

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Marisa Pacheco Martins

Avaliação do comportamento da barreira física como técnica de remediação para o  
derramamento de biodiesel

Florianópolis, 2022

Marisa Pacheco Martins

Avaliação do comportamento da barreira física como técnica de remediação para o  
derramamento de biodiesel

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação  
em Engenharia Sanitária e Ambiental do  
Centro Tecnológico da Universidade Federal  
de Santa Catarina como requisito para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Dra. Manuela Balen

Florianópolis

2022

### Ficha de identificação da obra

Pacheco Martins, Marisa

Avaliação do comportamento da barreira física como técnica de remediação para o derramamento de biodiesel / Marisa Pacheco Martins ; orientador, Manuela Balen, 2022. 67 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Análise da barreira reativa permeável de biocarvão de casca de arroz.. 3. Avaliação dos hidrocarbonetos de petróleo na água subterrânea.. 4. Análise do comportamento dos microrganismos após a aplicação do biochar.. I. Balen, Manuela. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. III. Título.

Marisa Pacheco Martins

**Avaliação do comportamento da barreira física como técnica de remediação para o  
derramamento de biodiesel**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheira Sanitarista e Ambiental e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental

Florianópolis, 6 de março de 2022.



Documento assinado digitalmente

Maria Elisa Magri

Data: 24/03/2022 15:01:01-0300

CPF: 044.011.369-50

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dra. Maria Elisa Magri

Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**



Documento assinado digitalmente

Manuela Balen

Data: 24/03/2022 18:26:27-0300

CPF: 010.769.720-39

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Dra. Manuela Balen

Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

---

Me. Muriel Edyth Lumsden Szymanski Patricio  
Avaliadora

---

Prof. Dr. Pablo Heleno Sezerino  
Avaliador  
Universidade Federal de Santa Catarina

## AGRADECIMENTOS

Dedico a elaboração desse trabalho, primeiramente à minha querida orientadora Manuela Balen, que desde a primeira ideia do tema se fez disposta a orientação. Obrigada por acreditar no meu potencial e por ter me orientado sabiamente neste trabalho, além da amizade formada durante o período de bolsa de iniciação científica no REMA, amizade esta que levo para vida.

Ao REMA - Núcleo Ressacada e Pesquisas em Meio Ambiente e CENPS/Petrobras pela oportunidade de trabalhar com áreas contaminadas. Obrigada à equipe SCBR pelos meses de aprendizado em georreferenciamento, Bruna, Isa, Fernanda, Muriel e Nathi. E à equipe Protocolos pelos anos de trabalho no campo e laboratório, foram anos de muito crescimento.

Aos meus pais por viverem comigo o sonho de cursar engenharia na Universidade Federal de Santa Catarina, me apoiando em cada etapa desta jornada, com conselhos e suporte emocional.

Aos amigos feitos durante a graduação, Jéssica, Lidyana, Rhamany, obrigada por todo apoio, horas de estudo, cafés no CETEC e principalmente por todas as conversas.

Em especial Caroline e Samara, as integrantes que comigo, formam o trio de trabalhos e amizade. Obrigada por estarem ao meu lado desde o primeiro dia de aula e por vivermos juntas essa graduação, dando forças uma para a outra, fazendo trabalho juntas em intermináveis chamadas de vídeo, compartilhando o dia a dia por anos. Infelizmente a pandemia nos afastou fisicamente dos nossos últimos semestres do tão querido ambiente de estudo, do qual não pudemos nos despedir.

O futuro reserva a nós continuarmos compartilhando nossas conquistas na profissão e na vida pessoal.

Aos amigos de Garopaba, obrigada por estarem presente durante a graduação, ouvindo meus lamentos e me levando para espairer nos momentos de estresse.

## RESUMO

O crescente aumento dos vazamentos de combustíveis e por consequência a contaminação da água subterrânea e do solo é um assunto preocupante por diversos fatores, além da contaminação ambiental causada em ambos os locais, os aquíferos e rios não estão imunes de receber tais resíduos. A barreira reativa permeável é um método utilizado como remediação de áreas contaminadas por substâncias nocivas à saúde. É considerada uma técnica de remediação econômica e eficaz para controlar a deterioração contínua da qualidade do solo. A barreira é composta por trincheiras instaladas à jusante da contaminação, fazendo com que a barreira intercepte o fluxo da água subterrânea. Pode ser constituída de diversos materiais, em sua maioria, materiais oriundos de reaproveitamento de resíduos. Este trabalho tem por finalidade analisar o comportamento da barreira reativa permeável de biocarvão a partir da casca de arroz, como técnica de remediação aplicada em uma área de estudo do Núcleo de Pesquisas em Meio Ambiente – REMA. Para realizar a análise da eficiência da barreira de biocarvão quanto à descontaminação da água subterrânea e do solo, foram comparados os resultados da concentração dos compostos BTEX e HPA, visto que, são substâncias com potencial carcinogênico e com risco à saúde humana, obtidos por meio das análises realizadas em laboratório dos poços de monitoramento selecionados. Em corroboração, foi realizada contagem de microrganismos na área, para avaliar a presença de fungos e bactérias, importante para a análise da saúde do ambiente. Para o contaminante BTEX os resultados foram positivos em relação ao tratamento utilizado como técnica de remediação, para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos os que possuem maior peso molecular apresentaram deficiência na degradação e ainda apresentam valores acima do permitido pela Resolução CONAMA 420/2009. No entanto, grande parte dos HPA analisados apresentaram resultados positivos, indicando a diminuição da contaminação. Logo, a instalação da barreira reativa permeável e a adição do biochar na área elevaram o pH da área, favorecendo o aumento da população microbiana, dessa forma facilitando a degradação dos hidrocarbonetos de petróleo presentes na área de estudo, além de ser uma técnica de menor custo e utilizando um subproduto da indústria alimentícia.

**Palavras-chave:** Água subterrânea. Solo. Hidrocarbonetos de petróleo. Combustíveis. Barreira reativa permeável.

## ABSTRACT

The growing increase in fuel leaks and consequently the contamination of groundwater and soil is a matter of concern for several factors, in addition to the environmental contamination caused in both places, aquifers and rivers are not immune from receiving such waste. The permeable reactive barrier is a method used to remediate areas contaminated by substances harmful to health. It is considered an economical and effective remediation technique to control the continuous deterioration of soil quality. The barrier is composed of trenches installed downstream of the contamination, causing the barrier to intercept the flow of groundwater. It can be made up of different materials, most of which are materials from the reuse of waste. This work aims to analyze the behavior of the permeable reactive barrier of biochar from rice husk, as a remediation technique applied in a study area of the Núcleo de Pesquisas em Meio Ambiente – REMA. In order to analyze the efficiency of the biochar barrier in terms of groundwater and soil decontamination, the results of the concentration of BTEX and HPA compounds were compared, since they are substances with carcinogenic potential and a risk to human health, obtained from the analyzes carried out in the laboratory of the selected monitoring wells. In corroboration, a count of microorganisms was carried out in the area, to assess the presence of fungi and bacteria, important for the analysis of the health of the environment. For the BTEX contaminant, the results were positive in relation to the treatment used as a remeasurement technique, for polycyclic aromatic hydrocarbons, those with higher molecular weight showed deficiency in degradation and still present values above those allowed by CONAMA Resolution 420/2009. However, most of the analyzed HPAs showed positive results, indicating a decrease in contamination. Therefore, the installation of the permeable reactive barrier and the addition of biochar in the area raised the pH of the area, favoring the increase of the microbial population, thus facilitating the degradation of petroleum hydrocarbons present in the study area, in addition to being a technique of less cost and using a by-product of the food industry.

**Keywords:** Groundwater. Ground. Petroleum hydrocarbons. fuels. Permeable reactive barrier.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma barreira em uma área experimental. ....	25
Figura 2 - Localização da área de estudo.....	29
Figura 3 - Configuração da área experimental.....	30
Figura 4 - Localização dos poços piezométricos. ....	31
Figura 5 - Perfil estratigráfico da área experimental .....	32
Figura 6 - Configuração da área experimental após a instalação da barreira de biocarvão de casca de arroz.....	33
Figura 7 - Instalação da Barreira de Biocarvão de Casca de Arroz. ....	34
Figura 8 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente projeto.....	36
Figura 9 - Esquema representativo das diluições e plaqueamento microbiológico. ....	41
Figura 10 - Gráficos da concentração de HPA total nos poços monitorados. ....	46
Figura 11 - Relação da Carga Hidráulica X HPA Total no PM7 (montante da barreira).....	47
Figura 12 - Relação da Carga Hidráulica X HPA Total no PM17 (jusante da barreira). ....	48



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens dos sistemas de barreira. ....	26
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores orientadores para água subterrânea. ....	22
Tabela 2 - Valores orientadores para solo.....	23
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos da área de estudo.....	43
Tabela 4 - Resultados analíticos de BTEX para água subterrânea. ....	44
Tabela 5 - Resultados analíticos das concentrações de HPA para água subterrânea (continua). .....	49
Tabela 6 - Resultados analíticos das concentrações de HPA para água subterrânea (continua). .....	51
Tabela 7 - Resultados analíticos de BTEX para solo.....	54
Tabela 8 - Resultados analíticos das concentrações de HPA para solo. ....	55
Tabela 9 - Contagem de fungos e bactérias do biocarvão antes da adição nas barreiras (T0). 56	
Tabela 10 - Resultados da contagem de fungos a partir de biocarvão coletado na barreira de biocarvão.....	56
Tabela 11 - Resultados da contagem de bactérias a partir de biocarvão coletado na barreira de biocarvão.....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ABNT** Associação Brasileira de Normas Técnicas

**ANP** Agência Nacional do Petróleo

**BTEX** Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos

**BRP** Barreira Reativa Permeável

**CETESB** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CENPES** Centro de Pesquisa e desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

**CONAMA** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**FL** Fase Livre

**HPA** Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

**LNAPL** Líquido Leve Menos Denso que a Água

**ND** Não Detectado

**REMA** Núcleo de Pesquisas em Meio Ambiente

**SVE** *Soil Vapor Extraction*

**VI** Valor de Investigação

**USEPA** *United States Environmental Protection Agent*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1 ÁREAS CONTAMINADAS POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO .....	17
3.2 COMBUSTÍVEIS .....	18
<b>3.2.1 Diesel</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.1 Biodiesel</b> .....	<b>19</b>
3.2.1.1 Biodiesel de palma .....	20
3.3 GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS .....	20
<b>3.3.1 Legislação para análise de água subterrânea e solo contaminados por HPA</b> .....	<b>21</b>
3.4 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA .....	23
3.5 BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL .....	24
<b>3.5.1 Biochar de casca de arroz</b> .....	<b>27</b>
3.6 MICROBIOTA DO SOLO .....	27
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
4.1 ÁREA DE ESTUDO .....	29
<b>4.1.1 Barreira de Biocarvão de Casca de Arroz</b> .....	<b>32</b>
4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS .....	35
4.3 ENSAIO EXPERIMENTAL .....	36
<b>4.3.1 Coleta das amostras de água subterrânea</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3.2 Coleta das amostras de solo</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3.3 Análise de BTEX em Água Subterrânea</b> .....	<b>38</b>
<b>4.3.4 Extração e Análise de HPA em Água Subterrânea</b> .....	<b>38</b>

<b>4.3.5</b>	<b>Análise de BTEX no solo.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Extração e Análise de HPA no solo.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.7</b>	<b>Contagem de microrganismos de placa.....</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
5.1	ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	42
5.2	RESULTADO DO MONITORAMENTO DE BTEX E HPA EM ÁGUA SUBTERRÂNEA .....	43
5.3	RESULTADO DO MONITORAMENTO DE BTEX E HPA DE SOLO .....	53
5.4	CONTAGEM DE MICRORGANISMOS DE PLACA .....	56
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>60</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A degradação causada ao ambiente é um assunto em debate constante há décadas até os dias atuais. Em meio aos desastres naturais oriundos de diversos fenômenos, como enchentes, terremotos e furacões, estão os derramamentos de substâncias químicas nocivas em solos e águas subterrâneas. Essas substâncias além de alterarem a qualidade do ambiente local, colocam em risco a contaminação dos aquíferos usados para o sistema de abastecimento de água para o consumo humano. Existem várias fontes que podem ser potencialmente poluidoras, como por exemplo os postos de combustíveis, que trabalham com derivados de petróleo (LORENZETT; ROSSATO, 2010).

Obtido através do processo de destilação do petróleo, o óleo diesel é o combustível mais comercializado no mercado brasileiro, utilizado no setor rodoviário no transporte de cargas e passageiros e na indústria na geração de energia, em máquinas na construção civil e no setor agrícola. O óleo diesel sem a adição de biodiesel é denominado “óleo diesel A” (PETROBRAS, 2021). No Brasil, o diesel produzido em maior escala é o óleo diesel automotivo comum, com teor de enxofre variando entre 50 a 500 mg/kg, denominado como S10 ou S50 (ANP, 2003). É um líquido amarelado viscoso, límpido, pouco volátil, possui cheiro forte e marcante e com um nível de toxicidade mediano, com possível efeito carcinogênico (FLORES, 2015).

O biodiesel é obtido através do processo de transesterificação, que consiste numa reação química de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, que pode ser etanol ou metanol (STATTMAN et al., 2014). A escolha da matéria-prima se dá principalmente por fatores geográficos e econômicos, porém com o aumento do consumo de biocombustíveis há a necessidade de diversificar a matéria-prima. O óleo de palma no que lhe concerne, apresenta vantagens devido à baixa necessidade energética na sua produção, tendo uma produtividade 10 vezes maior comparando-se a produtividade do óleo de soja (MÜLLER, 2017).

O gerenciamento de áreas contaminadas, objetiva reduzir, para níveis aceitáveis, os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente em decorrência da exposição às substâncias provenientes de áreas contaminadas. Com o auxílio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características das áreas e dos impactos decorrentes da contaminação, pode-se realizar o manejo adequado até se definir as medidas cabíveis e aplicáveis para o encerramento do caso de contaminação (GU et al., 2018).

Para realizar a descontaminação desses solos e águas subterrâneas contaminados por hidrocarbonetos de petróleo ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos processos físicos,

químicos e biológicos, entre eles a adsorção com carvão ativado, bioventilação, biorremediação *in situ*, biorreatores, extração com solventes, extração de vapores do solo SVE (*Soil Vapor Extraction*), incineração, torres de aeração, entre outras técnicas. Além da descontaminação das áreas, estas técnicas podem ser utilizadas para controlar o movimento da pluma de contaminação (CORSEUIL; WEBER, 1994).

Cada técnica de tratamento é definida de acordo com fatores como: condições físicas, químicas e biológicas do local contaminado, o nível de concentração do contaminante e o tempo requisitado para a remoção do composto (ANDRADE, 2010). As técnicas de remediação possuem tratamentos *in situ*, para contenção dos contaminantes ou aplicação de processos baseados na atenuação natural realizados no local da contaminação e os tratamentos *ex situ*, onde o material contaminado é retirado do local e direcionado para o tratamento adequado e o solo removido é incinerado ou encaminhado para aterros industriais como resíduos perigosos (PEREIRA, 2009).

Um fator importante a ser analisado na remediação do solo contaminado é sua microbiota, responsável pelas principais transformações nos ciclos biogeoquímicos, na reciclagem da matéria orgânica, degradando xenobiontes, fixando nitrogênio atmosférico e produzindo gases relacionados ao efeito estufa. Além de reter as substâncias tóxicas, auxiliando no tratamento de áreas com solo contaminado (SILVEIRA; FREITAS, 2007).

Dentre as técnicas *in situ* existentes para o tratamento de águas subterrâneas e solo, o presente trabalho abordou como técnica a barreira reativa permeável. O uso do biocarvão nesta técnica tem como finalidade aumentar a fertilidade do solo, servindo com fonte de carbono e devido à alta área superficial permite a adsorção de compostos e a colonização microbiana (MOHANTY et al., 2018). A barreira foi instalada na transversal em relação ao fluxo de água e podendo ser produzida por diversos materiais, neste caso foi composta de biocarvão de casca de arroz, a fim de conter os hidrocarbonetos de petróleo presentes no derramamento.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o comportamento da barreira física de biocarvão de casca de arroz como técnica de remediação *in situ* para uma área contaminada com biodiesel e diesel.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência da barreira de biocarvão no tratamento da contaminação da água subterrânea para os compostos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA);
- Analisar o comportamento dos microrganismos na barreira reativa permeável a partir do biocarvão de casca de arroz;



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ÁREAS CONTAMINADAS POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

O petróleo é a principal fonte de matéria-prima dos combustíveis utilizados no mundo, formado da decomposição da matéria orgânica das plantas e dos animais, carbono, hidrogênio, porções de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os combustíveis derivados do petróleo são compostos por hidrocarbonetos em diferentes proporções, são formados por átomos de carbono e hidrogênio (SOUZA, 2016).

