilita a aproximação entre as bactérias e os contaminantes. Mas um maior resultado de concentração do composto sorvido nos grãos de solo pode indicar maior dificuldade desse composto em ser degradado, como é o caso do benzeno em relação ao

tolueno. Conforme observado em campo no dia da coleta de solo, o ponto com maior teor de umidade apresentou maior concentração dos compostos. Porém, a possibilidade da existência de fluxo preferencial nos pontos amostrados pode levar a maior teor de umidade e, conseqüentemente, à maior concentração retida no solo, pois a solução que umedecia o solo estava contaminada. Dessa forma, não foi possível estabelecer uma relação entre a sorção e a degradação dos compostos de A até C, pois a redução nos níveis de concentração pode ter sido causada por algum fluxo preferencial. A perfuração de mais pontos de amostragem durante o experimento possibilitaria a comparação entre os resultados para avaliar a degradação entre A, B e C.

4.3 Atividade microbiana degradadora

A atividade microbiana no solo contaminado, determinada em três amostras coletadas nos pontos A, B e C do bloco (Figura 4.3), ao final de 85 dias de contaminação encontra-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Atividade microbiana do solo do bloco contaminado

Amostra	$\mu\text{g fluoresceína} \times \text{g}^{-1}\text{solo} \times \text{min}^{-1}$	Desvio padrão
A	0,12	$\pm 0,00$
B	1,13	$\pm 0,16$
C	0,31	$\pm 0,08$

A atividade microbiana pode aumentar após a contaminação do solo com o benzeno e tolueno, uma vez que esses compostos podem servir de energia para os microorganismos quando degradados. Contudo, algumas condições ambientais como, por exemplo, a umidade, podem ser desfavoráveis à atividade degradadora. Quanto maior o teor de umidade, menor será a disponibilidade de oxigênio e, conseqüentemente, menor será a atividade de microorganismos aeróbios. No caso estudado, a região abaixo da linha freática possui elevado teor de umidade.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3, pode-se afirmar que existe atividade microbiana no solo contaminado, porém não é possível concluir

comparando estes dados com os da Tabela 3.8 que os microrganismos degradaram o benzeno e, ou o tolueno. Apenas no ponto B a atividade microbiana foi maior do que os valores encontrados, entre 0,83 e 0,94 μg fluoresceína $\times \text{g}^{-1}$ solo $\times \text{min}^{-1}$ (Tabela 3.8), no solo não contaminado. Nos pontos A e C, ao contrário, a atividade foi significativamente menor daquela no solo não contaminado.

Apesar de ter ocorrido a biodegradação dos compostos conforme mostrado na Figura 4.4, não foi possível medir aumento da atividade no solo contaminado em relação àquela do solo não contaminado, o que pode ser atribuído a alguns fatores. Um deles é o fato do solo não contaminado não ter sido amostrado, exatamente, no local do experimento e sim em uma área externa, nas proximidades. Outro, e talvez o mais importante, é o fato de o bloco de solo ter sido parafinado e assim permanecido, isolado de vegetação e de processos de interação com o meio-ambiente, por um período de dois anos, até ser instrumentado para a realização desse experimento. Isso pode ter influenciado a demanda de oxigênio e água para os microrganismos aeróbios. E ainda, a medida de atividade no solo contaminado foi realizada uma única vez, ao final do experimento e, portanto, não foi possível acompanhar o comportamento quanto ao crescimento da população microbiana degradadora.

4.4 Análise qualitativa do parâmetro de decaimento

Para as condições de um experimento com regime de fluxo permanente, saturado e com a existência de uma fonte contínua de contaminação, a solução analítica proposta por Van Genuchten e Alves (1982) para a equação diferencial de transporte de massa (Equação 2.33) poderia ser utilizada para avaliar o parâmetro de decaimento (λ), correspondente ao coeficiente de biodegradação dos compostos no solo.

Para verificar o comportamento de λ traçou-se o gráfico de concentração relativa *versus* tempo utilizando alguns dos parâmetros do solo obtidos em laboratório (permeabilidade e porosidade) e do experimento (gradiente hidráulico e comprimento da coluna), e outros que foram adotados, como fator de retardamento ($R_d = 1$), coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($D_h = 0,02 \text{ m}^2 \text{ dia}^{-1}$) e coeficiente de decaimento (λ em dia^{-1}).