Os hidrocarbonetos representam a maior porção na composição do petróleo. Classificados em hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (isômeros: *orto*, *meta*- e *para*-xileno), conhecidos também como BTEX, sua principal característica é a presença do anel benzênico. Além desses compostos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) também são avaliados num processo de tratamento de áreas contaminadas (ANDRADE, 2010).

Os HPAs são potencialmente carcinogênicos ao homem e aos organismos marinhos. Sua atividade mutagênica está relacionada com o formato e estrutura molecular ao qual os isômeros dos poliaromáticos concerne com a atividade biológica e conseqüentemente com sua toxicidade (CETESB, 2008). Um dos impactos observados sobre o efeito carcinogênico dos hidrocarbonetos de petróleo foi o aumento na incidência de câncer em trabalhadores associados ao petróleo, incluindo câncer de pele, pulmão, bexiga, fígado e estômago, além de efeitos reprodutivos, neurológicos e de desenvolvimento. Quando os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entram em contato com o solo ocasionam danos biológicos primários, impossibilitando o fornecimento de água, oxigênio, nutrientes e luz, afetando a fertilidade do solo, reduzindo a qualidade e produtividade, tornando-o impróprio para cultivo e investimento (KOSHLAF, 2017).

Para suceder a degradação dos hidrocarbonetos, deve ocorrer uma reação redox, onde o hidrocarboneto é oxidado, sendo um doador de elétrons e um aceptor de elétrons é reduzido. Alguns compostos aceptores de elétrons são por exemplo: oxigênio molecular ( $O_2$ ); íon nitrato ( $NO_3^-$ ); óxidos de ferro III e íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). A introdução do oxigênio na água subterrânea promove a biodegradação aeróbica e pode ser realizado por sistemas de aeração *in situ* (PEREIRA, 2009).

Ao longo dos anos vêm sendo desenvolvidos diversos estudos para a escolha da técnica mais adequada de tratamento ao local contaminado por hidrocarbonetos de petróleo (HPA e

BTEX), no entanto varia conforme as condições apresentadas na área de contaminação e o custo disponível para a realização do tratamento.

## 3.2 COMBUSTÍVEIS

### 3.2.1 Diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, sua composição é formada principalmente de hidrocarbonetos (átomos de hidrogênio e carbono), tendo em menores quantidades o oxigênio, nitrogênio e o enxofre, possui ponto de fulgor de 36 °C, densidade a 20 °C de 836,9 kg/m<sup>3</sup> e ponto de ebulição entre 180 °C e 360 °C (MENEZES, 2011). A obtenção do óleo diesel no processamento do petróleo bruto acontece através da destilação. Nesta etapa, o óleo mineral é separado em GLP (gás liquefeito de petróleo), naftas, querosene de aviação, óleo diesel, gasóleo pesado e resíduo de vácuo (ALEME, 2011).

Os hidrocarbonetos saturados de cadeias longas de alcanos de C10 e C20 predominam na composição do óleo diesel. Para suprir a demanda de mercado durante todo o ano, as refinarias variam na composição dos hidrocarbonetos conforme a estação do ano, quando o clima está mais frio são incorporados componentes com baixa faixa de temperatura de ebulição e em climas mais quentes componentes com alta faixa de temperatura de ebulição, alterando o processo de estocagem e o processamento do combustível conforme a estação do ano (SPEIGHT, 2006).

Segundo Biermann (2018) o óleo diesel ao atingir o solo tem seus componentes separados em três fases: dissolvida, líquida e a gasosa. Ao percolar pelo solo a dispersão dos componentes não ocorre de maneira homogênea, dependendo das propriedades físicas e químicas do meio e do fluido percolante. Uma pequena fração dos componentes do óleo se dissolve em água do lençol freático, a parte líquida fica retida nos espaços do solo, chamada fase residual, enquanto a fase gasosa evapora, originando a contaminação atmosférica.

### 3.2.1 Biodiesel

Nas últimas décadas o uso de combustíveis fósseis aumentou de forma considerável, principalmente devido ao crescimento populacional e o uso do petróleo e seus derivados na manutenção das atividades industriais e tecnológicas. Durante a segunda metade do século XX o interesse pelas fontes alternativas de energia aumentou por fatores como: problemas no abastecimento do petróleo; elevação dos preços devido aos custos de produção, prospecção em áreas remotas e o aumento do impacto ambiental decorrente do uso de fontes não renováveis de energia. Portanto, é fundamental o uso de alternativas possíveis de biocombustíveis líquidos derivados de óleos vegetais (RAMOS, 2011).

O biodiesel é obtido através do processo de transesterificação, que consiste numa reação química de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, que pode ser etanol ou metanol. O resultado desta reação pode ser éster metílico ou etílico (biodiesel), e a glicerina (OLIVEIRA et al., 2017). Este combustível pode ser produzido por inúmeras categorias de matéria-prima, sendo elas de origem animal (sebo) ou de origem vegetal (óleos de soja, palma, mamona, canola, girassol, coco) ou até por óleos de descarte de frituras (MÜLLER, 2017).

Inicialmente a matriz energética brasileira instituiu através da lei nº 11.907 de 13 de janeiro de 2005 a adição do percentual mínimo de 2%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país. (BRASIL, 2005). Atualmente vigora a lei nº 13.262 de 23 de março de 2016, que determina o percentual mínimo de adição de 10% de biodiesel ao diesel comercial brasileiro (BRASIL, 2016).

O uso de biodiesel como combustível em motores é observado no estudo de Malt et al. (2018), onde foi produzido biodiesel em laboratório através do processo de transesterificação do óleo vegetal após a sua utilização, evitando o descarte inadequado no meio ambiente. Foi utilizado metanol na presença de NaOH como catalisador, visando criar um biocombustível para substituir o diesel de origem fóssil. O biodiesel produzido foi testado em um motor Turbodiesel Intercooler, modelo 2016, da marca KIA, após a introdução do biocombustível o funcionamento foi imediato de forma similar ao diesel.

Quando comparado ao diesel, o biodiesel oferece vantagens ao meio ambiente, na redução de emissões de partículas de carbono na forma de fumaça, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Além de ser um combustível biodegradável produzido a partir de fontes renováveis, como os óleos vegetais. No entanto, a

competição entre a produção de alimentos e a produção de combustível, resulta em um aumento no valor dos grãos elevando o custo de produção (ROSSI et al., 2018).

### 3.2.1.1 Biodiesel de palma

A palma é uma oleaginosa de origem africana trazida para o Brasil no século XVII, por se desenvolver bem em regiões tropicais e de clima quente e úmido com precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano, adaptou-se ao litoral baiano. Possui destaque em relação aos óleos e gorduras, por produzir mais óleo que a soja, o amendoim e o coco, além de ser extraído por prensagem, dispensando o uso de solventes (GABRIEL, 2015).

Dos óleos vegetais mais comercializados no mercado internacional, o óleo de palma é líder mundial em comércio e consumo (LOPES; SAMPAIO, 2020). Extraído da polpa dos frutos nos cachos das palmeiras, sua produção sustenta a indústria alimentícia, em produtos como margarinas, sorvetes, biscoitos, chocolates e também é utilizado para frituras por manter suas propriedades mesmo em altas temperaturas. Além da indústria alimentícia, é utilizado na fabricação de produtos de higiene, cosméticos e fármacos (ABRAPALMA, 2011).

O fruto do dendê é cientificamente chamado de *Elaeis guineenses* e possui uma quantidade significativa de lipídios, com distribuição de cerca de 73% no mesocarpo e 32% nas sementes. Os principais componentes do óleo extraído no mesocarpo são ácidos graxos livres, já nas sementes é o triacilglicerol. A composição química do óleo de palma revela uma relação de quase 1:1 no teor de ácidos graxos saturados e insaturados, com alta porcentagem de monoinsaturados (OLIVEIRA et al., 2017).

## 3.3 GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

O solo possui características que permitem a infiltração da água por seus poros, até que atinja níveis de saturação, que são divididos em zonas saturadas e zonas não saturadas. A água subterrânea encontra-se nas zonas saturadas, onde os poros são preenchidos por água. Logo, caso ocorra uma contaminação no solo, evidentemente repercutirá nas águas subterrâneas, assim alterando sua qualidade ocorrendo a migração vertical que a contaminação se dá por processos físico-químicos de transferência de massa, e até mesmo a presença de fase livre. Por este motivo, há uma forte preocupação da migração dos poluentes através do solo na zona não saturada, uma vez que esses, dependendo do volume podem migrar até atingir para as águas

subterrâneas e atingir as águas superficiais, oferecendo uma ameaça à qualidade dos recursos hídricos utilizados no abastecimento público, industrial e agrícola (CETESB, 2001).

A avaliação ambiental de áreas contaminadas visa analisar a situação do solo e da água subterrânea do local contaminado, de modo a estabelecer qual o grau de contaminação e qual a técnica de remediação será empregada. A escolha da técnica de remediação deve ser baseada na avaliação das características físicas do solo, no tamanho da pluma de contaminação, na localização das fontes dos contaminantes, na existência de zonas de descarga e na presença de contaminantes nas fases livre, residual ou adsorvida (TAVARES, 2010).

Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2021) para realizar o gerenciamento dessas áreas faz-se necessário realizar um conjunto de ações visando identificar, caracterizar e implementar medidas de intervenção nos locais. A metodologia utilizada pelo manual executa dois processos, são eles: processo de identificação de áreas contaminadas e o processo de reabilitação de áreas contaminadas (CETESB, 2021).

Para estabelecer os valores de referência de qualidade e dos valores de intervenção, para solos e águas subterrâneas, uma revisão da literatura sobre padrões e legislações internacionais foi compilado na Resolução do CONAMA 420/2009. Uma área é considerada contaminada, se as concentrações das substâncias de interesse ambiental estiverem acima de um dado limite denominado valor de intervenção, indicando a existência de um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana (CETESB, 2001).

Para a contaminação de solos e água subterrâneas por petróleo e seus derivados, devido à toxicidade, permanência no meio ambiente e os efeitos carcinogênicos causados a comunidade animal e humana, os compostos mais importantes a serem analisados e estudados são BTEX e HPA (ANDRADE, 2010).

### **3.3.1 Legislação para análise de água subterrânea e solo contaminados por HPA**

Para realizar a análise dos parâmetros de BTEX e HPA na água subterrânea e no solo devem ser considerados os valores orientadores estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 420/2009, onde estão estabelecidas as diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA 420, 2009). Vale ressaltar que as substâncias que não são consideradas pela Resolução CONAMA, são utilizados valores orientadores definidos pela USEPA (2021) no documento *Regional Screening Levels (RSLs)* (USEPA, 2021).

Do grupo dos hidrocarbonetos aromáticos são analisados: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, já do grupo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são: naftaleno, metilnaftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno ou benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno. As Tabela 1 e Tabela 2 apresentam os contaminantes analisados em laboratório para água subterrânea e para solo, respectivamente. Além de apresentar os valores orientadores e as fontes utilizadas para cada contaminante.

Tabela 1 - Valores orientadores para água subterrânea.

<b>Contaminante</b>	<b>CONAMA (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>EPA (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>
Benzeno	5	-
Tolueno	700	-
Etilbenzeno	300	-
Xilenos	500	-
Acenafteno	-	530
Acenaftileno	-	-
Antraceno	-	1800
Benzo(a)antraceno	1,75	-
Benzo(b)fluoranteno	-	0,25
Benzo(g,h,i)pirileno	-	-
Benzo(a)pireno	0,7	-
Criseno	-	25
Dibenzo(a,h)antraceno	0,18	-
Fenantreno	140	-
Fluoranteno	-	800
Fluoreno	-	290
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,17	-
Metilnaftaleno	-	36
Naftaleno	140	-
Pireno	-	120

Fonte: Adaptado de CETESB (2001) e USEPA (2021).

Tabela 2 - Valores orientadores para solo.

<b>Contaminante</b>	<b>CONAMA (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>EPA (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>
Benzeno	0,06	-
Tolueno	35	-
Etilbenzeno	30	-
Xilenos	25	-
Acenafteno	-	3600
Acenaftileno	-	-
Antraceno	-	18000
Benzo(a)antraceno	9	-
Benzo(b)fluoranteno	-	1,1
Benzo(g,h,i)pirileno	-	-
Benzo(a)pireno	0,4	-
Criseno	-	110
Dibenzo(a,h)antraceno	0,15	-
Fenantreno	15	-
Fluoranteno	-	2400
Fluoreno	-	2400
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	2	-
Metilnaftaleno	-	240
Naftaleno	30	-
Pireno	-	1800

Fonte: Adaptado de CETESB (2001) e USEPA (2021).

### 3.4 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA

Em uma área que apresenta contaminação confirmada por estudos ambientais deve ser realizada a remediação ou recuperação da área, depende do uso final pretendido para o local. A recuperação tem o objetivo de adequar o tratamento da área ao seu uso posterior. Já a remediação é a aplicação de uma técnica ou um conjunto de técnicas na área contaminada, promovendo a descontaminação da área, de forma total ou parcial e garantindo o uso futuro da mesma com limites aceitáveis pela legislação do risco à saúde humana (AREND et al., 2011). Cada caso de contaminação deve ser avaliado de forma individual conforme as especificidades apresentadas na avaliação ambiental, além disso, a técnica de tratamento depende de fatores como: condições físicas, químicas e biológicas do local contaminado; concentração do

contaminante; tempo requerido para a degradação ou remoção do composto alvo (ANDRADE, 2010).

Uma das classificações utilizadas nos métodos de descontaminação de água subterrânea e solo é a descontaminação *in situ* e a *ex situ*. Na descontaminação *in situ* o tratamento é aplicado no próprio terreno contaminado, por não precisar deslocar o material contaminado durante o processo, é considerada mais segura (FLORES, 2015). A principal característica de muitas técnicas *in situ* é a capacidade de controlar e monitorar os fluidos e reagentes no subsolo, fundamental para a eficiência do tratamento da contaminação (EPA, 2006).

As metodologias utilizadas nos tratamentos *in situ* são processos químicos, físicos ou biológicos para degradar, remover ou imobilizar contaminantes do solo e da água subterrânea sem remover a massa de solo. O tratamento químico/físico inclui extração de vapor do solo, solidificação/estabilização, lavagem do solo, oxidação química e separação eletrocinética. No tratamento térmico as técnicas utilizadas são: aquecimento por resistividade elétrica, injeção e extração de vapor, aquecimento condutivo, aquecimento por radiofrequência e vitrificação (EPA, 2006).

No método de descontaminação *ex situ* o solo contaminado é removido, descontaminado e então re-depositado. Pode ser aplicado “*on-site*”, onde o tratamento é feito da área que o solo foi removido; ou “*off-site*”; quando o solo é transferido para um local de tratamento (BRAGATO, 2006). As técnicas utilizadas para este método são: escavação, incineração do solo e bombeamento (FLORES, 2015).

As técnicas de remediação *in situ* apresentam menor custo comparadas às técnicas *ex situ*, além de não provocarem contaminações secundárias. Visto que na remediação *ex situ* o material contaminado é encaminhado para o local de tratamento. Cada técnica de tratamento possui suas vantagens e limitações, salienta-se a importância do estudo criterioso que deve ser realizado antes da adoção da técnica, incluindo a previsão da evolução das plumas de contaminação, a metodologia de avaliação de risco e o monitoramento durante o período necessário para se obterem as metas de remediação desejáveis (ANDRADE, 2010).

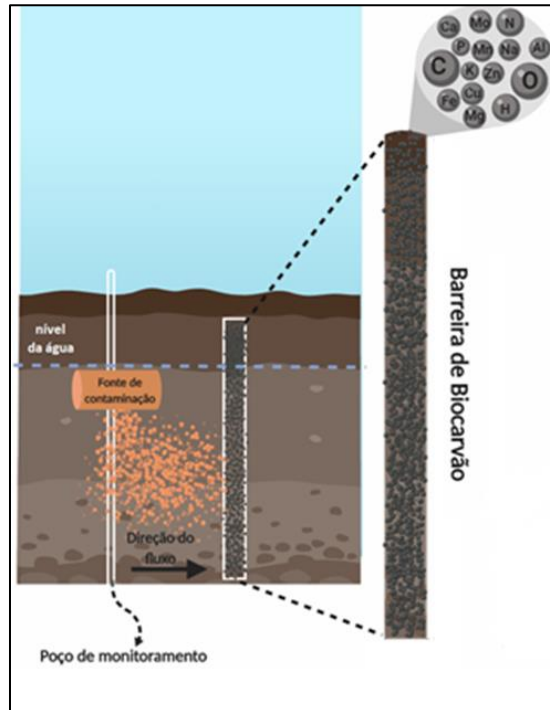
### 3.5 BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL

O sistema de uma barreira reativa permeável é composto por trincheiras instaladas à jusante da fonte de contaminação, como mostra a Figura 1, a barreira intercepta o fluxo de água contaminada. São preenchidas por um material poroso e mais permeável que o aquífero que contém a água subterrânea contaminada. Esta característica atrai as linhas de fluxo,



direcionando os contaminantes até a barreira, após fluírem pelo material permeável, os contaminantes são retirados por adsorção ou transformados em compostos menos nocivos, ou imóveis (USEPA, 1998).