Verifica-se na Figura 4.6 que à medida que o coeficiente de decaimento aumenta, a concentração relativa do contaminante diminui. Além disso, a partir de um determinado intervalo de tempo após a contaminação, a curva tende à constância, indicando que os microrganismos cessaram o processo de biodegradação dos compostos.

Embora o solo esteja saturado, não se dispunha do coeficiente de dispersividade longitudinal, α_L , para o solo, parâmetro necessário ao cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , e do fator de retardamento, R_d , para cada composto, o que impossibilitou a determinação do coeficiente de decaimento (λ) de cada composto para esse tipo de solo, utilizando o modelo proposto por Van Genuchten e Alves (1982).

Para o cálculo de λ é necessário comparar, por exemplo, para um dado ponto de monitoramento, a resposta do modelo com os resultados do experimento. Nesse caso, todos os parâmetros da equação devem ser constantes, com exceção do λ que vai variar até que se encontre concordância com as curvas do experimento.

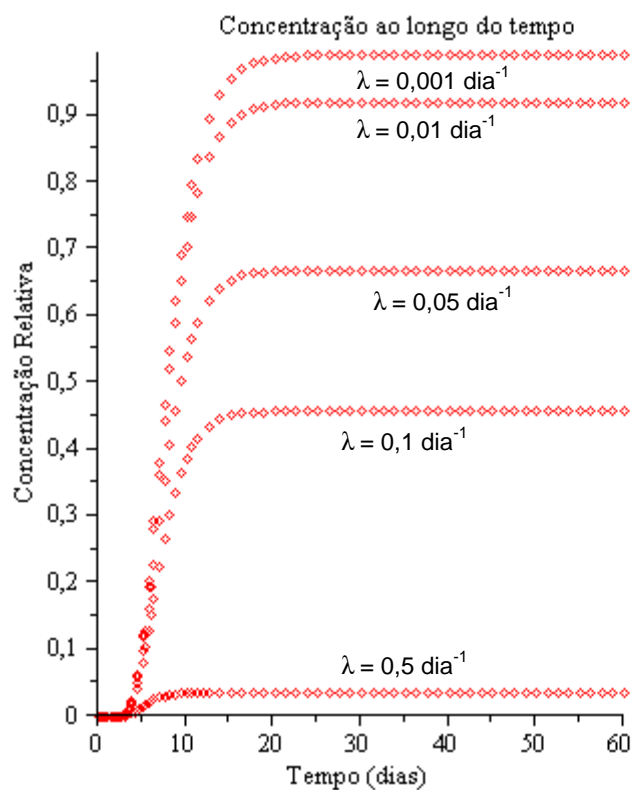


Figura 4.6 – Concentração relativa do contaminante ao longo do tempo para diferentes valores do coeficiente de decaimento (λ).

Uma comparação qualitativa entre os resultados obtidos no experimento (Figura 4.4) e o modelo proposto por Van Genuchten (Figura 4.6) mostram curvas com comportamentos um pouco distintos. As curvas do modelo tendem a um valor máximo de concentração relativa a partir do qual ficam constantes, enquanto que os valores de C/C_0 obtidos do experimento atingem, inicialmente, um valor máximo e diminuem com o tempo antes de apresentarem tendência a um valor constante. Alguns motivos possíveis para justificar essa diferença podem ser: (a) o fato do experimento não apresentar a mesmas condições de contorno do modelo proposto por Van Genuchten (material homogêneo e saturado); (b) a possibilidade de o modelo não considerar alguma cinética de reação de degradação.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Com relação à montagem do experimento e às análises preliminares realizadas, julgam-se relevantes as seguintes observações:

- ✓ A metodologia utilizada no processo de escavação e instrumentação do bloco *in situ* apresentou-se satisfatória.
- ✓ A compactação de bentonita em duas faixas ao longo do comprimento do bloco contribuiu para a redução substancial do fluxo preferencial.
- ✓ Os tubos de alumínio funcionaram como esperado. O filtro utilizado em sua base impediu a entrada de partículas sólidas nas amostragens.
- ✓ Os perfis de decaimento dos compostos benzeno e tolueno ocorreram de forma similar.
- ✓ O decaimento nas concentrações de benzeno e tolueno na água contaminada indicou a ocorrência da biodegradação.
- ✓ A realização de uma única análise de atividade microbiana no solo e a não determinação de outros parâmetros indicativos desse processo (por exemplo, o oxigênio dissolvido) em todas as amostragens realizadas durante o experimento impossibilitaram a comparação entre essas informações e o decaimento das concentrações ao longo do tempo, de modo a evidenciar a existência da biodegradação.
- ✓ Os resultados da extração indicaram ter ocorrido retenção dos compostos no solo por processos químicos e que o benzeno mostrou maior afinidade com o solo. Porém, como os resultados podem ter sofrido alguma

interferência da presença do fluxo preferencial e esta análise foi realizada uma única vez, ao final do experimento, não foi possível correlacioná-lo com a biodegradação dos compostos.

- ✓ Como não se dispunha do coeficiente de dispersividade longitudinal, α_L , para o solo, parâmetro necessário ao cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , e do fator de retardamento, R_d , não foi possível determinar o coeficiente de decaimento (λ) de cada composto utilizando o modelo proposto por Van Genuchten e Alves (1982).

5.2 Sugestões

Tendo em vista as dificuldades encontradas para a construção e instrumentação do lisímetro e os resultados iniciais obtidos neste trabalho, são propostas as seguintes sugestões:

- ✓ Para evitar ou minimizar possíveis alterações na microbiota do solo, não interromper o experimento entre a construção, instrumentação, contaminação e monitoramento do bloco.
- ✓ Durante a construção das paredes de graute sugere-se deixar uma área livre entre o bloco e a parede, para que seja possível compactar a bentonita ou o solo no intuito de impedir o fluxo preferencial pelas laterais.
- ✓ Utilizar uma manta de teflon, material mais flexível e ajustável do que a manta de alumínio, para envolver o bloco. Um material mais flexível torna mais fácil impedir o contato da solução com o produto cimentício e o fluxo preferencial. Ou realizar a compactação de solo e bentonita nas laterais do lisímetro no início do seu processo construtivo.
- ✓ Para avaliar a biodegradação de modo mais preciso é importante determinar, em diferentes amostras, o maior número possível de parâmetros que indiquem a ocorrência de tal processo, como análises de cromatografia gasosa para verificar a concentração dos compostos na água e no solo contaminados; pH; potencial redox; teor de umidade; aceptores de elétrons

(oxigênio dissolvido, Fe (III), sulfato e fosfato); subprodutos da atividade microbiana (por exemplo: Fe (II)) e atividade microbiana degradadora.

- ✓ Quando a montagem do experimento estiver funcionando nas condições de saturação e de fluxo permanente, determinar a dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento dos compostos no solo e utilizar algum modelo matemático como, por exemplo, o proposto por Van Genutchen e Alves (1982) para avaliar o parâmetro de decaimento, ajustando a curva do modelo aos dados de campo.

- ✓ Para evitar interferência das condições de contorno do bloco, poder-se-ia construir um experimento em grande escala, como o dessa dissertação, mas considerar somente a região central do bloco de solo para análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6457 (1986) – Amostra de Solo – Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6459 (1984) – Solo – Determinação do Limite de Liquidez.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6508 (1984) – Determinação da Massa Específica.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7180 (1984) – Solo – Determinação do Limite de Plasticidade.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7181 (1984) – Análise Granulométrica.

ADAM, G.; DUNCAN, H. *Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils*. Soil Biology & Biochemistry, vol. 33, p. 943-951, 2001.

ALVAREZ, P. J. J.; ILLMAN, W. A., *Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 1st ed., 608p, 2006.

ANDERSON, M. P. *Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems*. CRC- Critical Reviews in Environmental Control. Vol. 9, p. 97-156, 1979 (citado por ROWE, 1995).

ANP - Agência Nacional do Petróleo. *Dados Estatísticos. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2009. Comercialização*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 jan. 2010.

ARÊAS, V. F. *Estudo Experimental e Analítico do Transporte de Contaminantes em Meios Porosos*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 107p, 2006.

ASTM - American Society for Testing and Materials. *Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. E 1739 – 95, U. S.: ASTM, nov, 1995 (citado por Finotti et al., 2001).

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. *Groundwater contamination - Transport and Remediation*. Prentice Hall, 2nd ed., 604p., 1999.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo. *Emergências Químicas. Manual de Produtos Químicos*. Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp>. Acesso em: 27 jan. 2010c.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Emergências Químicas*. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/artigos/artigos_relatorios.asp>. Acesso em: 26 jan. 2010a.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Variáveis de qualidade das águas*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 13 dez. 2009.

CFSEMG - Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. *Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª aproximação*. Viçosa, 359p.,1999.