Figura 1 - Representação esquemática de uma barreira em uma área experimental.



Fonte: Relatório do Projeto Protocolos imagem elaborada por Balen (2019).

Os sistemas de barreira visam tratar os contaminantes à medida que as subterrâneas passam por uma barreira reativa ou conter as águas subterrâneas para evitar a migração de contaminantes em gradientes descendentes. Existem dois tipos principais de sistemas de barreiras, as reativas que abrangem (barreiras reativas em formato de funil e barreiras reativas contínuas) e os sistemas de muros de corte (CRC CARE, 2018).

Os sistemas de barreira reativa, compreendem a instalação de zonas de tratamento na direção do fluxo de água subterrânea, permitindo que a pluma de contaminação se mova passivamente através da zona de tratamento permeável, na medida que o contaminante é transformado em uma forma menos tóxica. O sistema de muro de corte, também conhecido como barreiras verticais ou físicas, consiste em paredes impermeáveis instaladas na subsuperfície para conter a água subterrânea e impedir a migração de contaminantes além da parede. Também é utilizado para controlar e alterar a direção do fluxo de água subterrânea para evitar a migração de contaminantes ou direcionar o fluxo para a zona de tratamento (CRC CARE, 2018). O Quadro 1 apresenta as vantagens e desvantagens de ambos os sistemas.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens dos sistemas de barreira.

<b>Modelo de Sistema</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Barreiras Reativas	Solução sustentável de remediação, utilizando processos passivos sem produtos químicos; Pode potencialmente tratar uma ampla gama de contaminantes; Instalado abaixo do solo, pode permitir o uso da superfície terrestre; Pode funcionar por anos e possivelmente por décadas sem exigir manutenção.	Não trata a fonte de contaminação; Necessita de monitoramento regular de longo prazo para medir a eficiência quanto aos critérios de remediação; Os constituintes da água subterrânea podem reagir com o meio de tratamento e limitar a vida útil do meio reativo; Pode não ser viável para plumas de contaminação profunda devido a problemas de construção e custos.
Muro de Corte	Pode ser usado em qualquer grupo de contaminantes; Pode ser combinado com outras técnicas de remediação.	Não trata a fonte de contaminação; Requer grande volume de perturbação do solo; Os materiais de construção podem degradar-se temporariamente, sujeito a corrosão ácida.

Fonte: Adaptado de CRC CARE (2018).

O material reativo utilizado na barreira permeável deve ser caracterizado e compatível com o ambiente que será tratado, para que não ocorra reações químicas adversas ao reagirem com os contaminantes constituintes na pluma de contaminação. Para diminuir os custos do sistema da barreira reativa permeável, o material reativo não deve ser prontamente solúvel ou ter sua reatividade esgotada, além dessas especificações o material deve estar prontamente disponível no mercado a um custo baixo e ser seguro para o manuseio, garantindo a segurança da equipe de instalação (USEPA, 1998).

As barreiras reativas permeáveis apresentam vantagens em relação a outras técnicas de tratamento, pois são aplicadas no próprio local da contaminação e possuem baixo custo de operação, sendo 50% mais barato que os métodos tradicionais de bombeamento e tratamento em superfície (*pump-and-treat*) (IKUTA, 2021).

Para realizar a instalação de uma barreira reativa permeável, é necessário avaliar a forma que será instalada, podendo ser permanente, semipermanente ou substituível. Analisar o

custo da instalação, a seleção e caracterização do material reativo, especificando dados como: granulometria; umidade gravimétrica e densidade das partículas (MANENTI, 2008). Além das características do material reativo, é necessário estudar as propriedades do aquífero e das águas subterrâneas, fatores como: profundidade do lençol freático, porosidade efetiva, direção preferencial do fluxo da água subterrânea, condutividade hidráulica e velocidade intersticial (CRC CARE, 2018). Após a instalação da barreira, é necessário realizar o monitoramento da água resultante do tratamento, ou seja, jusante da BRP (MANENTI, 2008).

### **3.5.1 Biochar de casca de arroz**

O biochar, conhecido também por biocarvão, é o produto formado pela pirólise do carvão vegetal, este processo consiste na degradação térmica de subprodutos agrícolas com pouquíssima concentração de oxigênio. O aquecimento da biomassa em condições anóxicas e temperaturas de 100 °C a 900 °C acarreta a formação de um material poroso, carbonáceo, estável e com alta superfície de contato (QIAN et al., 2016). O biocarvão, também conhecido como biochar, é um tipo de substância porosa rica em carbono com abundantes grupos funcionais orgânicos ativos e estruturas aromáticas de carbono com um valor de pH básico (alcalino), troca de cátions, grande área de superfície específica e carga superficial negativa, tornando sua aplicação uma forma de elevação do pH solo, adicionalmente, suas propriedades o tornam capaz de adsorver contaminantes, em particular íons (CHENG et al., 2020).

A aplicação do biochar no solo aumenta o sequestro de carbono do solo e melhora a fertilidade, devido à forte quebra de matéria orgânica não carbonizada e a absorção de matéria orgânica carbonizada com a alta hidrofobicidade e aromaticidade são responsáveis pela alta afinidade por contaminantes orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, logo o biochar pode pré-concentrar os HPA em solo contaminado (CHEN e QIAN, 2012).

## **3.6 MICROBIOTA DO SOLO**

A microbiota do solo revela características importantes quanto à qualidade do solo, a biodiversidade dos microrganismos presentes e indica a saúde do ambiente. Regular a biota do solo, junto a processos de decomposição de resíduos orgânicos e degradação de poluentes químicos, influenciam na ciclagem de nutrientes e na estrutura do solo, os microrganismos presente no solo são utilizados como indicadores da saúde ou qualidade do solo (*apud* KENNEDY, 1998).

Nos primeiros 20 cm do solo encontra-se a maior concentração microbiológica, devido à maior disponibilidade de matéria orgânica presente nesta zona superficial ocasionado pela deposição de material vegetal. Os microrganismos frequentemente encontrados no solo são, bactérias aeróbias e anaeróbias, actinomicetos, fungos e algas. A distribuição e a quantidade desses microrganismos variam de acordo com o horizonte do perfil do solo. A adição ou a remoção de elementos externos ao ambiente natural, gera impacto no grupo biológico encontrado no solo. Os impactos mais frequentes são quanto às mudanças rápidas de pH e temperatura dos solos, de aeração, de agregação, de umidade e circulação hídrica, de disponibilidade de nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio, potássio, de porosidade entre outras (MOREIRA E SIQUEIRA, 2006).

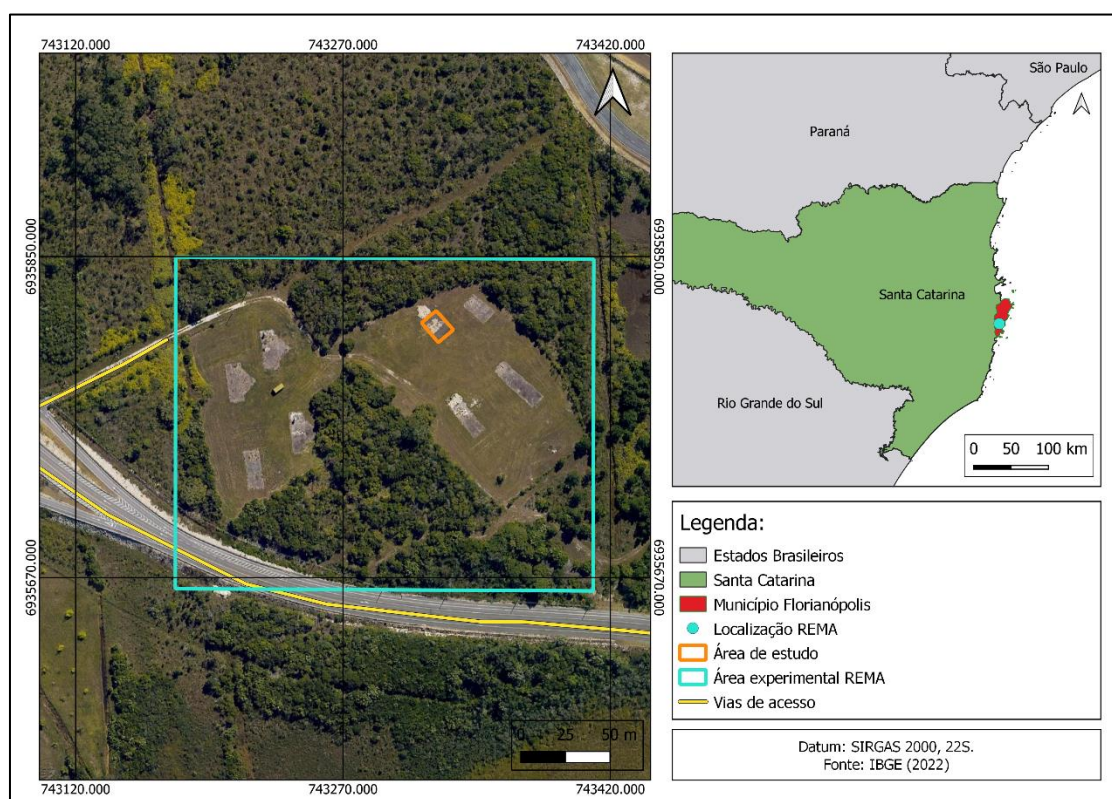
Estudos revelam que os microrganismos se adaptam, gradualmente, às fontes de energia disponíveis no meio, podendo então ser estimulados para biodegradação controlada de um contaminante. Os microrganismos tendem a desenvolver vias metabólicas complexas com enzimas especializadas e outras características celulares com o intuito de degradar os compostos contaminantes no solo (FLORES, 2015). A aplicação de associações bacterianas é utilizada para aumentar a eficácia da biodegradação, visto que algumas cepas bacterianas são eficazes em aumentar a degradação de HPA, promovendo a biorremediação das áreas contaminadas por estes hidrocarbonetos (KOOLIVAND et al., 2022).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo pertencente ao Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente - REMA, observado na Figura 2, está localizado na Rua José Olímpio da Silva, 1326, no Bairro Tapera, na cidade de Florianópolis - SC. O REMA é propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina e em parceria com a PETROBRAS/CENPES, financiadora do projeto, realizam estudos de campo e desenvolvem *softwares* no ramo de áreas contaminadas com petróleo.

Figura 2 - Localização da área de estudo.

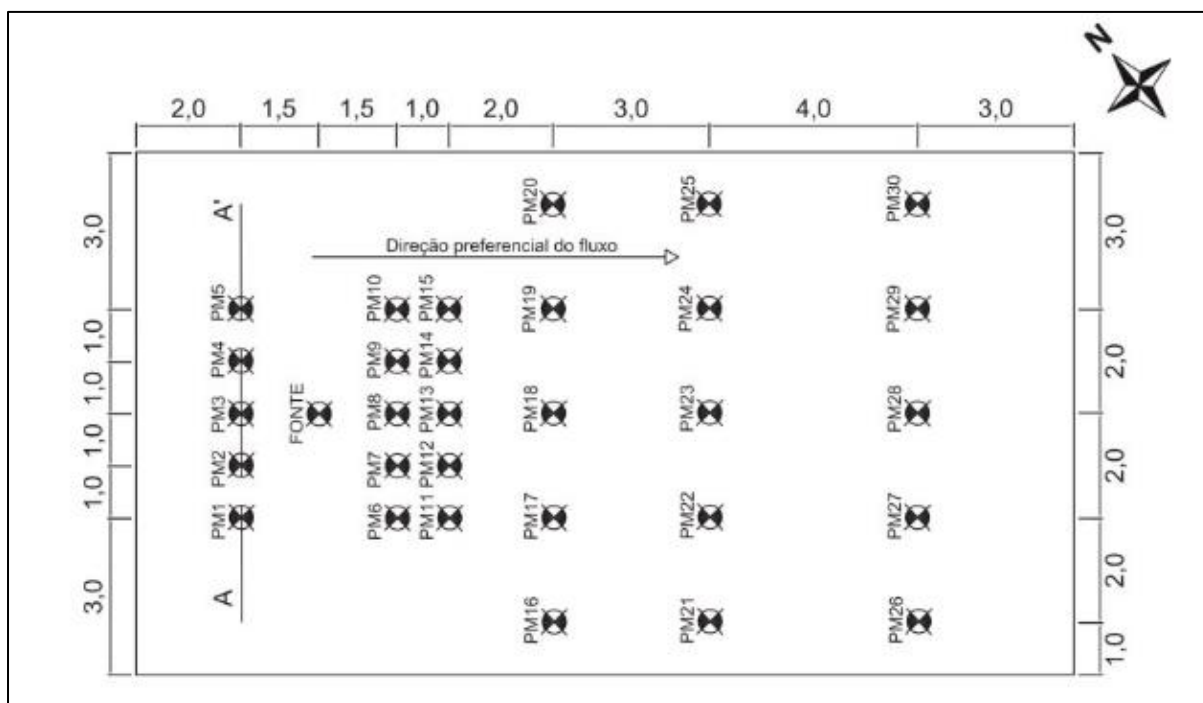


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

O Núcleo foi implantado com o propósito de realizar pesquisas em solo e água subterrânea, contaminados com gasolina, diesel e etanol. Em onze áreas foram derramados os contaminantes controladamente para fazer avaliação do comportamento dos hidrocarbonetos oriundos do petróleo. Entre os projetos em andamento no REMA, está o projeto Protocolos, que possui o objetivo de desenvolver protocolos de remediação de áreas contaminadas e descomissionamento de áreas recuperadas.

A área utilizada para desenvolver o estudo foi contaminada no dia 25 de fevereiro de 2014 com uma liberação controlada diretamente na zona saturada de 100 L de combustível diesel, com 80 L de diesel puro e 20 L de biodiesel de palma, profundidade de 1,80 m na região da fonte. Na Figura 3, observa-se a configuração inicial da área com 30 poços de monitoramento (PM), cada qual com 5 níveis de profundidade de 2,0 m; 3,0 m; 4,0 m; 5,0 m e 6,0 m em relação ao nível do terreno.

Figura 3 - Configuração da área experimental.



Fonte: Müller (2017).

A Fazenda Experimental da Ressacada, local onde foi instalada a área experimental do presente estudo, realiza a mais de 20 anos outros experimentos de campo, as características hidrogeológicas foram analisadas previamente a este trabalho. Os resultados das análises de direção preferencial de fluxo, velocidade e condutividade hidráulica da água subterrânea, pluviometria, granulometria, porosidade efetiva e o perfil estratigráfico do solo foram elaborados por outros autores, a fim de analisar o comportamento e a direção dos contaminantes na água subterrânea e no solo a priori da instalação da barreira.

Müller (2017) realizou a definição da direção preferencial de fluxo e a variação do nível do lençol freático, analisando 17 poços piezométricos localizados na área de estudo demonstrados na Figura 4. A água subterrânea se move preferencialmente de noroeste (NO)

para sudeste (SE) e possui variação do nível do lençol de 0,46 m a 2,00 m. A análise de condutividade hidráulica na porção saturada do aquífero realizada por Lage (2005) indicou uma condutividade de  $4,45 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  para o poço mais próximo da área experimental (PE03), como pode ser observado na Figura 4. Segundo Fetter (1994) este valor de condutividade hidráulica indica que o solo tem como característica na sua maioria areia siltosa e fina.

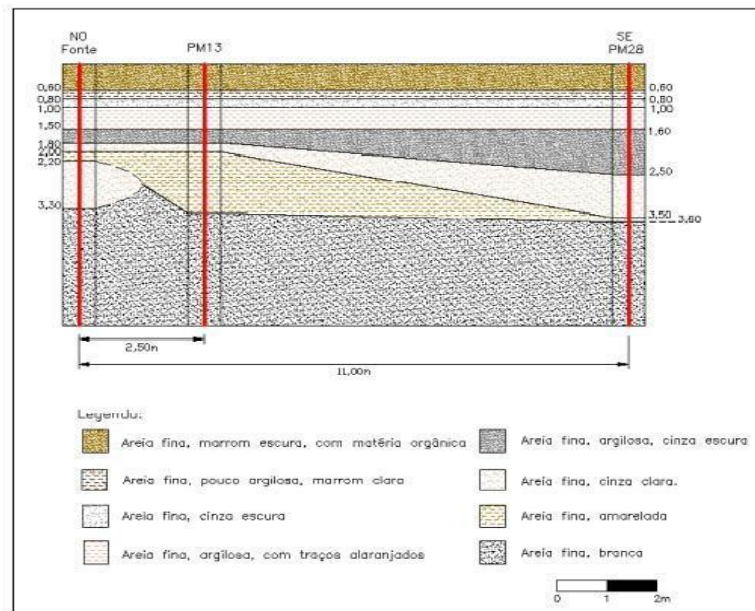
Figura 4 - Localização dos poços piezométricos.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Para determinar a porosidade efetiva, parâmetro que determina a quantidade de água que será drenada no solo sob a influência da gravidade, foi realizado por Müller (2017) por método de Mesa de Tensão, os resultados dos ensaios indicaram uma porosidade efetiva média para a área de 27,6%. Müller (2017) também determinou a velocidade intersticial da área com o auxílio do software AutoCad 2007, para o cálculo os dados foram aplicados na Lei de Darcy, o valor encontrado para a área de estudo foi de  $5,2 \text{ m} \cdot \text{ano}^{-1}$ . Por fim, Müller (2017) elaborou um perfil litológico da área a partir das análises granulométricas do solo. O perfil estratigráfico apresentado na Figura 5 indica que a área é constituída em sua maior parte por areia fina, destacando as lentes e camadas com comportamento argiloso.

Figura 5 - Perfil estratigráfico da área experimental



Fonte: Müller (2017).

Segundo os ensaios granulométricos realizados por Müller (2017) as características presentes nas camadas de solo validam os resultados do perfil estratigráfico, revelando a predominância de areia fina, com a existência de um teor de argila em algumas camadas. A primeira camada de argila é observada a 0,60 m de profundidade na espessura de 0,20 m, enquanto a segunda camada é observada a 1,0 m de profundidade na espessura de 0,60. Como observado, as camadas superiores apresentam uma permeabilidade menor comparada com as camadas inferiores, a verificação desses dados auxilia na avaliação da permeabilidade e do escoamento dos fluidos na área.

#### 4.1.1 Barreira de Biocarvão de Casca de Arroz

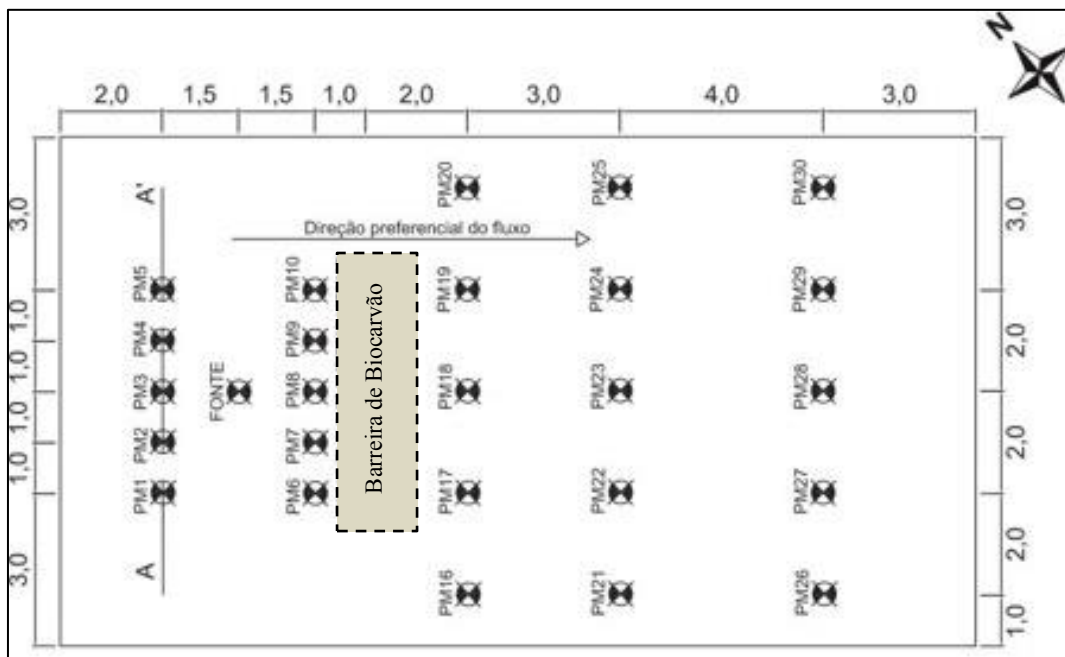
A instalação da barreira reativa permeável na área de estudo foi realizada no dia 22 de novembro de 2019. A partir dos dados obtidos do histórico da caracterização da área foi realizada a simulação da trajetória dos contaminantes de forma a se obter a melhor estimativa do comportamento das plumas dissolvidas a partir da fonte de contaminação. Desta forma, foi possível estimar a localização mais adequada para instalação da barreira reativa com biocarvão.

Uma vez definido o posicionamento para a instalação da barreira de biocarvão, a primeira etapa no processo de implantação foi a retirada da brita da superfície da área no local de instalação, permitindo acesso ao solo. Por conta das dimensões (comprimento x largura x



profundidade) da barreira, os poços PM11, PM12, PM13, PM14 e PM15 foram removidos, na Figura 6 observa-se a nova configuração da área.

Figura 6 - Configuração da área experimental após a instalação da barreira de biocarvão de casca de arroz.



Fonte: Adaptada de Müller (2017).

Uma vez iniciado o processo de escavação com o auxílio de máquina retroescavadeira, estacas/pranchas de metal foram utilizadas como escoras para evitar o solapamento do solo. As imagens da escavação e da instalação da barreira de biocarvão são apresentadas na Figura 7.

Após a abertura da trincheira por escavação mecanizada, foi realizada a deposição de um volume de biocarvão até preencher o volume vazio da trincheira. Ao final do processo, a barreira de biocarvão obteve as dimensões de 5,00 metros de comprimento x 1,50 metros de largura externa x 2,70 metros de profundidade.

Na barreira reativa permeável instalada na área de estudo foram adquiridos 35 m<sup>3</sup> de biocarvão de casca de arroz (SP Pesquisa e Tecnologia, Mogi Mirim). A caracterização físico-química do produto encontra-se no Anexo 1.

Figura 7 - Instalação da Barreira de Biocarvão de Casca de Arroz.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Legenda: A) Abertura da trincheira com o auxílio da retroscavadeira; B) Trincheira aberta; C) Inserção das pranchas metálicas; D) Depósito do biocarvão; E) F) Compactação do biocarvão. G) Resultado final da instalação da barreira de biocarvão.

## 4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para realização das coletas em campo (água subterrânea e solo) e as análises no laboratório, foram utilizados os seguintes materiais: bomba peristáltica (Millipore, modelo EasyLoad), mangueira (Masterflex® Tygon), célula de fluxo (*Micro Purge Basics QED® Flow Cell*, modelo MP20–1380) (flow cell), papel filtro quantitativo, espátula, capela de exaustão, manifold, kitassato, mangueiras com ponta de chumbo, bomba de vácuo, cartuchos (C18), deionizador (água ultrapura), balança de precisão analítica, vidrarias no geral (funil de separação, funil, vial, frascos hach, frascos âmbar, pipeta de pasteur, pipeta graduada, entre outros), trena, medidor de nível, trado, sacos ziplock, tubo falcon, caixa térmica, gelo, destilador de água e ultrassom de bancada.

Para as amostras de água subterrânea adicionava-se soluções de conservantes nos frascos para as amostras, essas foram: tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) para amostras de HPA e ácido clorídrico (HCl) para amostras de BTEX.

Os equipamentos utilizados nas análises foram: para as análises de HPA foi utilizado o cromatógrafo gasoso CG-FID (Cromatógrafo a Gás equipado com Detector por Ionização de Chama) modelo 6890N (Network GC System da Agilent Technology), com amostrador automático 7683B Series injector. Coluna: HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) e frascos de análise (Agilent Technology); para as análises de BTEX foi utilizado o cromatógrafo gasoso CG-FID por injeção via Headspace Sampler:7890B (GC System da Agilent Technology).

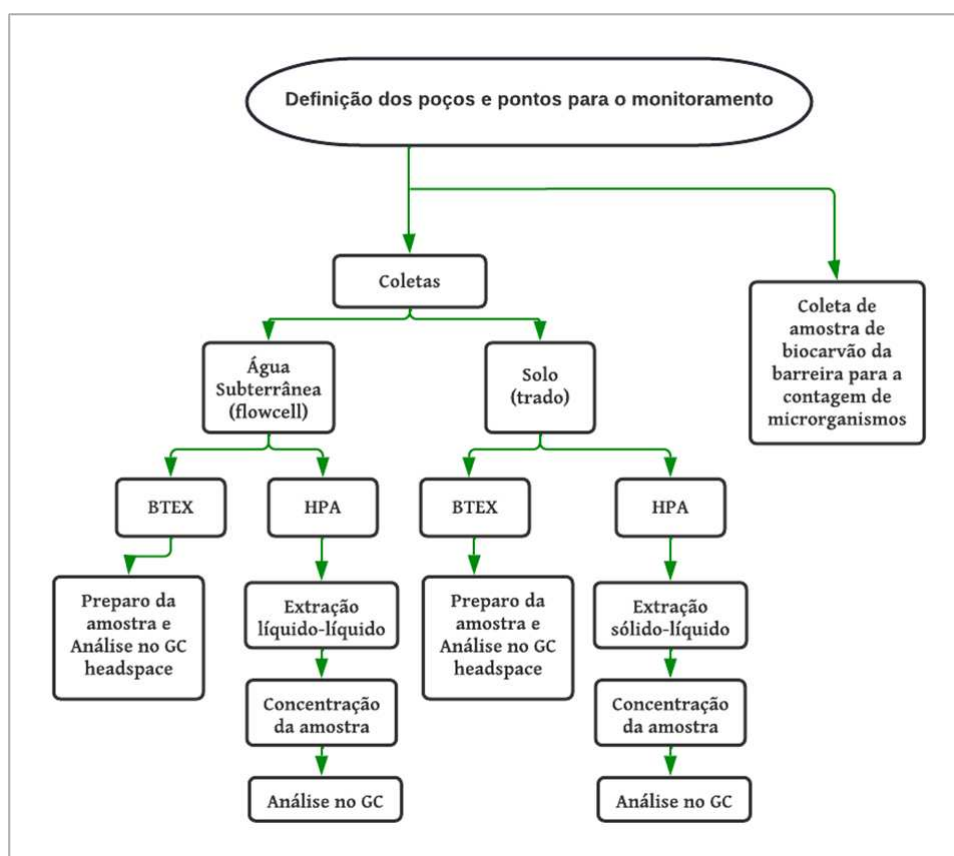
Para funcionamento dos equipamentos foram empregados padrões nas curvas de calibração dos cromatógrafos gasosos, cada analito possui uma curva diferente, sendo elas: BTEX (padrão Supelco 2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e HPA (padrão QTM 2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Os gases empregados nas análises cromatográficas e concentração de amostras foram de pureza analítica sendo adquiridos de fontes comerciais: hidrogênio 5.0 analítico ( $\text{H}_2$  99,999% da White Martins), ar sintético 5.0 analítico (99,999% da White Martins), hélio 5.0 analítico (He 99,999% da White Martins) e nitrogênio 5.0 analítico ( $\text{N}_2$  99,999% da White Martins).

### 4.3 ENSAIO EXPERIMENTAL

O ensaio experimental da área de estudo foi realizado comparando os resultados das coletas feitas nos anos de 2019, 2020 e 2021 nos seguintes poços de monitoramento: PMF (níveis 3,0 m 4,0 m e 6,0 m, não foi realizada análise a 2,0 m devido a presença de fase livre), PM7 (níveis 2,0 m, 4,0 m e 6,0 m), PM17 (níveis 2,0 m, 4,0 m e 6,0 m) e PM30 (níveis 2,0 m, 3,0 m e 6,0 m), estes poços foram escolhidos com o intuito de realizar um panorama em torno da barreira de biocarvão de casca de arroz, pontos a montante e a jusante da barreira. Além das análises para água subterrânea, foram feitas análise de solo na região da fonte de contaminação para corroborar e melhor discutir os resultados. O fluxograma das etapas desenvolvidas no ensaio experimental está apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente projeto.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

#### 4.3.1 Coleta das amostras de água subterrânea

As coletas das amostras de águas subterrâneas foram realizadas de forma *low-flow* com o auxílio de uma célula de fluxo (flow cell), ao qual era realizada as medidas dos parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, condutividade específica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução. Após todos os parâmetros estarem estabilizados seguindo tabela de referência, com as faixas de variação da NBR 1584/2010, onde Temperatura  $\pm 0,5$ ; pH  $\pm 0,2$ ; Condutividade  $\pm 5,0\%$  das leituras ou  $\pm 0,2$  mg/L e ORP  $\pm 20$  mV, logo após a coleta foi realizada com auxílio da bomba peristáltica. Entre cada coleta o copo da célula de fluxo foi lavado com detergente e água destilada e para cada multinível dos poços de monitoramento foi utilizada uma mangueira diferente, evitando a “contaminação” entre os poços amostrados, conforme descrito no método EPA/3510C (USEPA, 1996).

Os frascos foram etiquetados e colocados em uma caixa térmica com barras de gelo reutilizáveis e transportados até o local da coleta a uma temperatura em torno de 4 °C.

#### 4.3.2 Coleta das amostras de solo

Nas coletas de solo, primeiramente medido com o auxílio de uma fita métrica quantos centímetros de distância a amostra seria coletada próxima ao poço de monitoramento, em seguida, foi medido e marcado no trado com caneta a altura feita da coleta. Então foi realizada a perfuração. O solo retirado foi depositado bem próximo do local, para que ao final da coleta fosse recolocado no buraco, evitando a descaracterização da área.

Ao obter a altura marcada no trado, o solo foi retirado do trado com o auxílio de uma espátula e armazenado dentro de um saco *zip lock* ou tubo falcon etiquetado com as informações de identificação da amostra. O procedimento de amostragem de solo segue as orientações contidas no capítulo de Amostragem do Solo, do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB, e na norma ABNT NBR 15492:2013. Em alguns casos, também foram adotados os procedimentos definidos pela norma ABNT NBR 10007:2004. Após a coleta, a amostra foi enviada ao laboratório em caixa térmica com barras de gelo reutilizáveis a uma temperatura em torno de 4 °C, no laboratório a amostra foi mantida acondicionada até a etapa de extração.

### 4.3.3 Análise de BTEX em Água Subterrânea

As análises de BTEX das amostras de água subterrânea, distinta das amostras de HPA não passaram pelas etapas de extração, secagem e concentração. As amostras foram coletadas no campo em vials de vidro de 40 mL, cujas tampas foram abertas lentamente para que os compostos não evaporassem. Desta, foram retirados 10 mL com o auxílio de uma pipeta automática e adicionados em um vial de 20 mL e lacrados com septo específico para *Headspace* (marca Agilent Technology).

O procedimento analítico emprega um cromatógrafo CG-FID com injeção via *Headspace Sampler*: 6890 Series GC System, da Hewlett Packard, com injeção via *Headspace Sampler* G1888, equipado com detector por ionização em chama (FID). A coluna capilar de sílica fundida utilizada tem comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,53 mm e filme de 2,65  $\mu\text{m}$  (HP1 - J&W Scientific, marca Agilent Technologies). O gás hélio é utilizado como arraste, aplicado a uma velocidade de  $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os gases para o FID são ar sintético e hidrogênio. A temperatura aplicada para o injetor foi de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , para o detector é de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e para o forno é utilizada uma rampa de temperatura de  $70$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  com aumento de  $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O software utilizado é o ChemStation, versão A.05.01. O método empregado para as análises foi o EPA/5021A combinado com EPA/8015D (USEPA, 1996). A solução padrão para BTEX foi preparada segundo orientações do método EPA/8015A (USEPA, 1996).

### 4.3.4 Extração e Análise de HPA em Água Subterrânea

Os HPAs são compostos que possuem baixa solubilidade aquosa, logo, é necessário realizar um processo inicial de extração para sua quantificação. O processo de extração foi realizado de acordo com o método em fase sólida da EPA 525.2 - *Solid Phase Extraction*, adaptado. Para realizar desta etapa, foi utilizado um sistema de vácuo do tipo manifold, conectado a uma bomba a vácuo, onde cartuchos de SPE (Spe-edTM,  $0,2\text{g}\cdot 3\text{mL}^{-1}$  da marca Applied Separations) ( $\text{C}_{18}/18\%\text{C}$ ), de 6 mL para os poços (fonte) e de 3 mL para o restante dos poços, foram acoplados ao equipamento. A ativação da fase sólida do cartucho composta de sílica, é a primeira etapa da extração, ao qual o metanol foi inserido até o final do cartucho, ao ligar a bomba e abrir lentamente os encaixes do Manifold, o metanol passou pela sílica e os encaixes foram fechados deixando um menisco acima da sílica. O mesmo processo foi repetido para utilizando a água ultrapura.

Em seguida foram feitos encaixes com mangueiras de chumbo nos cartuchos, cada mangueira foi inserida na amostra correspondente a indicação do cartucho e com a bomba ligada a amostra de água subterrânea percola pela sílica. Ao final deste processo, ponteiras plásticas (marca Agilent Technology) foram encaixadas no Manifold, abaixo dos cartuchos e dentro de fracos Hach, a eluição foi conduzida com o solvente diclorometano.