CHRISTENSEN, J. S.; ELTON, J. *Groundwater pollution primer. Soil groundwater pollution from BTEX*. CE 4594: Soil and groundwater pollution. Civil Engineering. Dept. – Virginia. Tech. 1996. Disponível em: <<http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>> . Acesso em: 28 jan. 2010.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N^o. 420, de 28 de dezembro de 2009.. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 27 jan. 2010.

CORSEUIL H. X.; MARINS, M. D. *Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas*. Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, vol. 41, n^o 3/4, p. 133 -138, jul/dez, 1998.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. *Natural Bioremediation Perspective for BTX – Contaminated Groundwater in Brazil: Effect of Ethanol*. Water Science Technology, vol. 34, n^o 7-8, p. 311 – 318, 1996.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Efeito do Etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 4, n^o 1 e 2, p. 71 – 75, 1999.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. *Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol*. Water Research, Vol. 38, p. 1449-1456, 2004.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D.M. *Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave?* Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 2, n^o2, p. 50 – 54, 1997.

COSTA, P. *Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chorume no Aterro Sanitário de Sauípe/Ba*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 190p., 2002.

Da SILVA, M.L.B.; ALVAREZ, P.J.J. *Enhanced anaerobic biodegradation of benzene-toluene-ethylbenzene-xylene-ethanol mixtures in bioaugmented aquifer columns*. Applied and Environmental Microbiology, vol. 70, n^o8, p. 4720-4726, 2004.

DEGEO – Departamento de Geologia. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2009.

DIBLLE, J. T.; BARTHA, R. Effect of environmental parameters on the biodegradation of soil sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 37, nº 4, p. 729 – 739, 1979.

DUARTE, K. S. *Avaliação do Risco Relacionado à Contaminação dos Solos por Hidrocarbonetos no Distrito Federal*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 259 p., 2003.

EPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A citizen's Guide to Thermal Desorption, Publication EPA/542/F/96/005, 1999 (citado por Silva, 2008).

EPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Citizen's Guide to natural attenuation, Publication EPA 542-F-96-015, 1996 (citado por Silva, 2002).

FERNANDO, A.F.B. Fe(III) como aceptor de elétrons na biodegradação de gasolina-etanol em solo tropical residual. Dissertação de Mestrado (em revisão), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, RJ, 112p, 2009.

FETTER, C.W. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, Inc., New Jersey, 2nd, 458p., 1999.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. *Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira*. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, vol. 6, nº. 2, p. 29-46, 2001.

FONTES, M.P.F. *Mineralogia dos solos*. Notas de aula, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. *Groundwater*. Prentice Hall, Inc., U.S., 604p, 1979.

GARDNER, W. R. *Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table*. Soil Science, Baltimore, vol. 85, p. 228 – 232, 1958 (citado por GUIMARÃES, L. M., 2008)

GELHAR, L. W. ; MANTOGLU, A.; WELTY, C.; REHFELDT, K. R. *A review of field - scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media*. Electric Power Research Institute EPRI EA – 4190 Project 2485 – 5, 1985 (citado por ROWE, 1995).

GILLHAM, R.W. *Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration. Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments*, Colorado State University, 1987.

GOOGLE EARTH, Imagem satélite do Campo Experimental, 2008.

GREEN, V.S.; STOTT, D.E.; DIACK, M. *Assay for fluorescein diacetate hydrolytic activity: Optimization for soil samples*. Soil Biology & Biochemistry, vol. 38, p.693-701, 2006.

GUIMARÃES, C. H. D. *Avaliação de Risco Ambiental de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, 315p, 2003.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A.O. *Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos*. Ciência Rural. vol.37, nº.4, p. 1192-1201, 2007.

JORGE, C.; MOURA, C. R.; LOPES, M. L.; GOMES - COELHO, A. *Interação de compostos orgânicos voláteis da gasolina com três tipos de solos. Parte I – Desenvolvimento do estudo de retenção*. Geotecnia, Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia, nº 113, p. 55 – 83, 2008.

LaGREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L.; Evans, J.C. *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Inc., Singapore, 1146 p., 1994.

LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R. *Microbial degradation of hydrocarbons in the environment*. Microbiological Reviews, vol. 54, nº 3, p. 305 – 304, 1990.