A etapa seguinte a extração foi a secagem, de modo a retirar a água residual da etapa anterior. Através de uma coluna de secagem contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro, primeiramente com auxílio de uma pipeta de pasteur uma pequena quantidade de diclorometano para umedecer a lã e o sal, em seguida a amostra passou pela coluna de secagem sendo coletada num vial de vidro de 40 mL. A etapa seguinte foi a concentração das amostras por um difusor de gás de nitrogênio, deixando as amostras evaporarem até 1 mL, a qual foram transferidas com o auxílio de uma pipeta de pasteur para o vial utilizado para análise no cromatógrafo.

As amostras foram analisadas no cromatógrafo gasoso CG-FID modelo 6890N Network GC System, da Agilent Technology, com amostrador automático 7683B Series injetor, por meio do método EPA 8100 para água subterrânea e solo. A coluna utilizada possui comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e filme de 0,25  $\mu\text{m}$  (HP-5, 5% Difenil e 95% Dimetilpolisiloxano, da Agilent). O volume de injeção, tanto para curva de calibração quanto para as amostras, é de 2  $\mu\text{L}$ , utilizando seringa de 10  $\mu\text{L}$  com injetor split/splitless a 260  $^{\circ}\text{C}$  e modo de injeção *splitless*. O gás de arraste utilizado é o hélio, com velocidade de 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os gases utilizados são ar sintético a 300  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e hidrogênio a 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , com vazão constante de 1,3  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura aplicada para o FID é de 320  $^{\circ}\text{C}$  e para o forno uma rampa de temperatura de 40  $^{\circ}\text{C}$  por 3 min, com taxa de aquecimento de 8  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 80  $^{\circ}\text{C}$ . Em seguida é aplicada uma taxa de aquecimento de 12  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 280  $^{\circ}\text{C}$ , com isoterma de 2 min ao final. O software utilizado é o ChemStation, versão C.01.07.

Os HPAs analisados e seus respectivos limites de detecção foram: naftaleno (0,3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), metilnaftaleno (0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), acenafetileno (0,3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), acenafteno (0,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), fluoreno (0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), fenantreno (0,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), antraceno (0,7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), fluoranteno (0,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pireno (0,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), benzo(a)antraceno (1,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), criseno (1,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), dibenzo(a,h)antraceno (0,7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), benzo(b)fluoranteno (1,6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), benzo(a)pireno (0,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), indeno(1,2,3-cd)pireno (0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), benzo(g,h,i)pireno (0,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

#### **4.3.5 Análise de BTEX no solo**

A análise de BTEX no solo foi realizada descartando a primeira camada fina da amostra do solo, com auxílio de uma espátula, na próxima camada pesar em torno de 1 g de amostra de solo em um vial de 20 mL e anotar o valor, pois esse valor será utilizado para calcular a concentração de contaminante ao final da análise. Em seguida 10 mL de água ultrapura é adicionado ao vial, e lacrado rapidamente, devido a volatilidade dos compostos. Logo após, foi realizada a etapa de análise cromatográfica das amostras conforme descrito no item 4.2.3).

#### **4.3.6 Extração e Análise de HPA no solo**

Para realizar a extração de HPA das amostras de solo primeiramente foi descartado a primeira camada fina da amostra de solo, em um vial de 40 mL, foi adicionado aproximadamente 4g de amostra pesado em uma balança de precisão analítica e o devido valor foi anotado. O frasco foi fechado e encaminhado a capela de exaustão, onde foi adicionado 6 mL de diclorometano com o auxílio de uma pipeta volumétrica.

A etapa seguinte foi encaminhar as amostras para o ultrassom de bancada por 30 minutos e deixar descansar por 5 minutos. Em seguida a fase líquida foi vertida para um outro vial de 40 mL transparente devidamente etiquetado com o nome da amostra que continha diclorometano com o HPA extraído. O procedimento foi repetido por mais duas vezes, sempre vertendo a fase líquida no mesmo vial. Por fim foi realizada a etapa de concentração e análise cromatográfica das amostras conforme descrito no item 4.2.4).

#### **4.3.7 Contagem de microrganismos de placa**

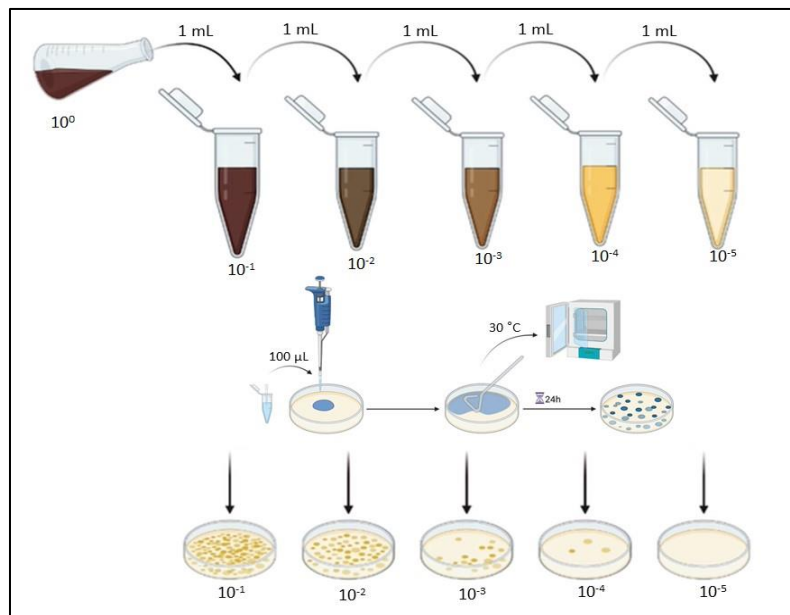
O monitoramento da colonização de microrganismos na barreira de biocarvão é uma estratégia importante para verificar a correlação deste parâmetro com outras variáveis monitoradas, especialmente os níveis dos contaminantes nos poços de monitoramento diretamente localizados à montante e à jusante da barreira.

Para a contagem de fungos e bactérias do biocarvão da barreira permeável foram feitas coletas de duas amostras do material nas profundidades de 1,20 m e 2,10 m entre o PM7 e PM17. As coletas foram realizadas utilizando um trado para amostragem de solo (como descrito anteriormente para as coletas de solo no item 4.2.2).



Após a coleta, o material foi levado ao laboratório para que se procedesse às diluições necessárias para a contagem de fungos e bactérias. Inicialmente foram pesados 10 g do material coletado que foram dissolvidos em 90 mL de água destilada esterilizada, formando a diluição  $10^0$ . Deste material foram feitas diluições seriadas até a diluição  $10^{-5}$ . Das diluições  $10^{-1}$  até  $10^{-4}$  foram plaqueadas alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  (em superfície) em placas de Petri contendo o meio de cultura Sabouraud, empregado para a contagem de fungos. Para bactérias foram plaqueadas alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  das diluições  $10^{-2}$  até  $10^{-5}$  empregando o meio de cultura ágar-nutriente, conforme a Figura 9. Os plaqueamentos em cada diluição foram feitos em triplicata. As placas foram incubadas a 30 °C e avaliadas diariamente até a estabilização do número de unidades formadoras de colônias (UFC).

Figura 9 - Esquema representativo das diluições e plaqueamento microbiológico.



Fonte: Relatório do Projeto Protocolos imagem elaborada por Balen (2021).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realizar a análise da eficiência da barreira de biocarvão quanto à descontaminação da água subterrânea foram comparados os resultados obtidos da cromatografia gasosa realizada no laboratório dos poços de monitoramento selecionados. Foram feitas análises de BTEX e HPA para água subterrânea, visto que, são substâncias com potencial carcinogênico e com risco à saúde humana.

### 5.1 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Nas coletas de água subterrânea foram obtidos resultados dos parâmetros físico-químicos. Entre os parâmetros analisados, para este estudo os principais são o pH e a temperatura, pois são fatores que podem influenciar a dinâmica dos microrganismos presentes na área. Em águas subterrâneas a faixa de pH observada fica entre 4 e 5, sendo dificilmente encontradas faixas menores. A maioria dos microrganismos presentes na água subterrânea são capazes de se desenvolver em faixas de pH de 4 a 9 (RAMOS, 2013). A temperatura ótima para a atividade microbiana em águas subterrâneas varia na faixa de 20 a 40 °C (MÜLLER, 2017).

Na Tabela 3 encontra-se os parâmetros físico-químicos referente aos anos de 2020 e 2021, é possível observar que os resultados obtidos para temperatura e pH são favoráveis ao crescimento de microrganismos, parâmetro importante como indicativo de qualidade e saúde do solo.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos da área de estudo

Poço de monitoramento	Nível profundidade (m)	Data	Temperatura (°C)	Condutividade (mS/cm)	OD* (mg/L)	pH*	ORP*
PMF	4,0	06/10/2020	23,11	0,098	0,52	5,85	35
PMF	6,0	06/10/2020	22,36	0,064	0,16	5,31	49
PM7	2,0	22/09/2020	21,43	0,189	1,26	3,42	291
PM7	4,0	22/09/2020	21,47	0,055	0,23	3,08	169
PM7	6,0	22/09/2020	21,60	0,038	0,53	4,67	152
PM17	2,0	23/09/2020	22,87	0,037	6,86	4,37	136
PM17	6,0	23/09/2020	22,37	0,317	0,27	6,34	-81
PM30	2,0	06/10/2020	21,46	0,035	2,68	5,19	64
PM30	3,0	06/10/2020	20,75	0,045	6,41	4,49	240
PM30	6,0	06/10/2020	21,89	0,046	0,82	4,97	76
PMF	3,0	15/04/2021	26,14	0,113	0,70	7,20	-140
PMF	4,0	15/04/2021	25,97	0,034	0,41	5,97	176
PMF	6,0	15/04/2021	26,07	0,054	0,89	6,29	164
PM7	2,0	15/04/2021	27,58	0,051	3,60	6,52	69
PM7	4,0	15/04/2021	26,88	0,058	0,38	6,81	64
PM7	6,0	15/04/2021	28,70	0,044	0,15	7,38	45
PM17	2,0	04/05/2021	26,81	0,054	2,08	7,05	75
PM17	4,0	20/05/2021	24,71	0,161	0,18	6,91	-18
PM17	6,0	04/05/2021	25,93	0,062	0,12	8,03	60
PM30	2,0	04/05/2021	24,79	0,030	1,79	6,76	72
PM30	3,0	04/05/2021	25,98	0,031	1,96	6,79	72
PM30	6,0	04/05/2021	24,95	0,042	1,95	6,89	75

Fonte: Elaborado para autora (2022).

\*ORP – Potencial de Oxidação Redução; OD – Oxigênio Dissolvido; pH – Potencial Hidrogeniônico

## 5.2 RESULTADO DO MONITORAMENTO DE BTEX E HPA EM ÁGUA SUBTERRÂNEA

Nos resultados apresentados na Tabela 4 observa-se que os valores de BTEX encontram-se abaixo do valor de investigação. Os resultados das análises que apresentam a sigla ND significa não detectado, ou seja, o valor lido no cromatógrafo está abaixo do limite de detecção do equipamento. Devido a recorrência de resultados ND encontrados, no ano de 2021 foram realizadas análises apenas no poço de monitoramento fonte, PMF, apresentando resultados dos anos anteriores e indicando uma área com baixa contaminação de BTEX.

Tabela 4 - Resultados analíticos de BTEX para água subterrânea.

Valor de investigação ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			5	700	300	500	-
Poço de monitoramento	Nível de profundidade (m)	Data	Benzeno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Tolueno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Etilbenzeno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Xilenos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	BTEX total ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
PMF	2,0	04/04/2019	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	3,0	19/04/2021	ND	ND	6,16	7,82	13,97
PMF	4,0	04/04/2019	0,60	ND	ND	213,40	214,00
PMF	4,0	13/10/2020	ND	ND	3,94	10,72	14,66
PMF	4,0	19/04/2021	ND	ND	N.D.	2,69	2,69
PMF	5,0	19/04/2021	ND	ND	6,13	13,90	20,03
PMF	6,0	04/04/2019	13,90	ND	14,90	567,70	596,50
PMF	6,0	13/10/2020	ND	ND	4,09	10,60	14,69
PMF	6,0	19/04/2021	ND	ND	ND	2,38	2,38
PM7	2,0	04/04/2019	ND	ND	20,50	291,60	312,10
PM7	2,0	19/02/2020	ND	ND	4,15	11,08	15,23
PM7	4,0	04/04/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM7	6,0	04/04/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM17	2,0	04/04/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM17	2,0	19/02/2020	ND	ND	ND	2,77	2,77
PM17	4,0	04/04/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM17	6,0	04/04/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM30	2,0	02/09/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM30	4,0	02/09/2019	ND	ND	ND	ND	ND
PM30	6,0	02/09/2019	ND	ND	ND	ND	ND

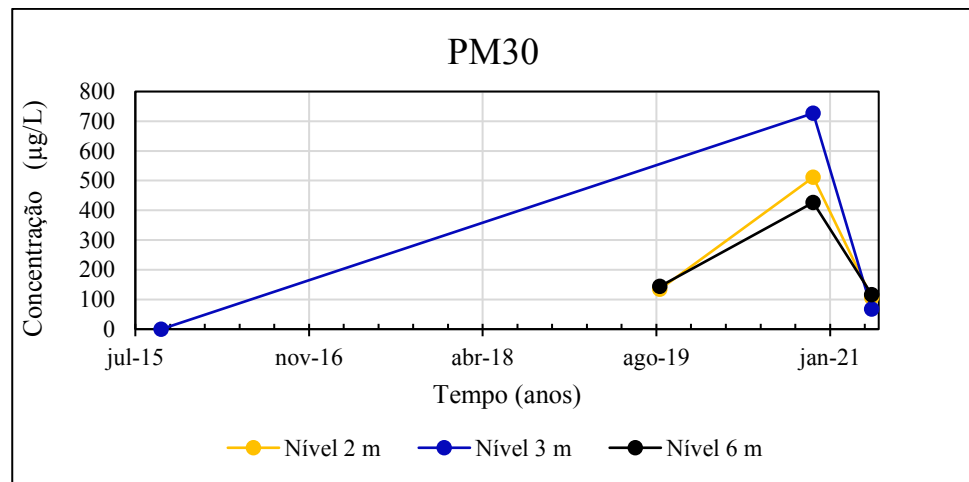
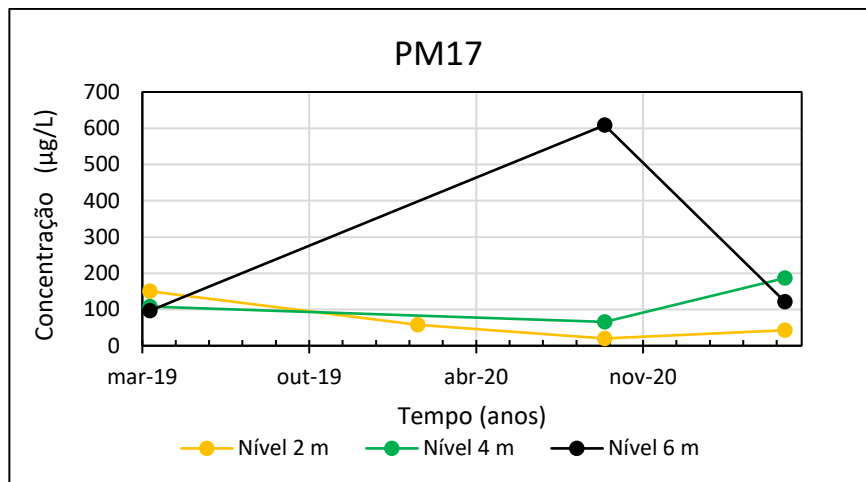
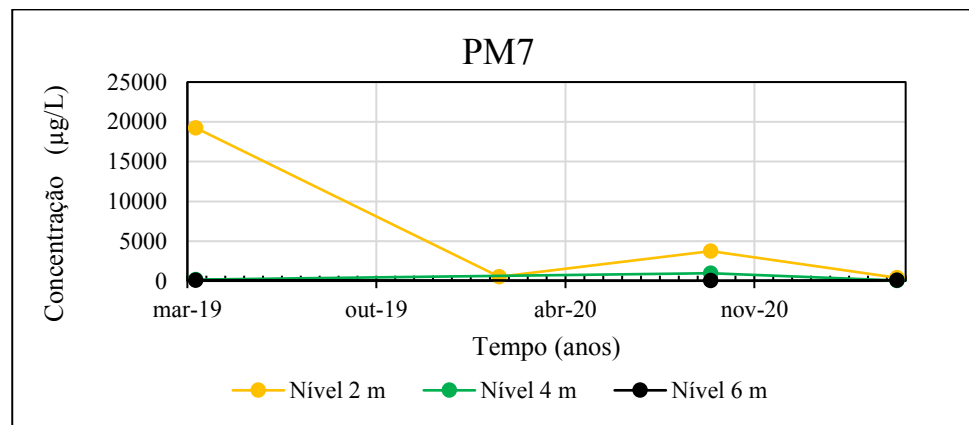
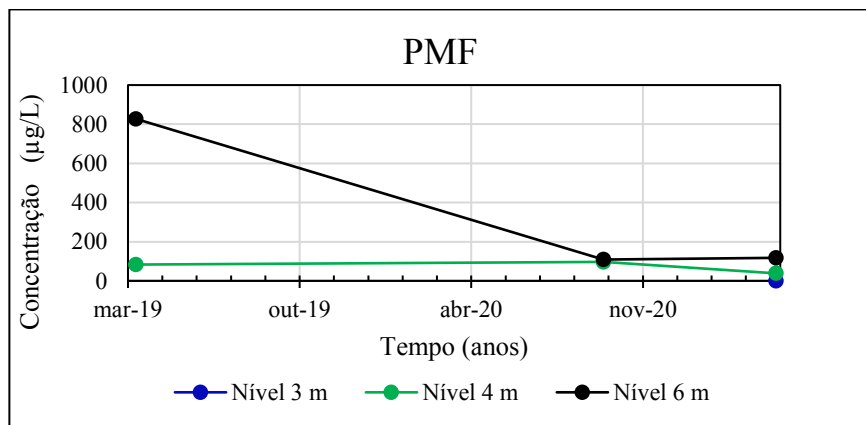
Fonte: Elaborado pela autora.

Além destes resultados, observa-se ainda na Tabela 4 que no PMF à 2 m de profundidade encontra-se fase livre. Segundo Tsai et al. (2020) esta contaminação nas águas subterrâneas e no solo por líquidos na fase não aquosa é chamada de LNAPL's (líquido leve menos denso que a água), são líquidos imiscíveis à água, que se infiltram nas águas subterrâneas e permanecem nas camadas mais superficiais da zona saturada.

No monitoramento de HPAs o cromatógrafo apresenta em sua curva de análise 16 tipos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Segundo Ramos (2013) os hidrocarbonetos que possuem massa molecular mais baixo têm a tendência a se volatilizar mais rápido. Enquanto os compostos de maior massa molecular possuem moléculas mais complexas e difíceis de serem degradadas. São exemplos de HPAs com massa molecular na faixa dos 228 ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) – 276,00 ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Benzo(a)antraceno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3,cd)pireno.

Os gráficos da Figura 10 apresentam os resultados da concentração de HPA total durante o período estudado, ou seja, de 2019 (antes da instalação da barreira) a 2021. Nos gráficos dos poços: PMF (poço montante da barreira região da contaminação), PM7 (poço a montante da barreira), PM17 (poço a jusante da barreira) e PM30 (poço jusante da barreira, mais distante) observa-se o decaimento da concentração dos HPA totais.

Figura 10 - Gráficos da concentração de HPA total nos poços monitorados.



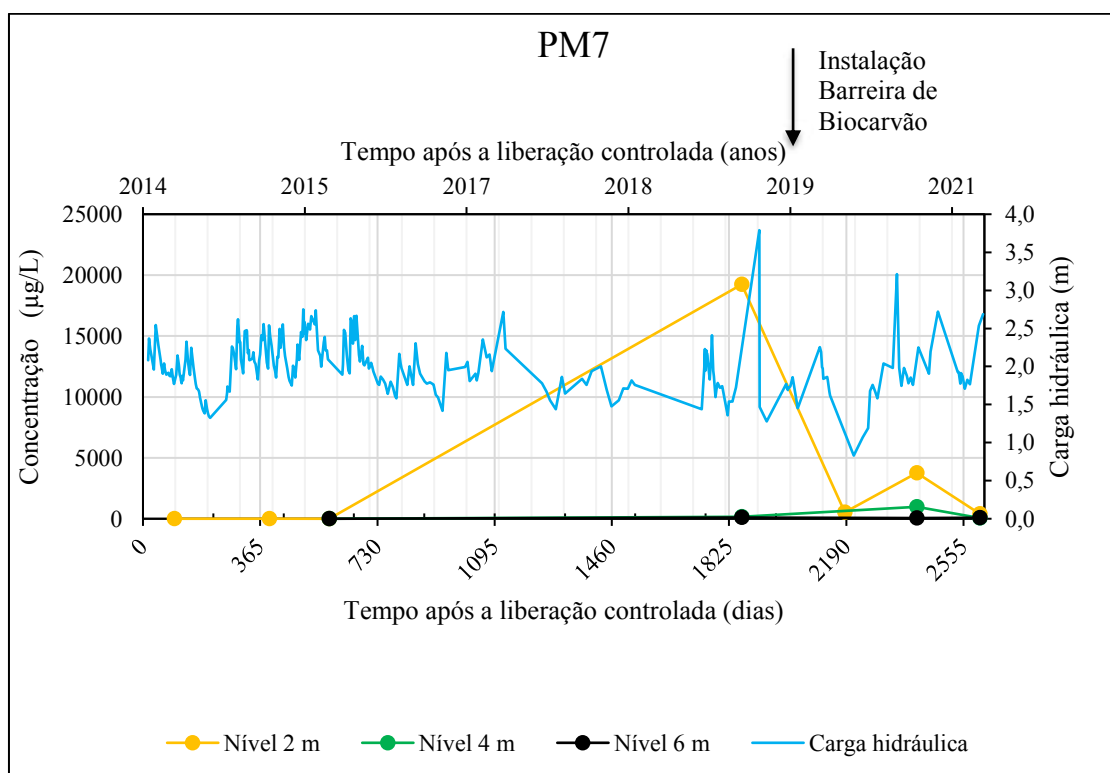
Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Além dos gráficos mostrados acima, nas Figura 11 e Figura 12 são apresentados os gráficos com os resultados das concentrações de HPA nos poços de monitoramento PM7 que fica localizado à montante da barreira de biocarvão e o PM17 que fica localizado à jusante da barreira, para uma melhor interpretação do comportamento da barreira. Os eixos horizontais correspondem ao tempo em anos e em dias desde o instante em que a contaminação foi liberada na área de estudo.

Segundo Pang (2020) a carga hidráulica pode influenciar na disposição dos contaminantes na água subterrânea, quando o nível de água está alto, os compostos ficam mais diluídos, facilitando a dispersão da pluma de contaminação.

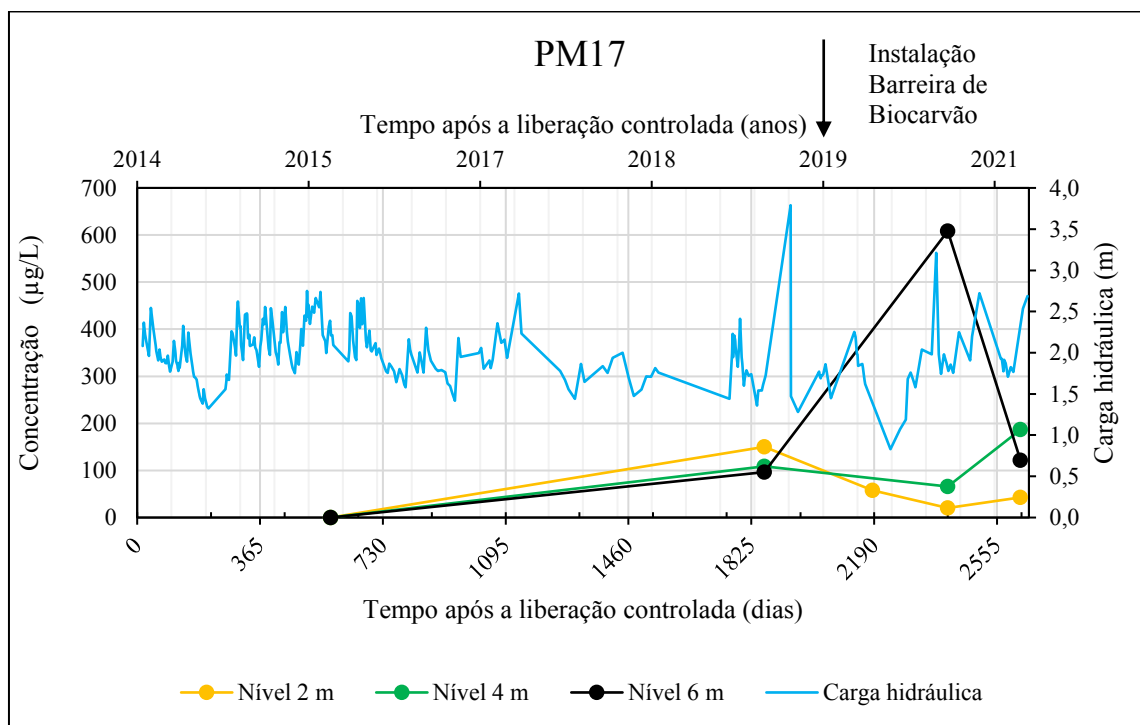
Nos gráficos abaixo observam-se alguns pontos onde o valor de carga hidráulica está alto enquanto os valores de concentração ficam baixos, validando o estudo de Pang (2020). No entanto o comportamento dos parâmetros não é padrão em todo o gráfico, este fato ocorre, pois, como é um estudo realizado em campo, há chances de ocorrerem erros experimentais. A análise da carga hidráulica no estudo de uma área com contaminação em águas subterrâneas é de extrema importância, podendo analisar o fluxo da água e junto dele a direção do contaminante.

Figura 11 - Relação da Carga Hidráulica X HPA Total no PM7 (montante da barreira).



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Figura 12 - Relação da Carga Hidráulica X HPA Total no PM17 (jusante da barreira).



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

De modo à comparar o comportamento de cada tipo de HPA analisado nas Tabela 5 e Tabela 6 é possível observar os resultados das análises realizadas em laboratório em ordem numérica dos poços de monitoramento, iniciando pelo PMF, de forma cronológica das campanhas de monitoramento e por fim, na ordem crescente dos níveis de profundidade.

Os resultados marcados em vermelho apresentam os valores que estão acima dos valores de investigação, ou seja, valores estabelecidos pelas diretrizes da Resolução CONAMA 420/2009, os HPAs que apresentam os resultados acima do VI com maior frequência são: Benzo(a)antraceno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Metilnaftaleno.



Tabela 5 - Resultados analíticos das concentrações de HPA para água subterrânea (continua).

Valor de investigação ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			140	36	530	-	290	140	1800	800
Poço de monitoramento	Nível de profundidade (m)	Data	Naftaleno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Metilnaftaleno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Acenafteno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Acenaftileno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Fluoreno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Fenantreno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Antraceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Fluoranteno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
PMF	2	04/04/2019	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	2	30/09/2020	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	2	19/04/2021	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	3	19/04/2021	4,13	0,07	2,84	0,18	0,29	2,48	1,53	0
PMF	4	04/04/2019	17,4	26,4	2,8	3,7	1	0,8	0,8	0,9
PMF	4	30/09/2020	8,79	69,88	1,49	0,3	0,2	2,14	ND	0,24
PMF	4	19/04/2021	2,15	0	0,38	0	0	1,33	0,76	0
PMF	6	04/04/2019	21,8	30,8	2,6	3,3	0,6	2,7	0,4	1,9
PMF	6	30/09/2020	10,41	73,45	2,2	0,82	3,06	5,49	0,01	ND
PMF	6	19/04/2021	9,76	54,66	0	0	0	0,85	0,44	0
PM7	2	04/04/2019	1986,6	2483,5	1826,5	3825,9	2524,3	1766,6	1613,8	199,5
PM7	2	19/02/2020	41,07	470,44	6,45	3,35	0,91	3,78	2,37	ND
PM7	2	30/09/2020	114,58	2859,34	14,49	70,67	3,19	81,59	74,8	116,42
PM7	2	15/04/2021	19,8	236,96	14,12	12,61	9,05	5,96	5,32	0
PM7	4	04/04/2019	4,9	34,8	26,7	23,1	0,2	7	ND	4,2
PM7	4	30/09/2020	32,43	773,3	20,32	39,64	34,75	40,74	13,33	0,54
PM7	4	15/04/2021	3,56	2,77	6,3	0,8	0,59	7,22	5,81	0
PM7	6	04/04/2019	1,6	17,9	13,7	11,5	0,4	4	4,1	1,1
PM7	6	30/09/2020	10,23	29,08	ND	ND	1,69	0,44	3,06	ND
PM7	6	15/04/2021	0,85	45,91	4,35	0,43	0,28	5,72	4,25	0,73
PM17	2	04/04/2019	3,6	23,4	17,6	15,3	4,7	10,2	3,8	2,6
PM17	2	19/02/2020	0,15	29,74	ND	0,09	0,23	2,51	ND	1,74
PM17	2	30/09/2020	4,85	12,91	ND	ND	0,79	ND	0,22	ND

Valor de investigação ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			140	36	530	-	290	140	1800	800
Poço de monitoramento	Nível de profundidade (m)	Data	Naftaleno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Metilnaftaleno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Acenafteno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Acenaftileno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Fluoreno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Fenantreno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Antraceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Fluoranteno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
PM17	2	04/05/2021	1,06	0	0	0,15	0	0,57	0	0,57
PM17	4	04/04/2019	4,8	21,2	13,3	11,2	2,5	3,9	2,9	1,5
PM17	4	30/09/2020	6,5	51,9	ND	ND	2,81	2,33	0,76	ND
PM17	4	04/05/2021	0,26	144,86	0	0,67	2,32	1,67	0	0
PM17	6	04/04/2019	2,7	21,1	15,8	12,8	2,5	9,9	3,5	2,4
PM17	6	30/09/2020	8,77	465,17	38,7	30,69	7,01	9,45	ND	11,97
PM17	6	04/05/2021	0,32	13,15	2,98	0,11	0,26	5,75	4,2	1,43
PM30	2	02/09/2019	3,4	21,9	19,6	16,8	4,7	9,1	1,1	1,2
PM30	2	17/11/2020	9,6	340,21	28,84	23,29	6,39	19,47	3,41	1,59
PM30	2	04/05/2021	0,57	8,21	0	0,03	0	2,54	0	0,1
PM30	3	17/11/2020	12,24	451,56	33,81	28,38	6,51	21,95	ND	0,36
PM30	3	04/05/2021	0,16	22,73	0,38	0	0,14	2,87	1,75	0,27
PM30	6	02/09/2019	3,6	20,3	15,6	13,8	1,5	9,2	1,3	3,6
PM30	6	17/11/2020	8,7	288,23	26,96	22,25	5,43	18,89	9,16	2,3
PM30	6	04/05/2021	0,49	1,49	1,56	0	0,4	5,57	3,52	2,41

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Tabela 6 - Resultados analíticos das concentrações de HPA para água subterrânea (continua).