MALAMUD, E. S. T.; AMORIM Jr., C. J.; ROSÁRIO, M.; COURSEUIL, H., X. *Avaliação da atenuação natural dos contaminante BTEX e etanol em um derramamento controlado de gasolina através do balanço de massa*. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia sanitária e Ambiental, Campo Grande, MS, 2005. Disponível em: www.remas.ufsc.br.

MARCHAL, R.; PENET, S.; SOLANO-SERENA, F.; VANDECASTEELE, J.P. *Gasoline and Diesel Oil Biodegradation*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, vol. 58, nº4, p. 441-448, 2003.

MARGESIN, R.; ZIMMERBAUER, A.; SCHINNER, F. *Monitoring of bioremediation by soil biological activities*. Chemosphere, vol. 40, p. 339-346, 2000.

MARIANO, A. P. *Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, SP, 162p, 2006.

MAZZUCO, L. M. *Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, 86p, 2004.

MELLO, L.G. & BOSCOV, M.E.G. *Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais*. In: XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, Brasília, DF, 1998. Anais do XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG. vol. 4. Brasília. p. 195-214, 1998.

MELQUIADES, R.A.; LOBO, I.; GUEDES, C.L.B.; PINTO, J.P. *Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, vol.27, nº.2, p.113-120, 2006.

MITCHELL, J. K.; SOGA, K., *Fundamental of soil behavior*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 3rd ed., 577p, 2005.

MOHAMMED, N.; ALLAYLA, R. *Effect of groundwater velocity on pilot scale bioremediation of gasoline contaminated sandy aquifers*. Water, Air, and Soil Pollution, vol. 120, p. 315 – 329, 2000.

MONCADA, M.P.H. *Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associados à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 219p, 2004.

MONOD, J. *The growth of bacterial cultures*. Annual Review of Microbiology, vol. 3, p. 371 – 394, 1949.

MS - Ministério da Saúde, Portaria MS N° 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2010.

NASCENTES, R. *Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 153p, 2006.

NOBRE, M.M.M. *Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 214p, 1987.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, B.; NEVES, J. C. L. *Fertilidade do solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, 1ª edição, 206p, 2007.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. *A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol*. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, MS, 2005. Disponível em: www.remas.ufsc.br.

ÖSTERREICHER-CUNHA, P.; GUIMARÃES, J.R.D.; VARGAS, E.A.; SILVA, M.I.P. *Study of biodegradation processes of BTEX-ethanol mixture in tropical soil*. Water Air Soil Pollut, vol. 181, p. 303-317, 2007.

ÖSTERREICHER-CUNHA, P.; VARGAS, E.A.; GUIMARÃES, J.R.D.; LAGO, G. P.; ANTUNES, F. S.; SILVA, M.I.P. *Effect of ethanol on the biodegradation of gasoline in an unsaturated tropical soil*. International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 63, p. 208-216, 2009.

Petrobrás. *Petrobrás Distribuidora. Produtos. Automotivos. Gasolina*. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/PortalDeConteudo>>. Acesso em: 28 jan. 2010.

PINTO, C. S. *Curso Básico de Mecânica dos Solos*. Oficina de Textos, 247p, 2000.

RIBEIRO, R. *Recuperação da qualidade de águas contaminadas por gasolina usando reator anaeróbio de leito fixo*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, p. 150, 2005.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M. & BOOKER, J. R. *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. E & FN SPON, 1st, London, 390p, 1995.

SCHAWARTZ, F.; ZHANG, H. *Fundamentals of Groundwater*. Wiley, 592p, 2003.

SCHNEIDER, M. R., CORSEUIL, H. X., ROSÁRIO, M. *Avaliação dos métodos para determinação dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol em águas subterrâneas contaminadas por gasolina*. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Florianópolis, 2002. Disponível em: www.remas.ufsc.br.

SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D.E. Diffusion in saturated soil. Background. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3), p. 467- 484, 1991.

SHACKELFORD, C.D.; EDITED BY DANIEL, D. E. *Geotechnical Practice For Waste Disposal. Contaminant transport*. Chapman & Hall, 1st ed., Londres, p. 33-65., 683p, 1993.

SHACKELFORD, C.D.; ROWE, R.K. *Contaminant transport modeling*. In: Congress on Environmental Geotechnics Proceedings. Lisboa. p. 939-956, 1998.

SILVA, R.L.B. *Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população*. Tese de Doutorado, Departamento de Saneamento Ambiental, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ, 182p, 2002.

SILVA, R.L.B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N.; BRILHANTE, O.M. *Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil*. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, vol.18, nº 6, p. 1599-1607, 2002.

SILVA, S.P. *Degradação anaeróbia de BTEX em reatores alimentados com água contaminada por gasolina*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, p. 150, 2008.

SPARKS, D.L. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, 1996 (citado por Costa, 2002).

TAPAJÓS, P. B. A. *Estudo da mobilidade e da biodegradação de um óleo mineral em solos*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 205p. 2007.

THOMÉ, A.; KNOP, A. *Migração de contaminantes no solo*. In: II Simpósio Nacional de uso da água na agricultura, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, RS, 2006. Anais do II Simpósio Nacional de uso da água na agricultura, Passo Fundo, vol. 1., p. 1-14, 2006.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. *Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados*. Química Nova, vol. 27, nº 3, p. 441 – 446, 2004.

VAN GENUCHTEN, M. TH.; ALVES, W. J. *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation*. Technical Bulletin, nº1661, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture. 151 p, 1982.

VAN GENUTCHEN, M. T. "A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils". Soil Science, Soc. Am. J., vol. 44, nº 5, p. 892 – 898, 1980.

VICENTE, J. F.; VARGAS E. A.; ARARUNA, J. T. *Caracterização Hidrogeológica de uma Área Experimental no Campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*. In: I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, São Paulo, SP, 2009. Anais do I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, São Paulo, 2009.

WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M.A.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. *Aproximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water*. Groundwater Monitoring Rem., vol.Summer, p. 186-194, 1996.

YONG, R. N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands, 327 p., 1992 (citado por Moncada, 2004).

ANEXOS

Anexo II - Metodologia aplicada na análise de cromatografia gasosa em água contaminada por benzeno e tolueno pelo Laboratório de Cromatografia Gasosa da Química na UFV.

As análises dos compostos Tolueno e Benzeno foram realizadas em um Cromatógrafo a gás modelo CGMS – QP 5000 marca SHIMADZU, equipado com detector acoplado ao massa, utilizando a técnica de Hadspace.

Utilizou-se o modo SIM (Sistema de Monitoramento de íons) para cada composto. No caso do composto tolueno foram selecionados os íons 52, 78 e 94 e do composto Benzeno foram selecionados os íons 45, 65 e 91.

Para registro e análise dos cromatogramas, o aparelho é acoplado a um microcomputador, utilizando-se o programa GC Solution. Os componentes das amostras foram separados em uma coluna capilar marca Petrocol (100 m x 0,25 mm).

No campo, coletou-se em um frasco de hadspace com tampa de silicone um volume de 5 ml da amostra de água contaminada. Após chegar ao laboratório, esta foi levada para uma estufa a 70°C por 30 minutos para desprender os voláteis. Depois retirou da estufa e deixou esfriar por 1 minuto e, em seguida, foi realizada injeção manual dos voláteis no aparelho. A seringa foi acondicionada a cada injeção da amostra a 40°C por 30 minutos.

Para a separação cromatográfica, 2 mL de amostra foi injetado com auxílio de seringa de 10 mL (Hamilton®) em sistema Splitless. O gás hélio foi utilizado como carreador com velocidade linear programada para 69,5 cm/s e, originando uma pressão de 200 KPa. A purga foi ajustada para vazão de 3.6 mL/min.

As temperaturas do injetor e do detector foram de 260°C e 280°C respectivamente. A temperatura inicial da coluna foi de 60°C, aumentando em 4°C por minuto até atingir 190°C e finalmente 10°C até 250°C, totalizando 58.50 minutos de análise.

A identificação do pico de cada composto foi realizada pela comparação com o tempo de retenção dos picos presentes no padrão de Benzeno e Tolueno.. Para a integração da área dos picos, cada cromatograma foi integrado individualmente, por meio do Software Labquest Chromatography Data System® e confirmado em uma biblioteca acoplada ao massa.

Anexo I - Resultados de cromatografia gasosa da água contaminada coletada nos tubos de monitoramento durante o experimento (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Concentração dos compostos na água contaminada.