Valor de investigação ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			120	1,75	0,18	25	0,25	0,7	0,17	-	-
Poço de monitoramento	Nível de profundidade (m)	Data	Pireno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B(a)antraceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Dibenzo(a,h)antraceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Criseno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B(k)fluoranteno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B(a)pireno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Indeno(1,2,3-cd)pireno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Benzo(g,h,i)pirileno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	HPA Total ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
PMF	2,0	04/04/2019	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	2,0	30/09/2020	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	2,0	19/04/2021	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL	FL
PMF	3,0	19/04/2021	3,11	4,07	3,27	12,84	0,88	13,75	2,28	3,27	54,97
PMF	4,0	04/04/2019	1,20	12,20	ND	1,70	9,00	5,60	ND	ND	83,60
PMF	4,0	30/09/2020	ND	3,40	ND	7,47	2,81	ND	ND	ND	96,80
PMF	4,0	19/04/2021	3,84	10,44	3,61	8,53	0,00	4,62	0,91	1,80	38,38
PMF	6,0	04/04/2019	0,50	7,10	ND	1,50	7,20	5,90	3,30	ND	827,50
PMF	6,0	30/09/2020	0,10	2,61	ND	3,43	5,24	1,95	ND	ND	108,78
PMF	6,0	19/04/2021	3,29	21,64	4,25	8,09	0,27	7,64	2,00	3,83	116,74
PM7	2,0	04/04/2019	371,50	2519,60	8,20	30,60	22,00	3,30	40,60	13,50	19236,00
PM7	2,0	19/02/2020	10,13	0,64	ND	3,22	0,48	ND	ND	ND	542,81
PM7	2,0	30/09/2020	16,46	16,06	ND	ND	3,78	2,69	ND	ND	3774,07
PM7	2,0	15/04/2021	9,74	4,25	7,99	20,54	0,08	40,32	3,98	14,04	404,74
PM7	4,0	04/04/2019	4,50	15,60	ND	4,40	11,80	1,00	6,50	5,40	162,10
PM7	4,0	30/09/2020	6,19	3,85	ND	2,73	10,75	ND	ND	ND	978,58
PM7	4,0	15/04/2021	3,18	2,82	11,03	10,65	0,71	8,80	1,27	3,04	68,55
PM7	6,0	04/04/2019	4,20	9,60	ND	2,60	13,50	8,00	ND	5,90	98,20
PM7	6,0	30/09/2020	0,55	5,50	ND	ND	2,38	ND	ND	ND	52,93
PM7	6,0	15/04/2021	2,13	1,71	2,56	1,47	6,66	8,18	1,70	4,87	91,81
PM17	2,0	04/04/2019	1,80	1,80	5,20	9,20	18,40	13,60	8,10	10,70	150,10
PM17	2,0	19/02/2020	0,07	2,63	ND	2,95	10,25	5,44	ND	1,26	57,71
PM17	2,0	30/09/2020	0,29	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,06
PM17	2,0	04/05/2021	2,44	4,98	2,12	9,14	3,47	13,23	2,27	2,97	42,97

Valor de investigação ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )			120	1,75	0,18	25	0,25	0,7	0,17	-	-
Poço de monitoramento	Nível de profundidade (m)	Data	Pireno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B(a)antraceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Dibenzo(a,h)antraceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Criseno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B(k)fluoranteno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	B(a)pireno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Indeno(1,2,3-cd)pireno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Benzo(g,h,i)pirileno ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	HPA Total ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
PM17	4,0	04/04/2019	1,60	12,60	ND	2,60	12,80	10,10	ND	7,20	108,40
PM17	4,0	30/09/2020	0,07	1,14	ND	0,24	ND	ND	ND	ND	65,76
PM17	4,0	04/05/2021	2,95	1,30	1,75	11,83	0,08	11,37	1,42	6,11	186,60
PM17	6,0	04/04/2019	1,30	10,80	ND	2,60	5,10	6,60	ND	ND	96,50
PM17	6,0	30/09/2020	3,74	1,41	0,54	5,47	17,31	8,16	ND	ND	608,39
PM17	6,0	04/05/2021	2,86	50,79	3,57	15,64	3,79	9,71	2,93	4,18	121,67
PM30	2,0	02/09/2019	2,50	13,80	ND	2,80	11,40	11,10	3,60	11,10	134,50
PM30	2,0	17/11/2020	10,29	29,58	ND	6,15	19,23	9,90	ND	1,76	511,25
PM30	2,0	04/05/2021	2,08	73,35	3,04	3,99	0,00	8,38	1,02	2,93	106,25
PM30	3,0	17/11/2020	4,53	20,40	ND	0,73	98,41	41,42	ND	6,69	726,98
PM30	3,0	04/05/2021	2,54	9,18	1,80	10,93	1,58	9,56	1,28	2,39	67,54
PM30	6,0	02/09/2019	16,30	23,70	ND	6,50	10,60	10,90	ND	6,70	143,90
PM30	6,0	17/11/2020	8,57	15,96	ND	4,04	10,87	3,86	ND	1,12	426,33
PM30	6,0	04/05/2021	5,63	26,32	2,70	5,67	9,50	45,63	2,01	3,50	116,40

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Os resultados apresentados para o monitoramento de BTEX e HPA nas águas subterrâneas, indicam que em relação ao contaminante BTEX, a área não apresenta risco à saúde humana, pois os resultados encontram-se abaixo dos valores de investigação indicados pela legislação. A contaminação presente na área está localizada à 2,0 m de profundidade, chamada de fase livre, no entanto a caracterização hidrogeológica da área indicou a presença de lentes de argila a 0,60 e a 1,0 m de profundidade, devido sua baixa permeabilidade, a argila presente no solo simultaneamente ao sistema da barreira reativa permeável, são responsáveis por evitar a migração da fase livre presente no poço fonte, na profundidade de 2,0 m para o restante da área.

Alguns HPAs indicaram a diminuição da contaminação, a instalação da barreira reativa permeável e a adição de biochar elevaram o pH da área e o aumento da população microbiana, segundo Cheng (2020) o biochar tem a capacidade de aumentar os rendimentos de culturas e aumentar a atividade e a população dos microrganismos. Logo, estes microrganismos foram responsáveis pela degradação de alguns tipos de hidrocarbonetos de petróleo. Os hidrocarbonetos que apresentaram dificuldades na degradação encontram-se no grupo que possui maior massa molecular. Segundo Ramos (2013), os compostos que possuem massa molecular elevada, apresentam dificuldades na degradação.

### 5.3 RESULTADO DO MONITORAMENTO DE BTEX E HPA DE SOLO

No monitoramento de BTEX para solo, os resultados encontramos apresentam valores bem parecidos em relação à água subterrânea, ou seja, valores abaixo dos VI's - valores de investigação. Estes valores orientadores são estabelecidos pelas diretrizes do gerenciamento ambiental de áreas contaminadas através da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA 420/2009. Observa-se na Tabela 7 que no ano de 2020 na coleta realizada à 15 cm a jusante do PMF numa profundidade de 1,80 m havia uma concentração de  $0,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de benzeno, no ano seguinte no mesmo local, a concentração detectada foi ND para benzeno e para os outros BTEX os valores encontrados foram abaixo do valor de investigação.

Tabela 7 - Resultados analíticos de BTEX para solo.

Valor de investigação (mg·kg <sup>-1</sup> )			0,06	30	35	25	-
Local da Coleta	Nível de profundidade (m)	Data	Benzeno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Tolueno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Etilbenzeno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Xilenos (mg·kg <sup>-1</sup> )	BTEX total (mg·kg <sup>-1</sup> )
Ang 45° Dist 40 cm	1,45	27/02/2019	ND	1,77	7,85	33,19	42,82
Ang 45° Dist 40 cm	1,70	16/04/2019	ND	ND	ND	ND	ND
Ang 30° Dist 40 cm	1,90	30/08/2019	ND	0,13	1,28	1,69	3,10
15 cm a jusante do PMF	1,80	20/10/2020	0,11	3,60	7,73	20,86	32,30
15 cm a jusante do PMF	1,80	12/04/2021	ND	0,13	0,84	2,59	3,56
25 cm a jusante do PMF	1,80	14/07/2021	ND	0,09	0,42	1,40	1,92

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Conforme os resultados apresentados dos monitoramentos para o contaminante BTEX, sugere-se que para este contaminante, a área não apresenta risco à saúde humana. Estes resultados demonstram a eficiência da barreira em relação à degradação aos contaminantes de BTEX para o solo.

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que na análise realizada para avaliar a concentração de HPA para solo na área estudada indicam que não há mais concentração acima dos valores de investigação estabelecidos pela legislação. Com relação a contaminação de HPA no solo, os valores indicam que desde o ano de 2019 a área já possuía baixas concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, não trazendo riscos à saúde humana e do ambiente

Tabela 8 - Resultados analíticos das concentrações de HPA para solo.

Valor de investigação (mg·kg <sup>-1</sup> )			30	250	-	3600	2400	15	18000	2400
Local da Coleta	Nível de profundidade (m)	Data	Naftaleno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Metil-Naftaleno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Acenaftileno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Acenafteno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fluoreno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fenantreno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Antraceno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fluoranteno (mg·kg <sup>-1</sup> )
Ang 45° Dist 40 cm	1,45	27/02/2019	4,73	9,07	2,41	1,66	0,42	0,24	0,45	0,25
Ang 45° Dist 40 cm	1,70	16/04/2019	ND	0,11	ND	0,01	0,07	ND	0,06	ND
Ang 30° Dist 40 cm	1,90	30/08/2019	1,27	4,88	1,18	1,00	0,54	1,86	0,76	0,34
15 cm a jusante do PMF	1,80	12/04/2021	0,76	19,49	0,69	0,01	0,29	0,31	0,76	0,44
25 cm a jusante do PMF	1,80	14/07/2021	0,63	16,19	0,59	0,01	0,00	0,00	0,01	0,39

Valor de investigação (mg·kg <sup>-1</sup> )			1800	9	110	1,1	0,4	2	0,15	-	-
Local da Coleta	Nível de profundidade (m)	Data	Pireno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Benzo(a) antraceno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Criseno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Benzo(k) fluoranteno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Benzo(a)pireno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Indeno(1,2,3-cd) pireno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Dibenzo(a,h) antraceno (mg·kg <sup>-1</sup> )	Benzo(g,h,i)pirileno (mg·kg <sup>-1</sup> )	HPA total (mg·kg <sup>-1</sup> )
Ang 45° Dist 40 cm	1,45	27/02/2019	0,153	0,605	0,306	0,309	0,152	0,201	ND	0,116	22,79
Ang 45° Dist 40 cm	1,70	16/04/2019	0,01	0,34	0,11	0,07	0,19	0,22	ND	0,16	1,35
Ang 30° Dist 40 cm	1,90	30/08/2019	0,34	0,32	0,58	ND	ND	ND	ND	ND	14,05
15 cm a jusante do PMF	1,80	12/04/2021	0,95	0,50	0,55	0,11	0,01	0,01	0,00	0,00	24,89
25 cm a jusante do PMF	1,80	14/07/2021	0,94	0,50	0,46	0,11	0,03	0,02	0,01	0,01	19,89

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

#### 5.4 CONTAGEM DE MICRORGANISMOS DE PLACA

Os valores de referência das contagens no biocarvão antes de sua aplicação na barreira estão apresentados na Tabela 9, onde temos apresentados o número de Unidade Formadoras de Colônia por grama de fungos e bactérias. A Tabela 10 e Tabela 11 apresentam os resultados das contagens de fungos e bactérias efetuadas a partir do material coletado na barreira de biocarvão, considerando as duas profundidades amostradas (1,20 e 2,10 m), após 7 meses da instalação da barreira.

Tabela 9 - Contagem de fungos e bactérias do biocarvão antes da adição nas barreiras (T0).

<b>Grupo Microbiano</b>	<b>Número de UFC/g</b>
Fungos	6.966
Bactérias	35.666

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Tabela 10 - Resultados da contagem de fungos a partir de biocarvão coletado na barreira de biocarvão.

<b>Data</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Número de UFC/g</b>
12/06/2020	1,20	7.300
12/06/2020	2,10	8.900
01/10/2021	1,20	25.000
01/10/2021	2,10	6.700

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Tabela 11 - Resultados da contagem de bactérias a partir de biocarvão coletado na barreira de biocarvão.

<b>Data</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Número de UFC/g</b>
12/06/2020	1,20	350.000
12/06/2020	2,10	1.120.000
01/10/2021	1,20	630.000
01/10//2021	2,10	200.000

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Como pode ser observado nas tabelas acima, as contagens de fungos e bactérias indicam comportamentos diferentes nas diferentes profundidades. Este comportamento demonstrado na Tabela 10 é esperado para fungos, considerando que a maioria dos indivíduos desse reino são aeróbios e, portanto, favorecidos em locais onde a dissipação/dissolução do oxigênio é maior. Normalmente esses indivíduos tendem a reduzir as suas concentrações numéricas à medida que



o oxigênio vai se tornando mais rarefeito, ou seja, em maiores profundidades do solo. Resultado observado para as avaliações feitas na área estudada. Já para bactérias, não há necessariamente um gradiente de concentração celular que diminua à medida que nos aprofundamos no solo, já que muitos indivíduos procarióticos (bactérias) têm metabolismo aeróbio e anaeróbio permutável a depender do local e das condições do meio.

Dessa forma, é muito provável que outros condicionantes (ex.: presença de fase livre na porção mais superficial, até 2,0 m de profundidade) estejam influenciando essa diferença numérica observada para as duas profundidades, tanto para fungos quanto para bactérias. É provável inclusive, que esses condicionantes (além do oxigênio) também estejam influenciando as populações fúngicas nas duas profundidades amostradas, a ponto de contribuir para os resultados obtidos.

De posse dos resultados aqui apresentados, e comparando a enumeração das populações de fungos e bactérias presentes no biocarvão original (T0), podemos observar uma modulação conferida ao meio constitutivo da barreira causada pela deposição do biocarvão e sua interação com o meio. Fica clara a estimulação ao desenvolvimento microbiano observado nos números obtidos a partir das contagens efetuadas nas diferentes profundidades quando comparadas com os valores pré-instalação da barreira (especialmente para bactérias). Em 2021, os resultados obtidos foram decrescentes de microrganismos no ano de 2020, mas da mesma forma maior do que o que foi obtido antes de adicionar o biocarvão como barreira.

As concentrações de BTEX total da água subterrânea e solo detalhado nos resultados e em base ao histórico dos poços monitorados apresentados nesse estudo, e considerando a intervenção feita na área (barreira), foi possível avaliar que ocorreu o decaimento ou a decomposição dos hidrocarbonetos de petróleo identificados na área na região próxima da barreira.

É necessário considerar que se deve continuar a coletar mais informações ao longo do tempo de modo a complementar os resultados até aqui obtidos e fomentar uma discussão técnica sobre os efeitos da instalação da barreira de biocarvão no comportamento de comunidades microbianas importantes e coadjuvantes nos processos de redução das concentrações dos hidrocarbonetos de petróleo presentes na área de estudo.

## 6 CONCLUSÃO

O contaminante BTEX não apresentou valores acima dos valores de investigação estabelecidos pela resolução, indicando que o sistema de barreira reativa permeável, técnica de remediação da área estudada, pode ter sido eficiente nesta descontaminação. As características hidrogeológicas do solo, como a presença de lentes de argila nas camadas onde foram realizados os ensaios granulométricos, foram responsáveis por evitar a migração da fase livre encontrada à 2 m de profundidade no poço fonte.

Em relação aos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, aqueles que possuem um maior peso molecular, há uma deficiência na degradação desses contaminantes, indicando que ainda há contaminação acima dos valores permitidos pela Resolução CONAMA 420/2009 na água subterrânea da área. Fatores externos como a pluviosidade do local podem interferir no fluxo dos contaminantes, impedindo que os mesmos atravessem a barreira e fiquem migrados ou sejam transformados em contaminantes menos nocivos à saúde humana.

A presença de fase livre no poço fonte e a contaminação de HPA na água subterrânea, indicam que a área ainda não está totalmente descontaminada, apresentando risco à saúde e ao ambiente. O monitoramento do local deve continuar, de modo a avaliar o comportamento dos contaminantes ainda presentes na área, além do acompanhando da atividade microbiana da área.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das conclusões obtidas neste estudo, recomenda-se:

- O monitoramento da área estudo, acompanhando as mudanças geoquímicas e microbiológicas até a completa descontaminação da água subterrânea.
- Uso do sistema de bombeamento e tratamento (*pump and treat*) para remoção da fase livre, presente no nível de profundidade de 2,0 m no poço fonte (local do derramamento). Este sistema é utilizado para remoção da água subsuperficial contaminada com LNAPL (líquido leve menos denso que a água) até a superfície para o tratamento externo de remoção dos contaminantes.
- 
- Uso do sistema de barreira reativa permeável já instalado na área junto com o sistema de bioaumentação, ao qual faz-se a inserção de microrganismos nativos na área de estudo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAPALMA. **Óleo de palma no dia a dia**. Associação Brasileira de Produtores de óleo de palma. Disponível em: <<http://www.abrapalma.org/pt/oleo-da-palma-no-dia-a-dia/>> Acesso em: 04 jan. 2022.

ALEME, Helga Gabriela. **Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quimiométricas**. 2011. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <[https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-8XST7U/1/tese\\_helga\\_pdf\\_\\_1\\_.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-8XST7U/1/tese_helga_pdf__1_.pdf)>. Acesso em 7 fev. 2022.

ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados**. Revista Eclética Química, Campinas, SP, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/eq/a/sGLvvgg5B6qBspNBtncd9GKq/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 21 out. 2021.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 50, de 23.12.2003**. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-50-2013?origin=instituicao>>. Acesso em 9 fev. 2022.

ARENT, Clarissa de Oliveira; OLIVEIRA, Joseane Machado de; ÁVILA, Luciano. **Dossiê Técnico – Passivos Ambientais. CNTL – SENAI/RS**. Porto Alegre. Agosto/2011. Disponível em: < <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTY2Ng> =>. Acesso em: 03 nov. 2021.

BIERMANN, Vicente V. **Avaliação quanto a eficiência de diferentes oxidantes em solos contaminados com diesel: ensaio de bancada**. 2018. 67 f. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) - Universidade La Salle, Canoas, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11690/1116>. Acesso em: 9 fev. 2022

BRAGATO, Marcia. **Tratamento in situ de solo contaminado por derivado de petróleo e metais**. 2006. 214 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, São Paulo, 2006. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-15032007-011934/en.php>>. Acesso em 15 jan. 2022.

BRASIL. **Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n°s 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos, 2005. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm)>. Acesso em 23 jan. 2022.