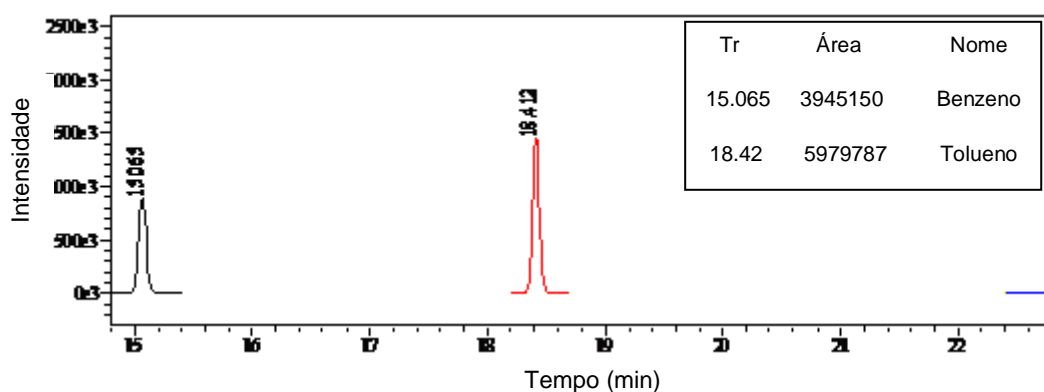
Dias	Compostos	Tubos de monitoramento														
		FM	RM	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	RJ	
Início (01/set)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	431,81	421,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		d.p.	±3,10	±4,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	326,15	315,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		d.p.	±2,74	±3,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7º (07/set)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	425,66	330,20	271,31	233,21	0,00	202,82	179,40	147,52	156,98	164,78	157,48	164,65	156,98	32,19
		d.p.	±3,74	±3,69	±7,33	±7,81	±0,00	±2,37	±2,18	±2,33	±10,39	±9,99	±1,90	±0,84	±7,71	±3,62
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	417,15	305,88	262,63	227,25	0,00	196,12	148,45	144,30	138,75	137,01	136,67	137,55	146,89	35,92
		d.p.	±3,30	±13,83	±6,96	±5,94	±0,00	±4,00	±2,65	±1,32	±6,73	±2,56	±6,63	±4,81	±2,42	±2,27
21º (21/set)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	438,62	312,91	239,98	246,21	258,13	241,10	244,63	210,74	207,83	210,55	194,56	191,25	185,67	41,66
		d.p.	±5,10	±13,13	±5,21	±12,58	±3,97	±6,54	±16,97	±3,18	±13,99	±5,17	±0,03	±17,16	±10,24	±0,27
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	416,95	308,99	236,55	275,70	245,82	249,47	234,71	245,41	220,82	231,26	214,77	173,13	164,37	37,29
		d.p.	±3,04	±1,33	±2,48	±14,69	±3,18	±3,27	±1,54	±5,91	±14,48	±4,34	±7,20	±0,84	±0,66	±1,27
28º (28/set)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	398,31	304,84	234,34	227,34	239,89	221,86	232,20	202,71	196,15	207,13	193,93	184,20	178,01	37,90
		d.p.	±11,54	±13,73	±4,08	±4,90	±3,34	±4,21	±26,25	±4,15	±8,35	±7,15	±0,51	±21,01	±14,90	±1,95
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	382,39	292,91	218,27	259,74	225,56	240,08	224,40	238,63	212,79	217,68	210,53	169,78	154,30	32,54
		d.p.	±2,87	±5,19	±2,64	±7,07	±5,47	±6,85	±6,62	±6,43	±9,53	±2,83	±5,53	±3,17	±4,95	±1,18
Dias	Compostos	Tubos de monitoramento														

			FM	RM	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	RJ
35° (05/out)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	356,31	294,04	229,92	225,27	228,49	215,19	231,79	191,27	192,97	199,25	197,00	190,87	195,87	37,49
		d.p.	±8,02	±2,83	±2,39	±3,15	±2,76	±4,13	±2,46	±4,01	±1,98	±5,39	±1,62	±3,62	±3,73	±0,88
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	327,28	258,37	204,42	220,33	210,15	221,48	205,01	214,37	201,21	207,85	194,67	188,87	184,61	28,84
		d.p.	±1,74	±3,29	±5,35	±4,29	±5,92	±7,54	±3,52	±3,57	±12,73	±5,34	±6,04	±6,20	±15,00	±1,21
49° (19/out)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	317,23	271,43	203,45	201,03	199,09	182,12	178,79	172,80	184,20	173,83	165,38	155,98	148,12	29,65
		d.p.	±18,89	±10,43	±7,53	±7,05	±3,31	±3,16	±3,34	±2,21	±5,40	±4,87	±9,01	±4,44	±2,88	±0,66
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	314,21	262,83	166,06	227,77	201,80	199,28	201,41	210,96	186,24	179,73	176,02	131,91	110,32	27,36
		d.p.	±17,49	±7,61	±13,75	±19,71	±4,13	±4,64	±9,05	±5,42	±8,54	±5,44	±16,51	±14,71	±9,95	±1,12
56° (26/out)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	378,53	296,91	198,44	196,26	183,38	171,81	164,28	141,54	152,12	141,67	136,55	129,47	133,73	24,34
		d.p.	±28,00	±17,40	±8,85	±1,68	±6,16	±8,62	±1,89	±6,86	±9,65	±3,03	±6,61	±5,69	±9,34	±1,51
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	374,60	281,78	159,86	175,98	159,93	152,71	157,57	158,09	140,00	152,49	150,20	100,18	111,51	27,01
		d.p.	±31,47	±12,96	±12,07	±19,64	±11,89	±5,92	±6,79	±8,37	±11,90	±1,39	±6,88	±1,59	±33,11	±1,16
70° (09/nov)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	406,81	306,90	249,12	233,94	213,56	198,32	188,17	167,24	108,13	156,08	96,96	91,87	98,67	32,87
		d.p.	±9,05	±14,24	±2,97	±6,95	±2,17	±3,00	±3,69	±5,29	±4,34	±6,46	±4,38	±6,71	±0,59	±1,98
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	444,99	335,78	217,12	186,47	183,44	164,43	146,56	146,23	100,14	157,47	106,21	99,81	91,73	34,61
		d.p.	±3,44	±9,21	±5,89	±2,03	±6,24	±8,03	±2,89	±2,80	±0,32	±1,65	±2,32	±1,10	±1,52	±0,54
84° (23/nov)	Benzeno	Média (mg.L ⁻¹)	439,41	300,03	267,18	232,98	211,49	194,45	195,92	173,52	120,00	186,47	121,16	114,92	102,57	39,55
		d.p.	±4,97	±1,40	±5,00	±1,70	±2,77	±1,68	±1,32	±14,11	±3,39	±5,57	±5,64	±13,50	±7,15	±0,46
	Tolueno	Média (mg.L ⁻¹)	415,69	304,75	237,98	196,02	187,72	169,95	167,66	163,81	108,03	178,41	124,86	105,72	110,32	39,16
		d.p.	±4,48	±4,53	±6,33	±3,19	±3,28	±6,32	±3,44	±4,98	±6,10	±9,45	±4,51	±5,29	±7,25	±0,90

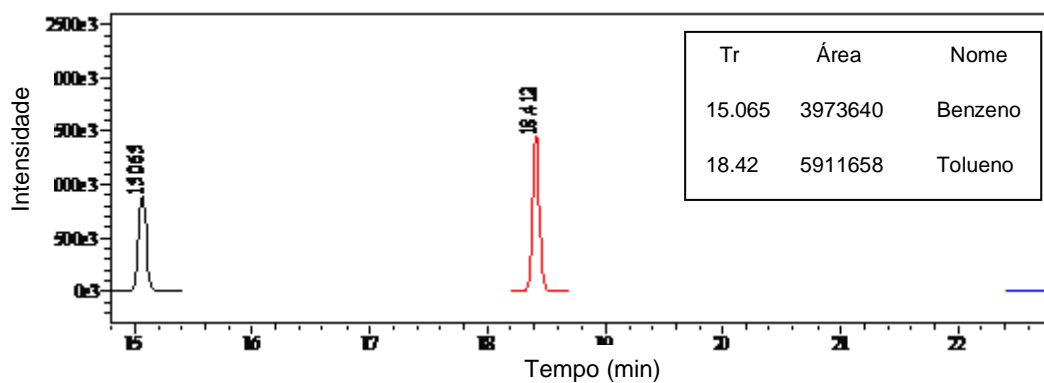
Anexo III - Teste preliminar para a aprovação da metodologia aplicada na análise de Cromatografia Gasosa em água contaminada por benzeno e tolueno sem a utilização de padrão interno.

Conforme a repetibilidade das áreas dos compostos apresentados nos cromatogramas abaixo, foi verificado pelo laboratório que a metodologia aplicada é confiável. Este fato é devido principalmente ao reparo geral e manutenção que o aparelho CG/MS teve recentemente (um pouco antes de iniciar as análises).

A - Cromatograma 01



B - Cromatograma 02



C - Cromatograma 03