BRASIL. **Lei n. 13.263, de 23 de março de 2016**. Altera a Lei n° 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos, 2016. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/113263.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/113263.htm)>. Acesso em 23 jan. 2022.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Aspectos Toxicológicos**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/caracteristicas-do-oleo/aspectos-toxicologicos/>>. Acesso em: 18 jan. 2022.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI**. 2016. Disponível em: <<https://www.casaverdeambiental.com.br/imagens/pdf/legislacao-05.pdf>>. Acesso em: 8 fev. 2021.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**, 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>>. Acesso em: 22 jan. 2022.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Poluição das águas subterrâneas**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/poluicao-das-aguas-subterraneas/>>. Acesso em: 23 set. 2021.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2001. Disponível em: <[http://www.hu.usp.br/wp-content/uploads/sites/52/2015/03/46-CETESB2001\\_Valores\\_Orientadores\\_solo\\_agua.pdf](http://www.hu.usp.br/wp-content/uploads/sites/52/2015/03/46-CETESB2001_Valores_Orientadores_solo_agua.pdf)>. Acesso em 31 jan. 2022.

CHEN, Baoliang; QIAN, Linbo. **Enhanced bioremediation of PAH-contaminated soil by immobilized bacteria with plant residue and biochar as carriers**. Journal Of Soils And Sediments. China, p. 1350-1359. 03 jul. 2012. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/257680319\\_Enhanced\\_bioremediation\\_of\\_PAH-contaminated\\_soil\\_by\\_immobilized\\_bacteria\\_with\\_plant\\_residue\\_and\\_biochar\\_as\\_carriers](https://www.researchgate.net/publication/257680319_Enhanced_bioremediation_of_PAH-contaminated_soil_by_immobilized_bacteria_with_plant_residue_and_biochar_as_carriers). Acesso em: 19 fev. 2022.

CHENG, Sheng; CHEN, Tao; XU, Wenbin; HUANG, Jian; JIANG, Shaojun e YAN Bo. **Application Research of Biochar for the Remediation of Soil Heavy Metals Contamination: A Review**. Molecules. 2020, 25, 3167. Disponível em: Molecules | Free Full-Text | Application Research of Biochar for the Remediation of Soil Heavy Metals Contamination: A Review (mdpi.com). Acesso em: 19 fev. 2022.

CORSEUIL, H.X., WEBER, W.J., JR. **Potential Biomass Limitations on Rates of Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons by Indigenous Microbes in Subsurface Soils**, Wat. Res., v.28, p.1407-1414, 1994. Disponível em: <[https://rema.ufsc.br/pdfs/1994\\_artigo\\_corseuil.pdf](https://rema.ufsc.br/pdfs/1994_artigo_corseuil.pdf)>. Acesso em 25 set. 2021.

CRCCARE - Cooperative Research Centre for Contamination Assessment and Remediation of the Environment. **Technology Guide: Barrier Systems**. 2018. Disponível em: [https://www.crccare.com/files/dmfile/KTechguide\\_Barriersystems\\_Rev0.pdf](https://www.crccare.com/files/dmfile/KTechguide_Barriersystems_Rev0.pdf). Acesso em: 11 fev. 2022.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 77, n. 12, p. 1263–1267, 2000. Disponível

em: <Sci-Hub | Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. Journal of the American Oil Chemists' Society, 77(12), 1263–1267 | 10.1007/s11746-000-0198-y>. Acesso em 23 fev. 2022.

FLORES, Orion de Vargas. **Avaliação do Processo de Remediação de Áreas Contaminadas por Óleo Diesel Submetidas ao Tratamento Físico e Químico**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Avaliação de Impactos Ambientais, Centro Universitário La Salle, Canos, 2015. Disponível em: <<https://dspace.unilasalle.edu.br/bitstream/11690/1212/1/ovflores.pdf>>. Acesso em 03 nov. 2021.

FETTER, Charles Willard. **Applied hydrogeology**. 3rd ed. New York: Macmillan, 1994. 691 p. Disponível em: <[unimasr-com\\_e7ce669a880a8c4c70b4214641f93a02.pdf](http://unimasr-com_e7ce669a880a8c4c70b4214641f93a02.pdf) (wordpress.com)> Acesso em 25 fev. 2022.

GABRIEL, Kátia Cristina Pereira. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Palma**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Técnico Lisboa, Lisboa/Portugal, 2015. Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/844820067124949/PRODUCAO%20DE%20BIODIESEL%20A%20PARTIR%20DO%20OLEO%20DE%20PALMA%20-%20KATIA%20GABRIEL-74114.pdf>>. Acesso em: 04 jan. 2022.

GU, Qingbao; GUO, Guanlin; MA, Jin; ZHOU, Youya; YAN Zengguang; XIE, Yunfeng; YANG, Bing; LIU, Li; HOU, Hong; DU, Xiaoming; XUE, Nandong; CAO, Yunzhe; MA, FUJUN; DU, Ping; BAI, Liping e LI, Fasheng . Management of Contaminated Sites: Research Activities and Environmental Management of Contaminated Sites at CRAES. In: (Ed.). **Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China**: Springer, 2018. p.65-87. Disponível em: <[https://sci-hub.hkvisa.net/10.1007/978-981-10-6029-8\\_5](https://sci-hub.hkvisa.net/10.1007/978-981-10-6029-8_5)>. Acesso em: 10 out. 2021.

GUEDES, Pedro Augusto Pereira. **Avaliação dos valores orientadores de investigação para os hidrocarbonetos totais de petróleo em solos e água subterrânea de Minas Gerais**. 2020. 78 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <[https://www.dcta.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/21/2021/01/201422080161\\_Pedro-Augusto.pdf](https://www.dcta.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/21/2021/01/201422080161_Pedro-Augusto.pdf)>. Acesso em 8 fev. 2022.

IKUTA, Leticia Ayumi. **Estudo de Metodologias e Materiais para Barreira Reativa Permeável (BRP)**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13700?show=full>>. Acesso em: 3 de nov. 2021.

KOSHLAF, Eman; BALL, Andrew S. **Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments**. Aims Microbiology, v. 3, n. 1, p.25-49. 2017. Disponível em: <<http://www.aimspress.com/article/10.3934/microbiol.2017.1.25/pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

KOOLIVAND, Ali; ABTAHI, Hamid; PARHAMFAR, Maryam; SEEDI, Reza; COULON, Frederic; KUMAR, Vinod; VILLASEÑOR, José; SARTAJ, Majid; NAJARIAN, Niloofar; SHAHSAVARI, Maedeh; SEYEDMORADI, Paria; RAHIMI, Leila e BAGHERI, Fatemeh. **The effect of petroleum hydrocarbons concentration on competition between oil-**

**degrading bacteria and indigenous compost microorganisms in petroleum sludge bioremediation.** Environmental Technology & Innovation. 26. 2022. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2352186422000268?token=0F4B2843598BAD25521FDC9DB8A26CF6993A92B2AA2ACF9764943F74235F19E251291F5D6A808A6D9BB A1D38D1AF7A08&originRegion=us-east-1&originCreation=20220305152010>>. Acesso em: 04 mar. 2022.

LAGE, Ingrid de Carvalho. **Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: a área experimental da Fazenda Ressacada, SC.** Dissertação apresentada ao programa de PósGraduação em Geociências – Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005, 119 p.

LOPES, Jerisnaldo Matos; SAMPAIO, José Roberto Tavares. **Produção de biodiesel a partir da palma de óleo.** Cadernos de Ciências Sociais Aplicadas, Vitória da Conquista / Ba, v. 17, n. 29, p. 23-36, jan. 2020. UESB. Disponível em: <<https://periodicos2.uesb.br/index.php/ccsa/article/view/6650/475>>. Acesso em: 15 dez. 2021.

LORENZETT, Daniel Benitti e ROSSATO, Marivane Vestena. **Gestão de resíduos em postos de abastecimento de combustíveis.** Revista Gestão Industrial, v. 6, n. 2, p. 110-125. Ponta Grossa, PR, 2010. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/revistagi/article/view/598>>. Acesso em: 01 nov. 2021.

MALT, Farihan Issan El e SOUZA, Cleide Barbieri. **Tecnologia Sustentável na produção de biodiesel.** Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, Santos/Sp, v. 6, n. 13, p. 385-392, 2019. Disponível em: <<http://revista.ecogestaobrasil.net/v6n13/v06n13a09.html>>. Acesso em: 24 jan. 2022.

MANENTI, Diego Ricieri; BORBA, Fernando Henrique; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; PALÁCIO, Soraya Moreno e LOURENÇO, Edneia dos S. O. **Barreira reativa permeável aplicada para a prevenção da contaminação dos solos e águas.** Trabalho apresentado no 1º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, 2008. Disponível em: <[https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=42&ano=\\_primeiro](https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=42&ano=_primeiro)>. Acesso em: 15 dez. 2021.

MENEZES, Eliana Weber de; SILVA, Rosângela da; ORTEGA, Ricardo Jesus Coelho e CATALUNÃ, Renato. **Propriedades físico-químicas das formulações de éter/diesel e éter/etanol/diesel.** 2011. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0347\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0347_05.pdf)>. Acesso em 7 fev. 2022.

MÜLLER, Juliana Braun. **Bioestimulação combinada de ferro e sulfatorredução utilizando óxidos de ferro recuperados do tratamento da drenagem ácida de mina e acetato de amônio em águas subterrâneas impactadas com diesel B20.** 2017. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <[https://rema.ufsc.br/pdfs/2017\\_tese\\_muller.pdf](https://rema.ufsc.br/pdfs/2017_tese_muller.pdf)>. Acesso em: 9 set. 2021.

MISHR, Ranjeet Kumar e MOHANTY, Kaustubha. **Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis, Bioresource Technology**

(2017). Disponível em: <<https://sci-hub.hkvisa.net/10.1016/j.biortech.2017.12.029>>. Acesso em: 25 nov. 2021.

MOREIRA, Fátima M.S.; SIQUEIRA, José Oswaldo. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Universidade Federal de Lavras. Ed. UFLA, 2006. Disponível em: [http://www.esalq.usp.br/departamentos/lso/arquivos\\_aula/LSO\\_400%20Livro%20-%20Microbiologia%20e%20bioquimica%20do%20solo.pdf](http://www.esalq.usp.br/departamentos/lso/arquivos_aula/LSO_400%20Livro%20-%20Microbiologia%20e%20bioquimica%20do%20solo.pdf). Acesso em: 22 fev. 2022.

ÓLEO DIESEL. Petrobrás, 2021. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/automotivos/oleo-diesel/>>. Acesso em: 20 fev. 2021.

OLIVEIRA, Everton de. **Hidrogeologia Ambiental: Contaminação de Solo e Águas Subterrâneas**, São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://aguasustentavel.org.br/images/editora/hidrogeologia-ambiental/livro-hidrogeologia-ambiental.pdf>>. Acesso em 28 jan. 2022.

OLIVEIRA, Nayra Morgana Lima de Alves; DANTAS, Samara Cardoso; MARTINS, Sara Bruna Sousa e ALVES, Eláiny Cristina. **Reaproveitamento de resíduos da cadeia do biodiesel obtido a partir do óleo de palma (*elaeis guineensis*)**. Bioenergia em Revista: Diálogos, [s. 1], v. 2, n. 7, p. 103-121, jan. 2017. Disponível em: <<http://www.fatecpiracicaba.edu.br/revista/index.php/bioenergiaemrevista/article/view/232>>. Acesso em: 9 dez. 2021.

PEREIRA, Catarina Luíza Mariani. **Avaliação de turfa em uma barreira reativa permeável para a remediação de meios porosos contaminados com naftaleno e TEX**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufes.br/handle/10/3905>>. Acesso em: 23 set. 2021.

PANG, Junling; PAN, Jing; TONG, Deli; FU, Xu; SUN, Bo; YANG, Mo e LI, Haibo. **How do hydraulic load and intermitente aeration affect pollutants removal and greenhouse gases emission in wastewater ecological soil infiltration systems?.** Ecological Enginnering. 146. 2020, Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420317429>>. Acesso 04 mar. 2022.

QIAN, Linbo; ZHANG, Wenying; YAN Jingchun; HAN, Lu; GAO Weiguo; LIU, Rongqin; CHEN Mengfang. **Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures.** Bioresource Technology, [S.L.], v. 206, p. 217-224, abr. 2016. Disponível em: <Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures - ScienceDirect>. Acesso em 1 fev. 2022.

RAMOS, Débora Toledo. **Biostimulação de Processos Metanogênicos com Acetato de Amônio para a Degradação Acelerada de Hidrocarbonetos de Petróleo em Águas Subterrâneas Contaminadas com Diesel B20**. Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013, 248p. Disponível em: [https://rema.ufsc.br/pdfs/2013\\_tese\\_ramos.pdf](https://rema.ufsc.br/pdfs/2013_tese_ramos.pdf). Acesso em: 23 fev. 2022.

RAMOS, Luiz P; SILVA, Fabiano R. da; MANGRICH, Antônio S.; CORDEIRO, Claudiney S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, Curitiba/Pr, v. 3, p.



385-405, 15 out. 2011. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v3n5a04.pdf>. Acesso em 22 jan. 2022.

ROSSI, Gustavo Zanetti de; BORGES, Ivan Rocha; PEREGO, Thayane Ferreira; TOLEDO, Victor Dallacqua Madeira Toledo e FERREIRA, Luis Fernando Peffi Ferreira. **Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual**. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 4, n. 1, p. 101-108, 2018. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2496/1047>>. Acesso em 14 dez. 2021.

SILVEIRA, Adriana Parada Dias da; FREITAS, Sueli dos Santos. **Microbiota do solo e qualidade ambiental**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2007. Disponível em: <<http://www.iac.agricultura.sp.gov.br/publicacoes/arquivos/microbiota.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2021.

SOUZA, Camila de Campos. **Uso de Biocarvão de casca de eucalipto e de bagaço de cana na remediação de drenagem ácida de mina: simulação de barreira reativa em escala de laboratório**. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/296899195.pdf>>. Acesso em: 4 fev. 2022.

SOUZA, Renata Buzeti Garcia de. **Avaliação da Contaminação por Hidrocarbonetos do Solo e da Água da Região de Avaré**. 2016. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Bauru/Sp, 2016. Disponível em: <[https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/137908/souza\\_rbg\\_me\\_bauru.pdf;jsessionid=A965E15D6FA9323731539C1850378AC8?sequence=3](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/137908/souza_rbg_me_bauru.pdf;jsessionid=A965E15D6FA9323731539C1850378AC8?sequence=3)>. Acesso em 05 jan. 2022.

SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. ed. Boca Raton: Crc Press, 2006. 955 p. Disponível em: [http://www.pacificcrn.com/Upload/file/201612/12/20161212224728\\_53928.pdf](http://www.pacificcrn.com/Upload/file/201612/12/20161212224728_53928.pdf). Acesso em 9 fev. 2022.

STATTMAN, Sarah L.; MOL, Arthur PJ. **Social sustainability of Brazilian biodiesel: The role of agricultural cooperatives**. Geoforum, v. 54, p. 282-294, 2014. Disponível em: <[https://www.academia.edu/26109809/Social\\_sustainability\\_of\\_Brazilian\\_biodiesel\\_The\\_role\\_of\\_agricultural\\_cooperatives?pop\\_sutd=false](https://www.academia.edu/26109809/Social_sustainability_of_Brazilian_biodiesel_The_role_of_agricultural_cooperatives?pop_sutd=false)>. Acesso em 18 dez. 2021.

TAVARES, Silvio Roberto de Lucena. **Técnicas de Remediação**. In: TAVARES, Silvio. Remediação de Solos e Águas Contaminadas por Metais Pesados. Rio de Janeiro: Livro Digital. 2010. p.61-88. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/983651/1/Cap2LivroCASilvioTavares.pdf>>. Acesso em 30 jan. 2022.

TSAI, Yih-Jin; CHOU, Yen-Chin; WU, Yu-Sheng; LEE, Cheng-Haw. **Noninvasive survey technology for LNAPL-contaminated site investigation**. Journal of Hydrology. p. 587, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022169420304625>>. Acesso em 04 mar. 2022.

U.S. EPA, United States - Environmental Protection Agency. **Carcinogenic effects of benzene: na update, vol 63.** 1998. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, p 30495. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/3000293X.PDF?Dockey=3000293X.PDF>>. Acesso em: 24 fev. 2022.

U.S. EPA, United States - Environmental Protection Agency. **In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil.** 2006. EPA 542/F-06/013. Disponível em: <<https://semspub.epa.gov/work/HQ/175834.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

U.S. EPA., United States – Environmental Protection Agency. **Low-flow (minimal drawdown) groundwater sampling procedures.** 1996. EPA, Washington, 12 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/lwflw2a.pdf>. Acesso em 01 mar. 2022.

U.S. EPA, United States - Environmental Protection Agency. **Regional Screening Level (RSL).** 2021. Disponível em: <<https://semspub.epa.gov/work/HQ/401635.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2022.

## ANEXOS

### Anexo 1. Características físico-químicas do biocarvão de casca de arroz.

Ensaio	Resultado	Unidade	Método
Nitrogênio Total	0,12	%	Macrométodo da Liga de Raney
Fósforo Total (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	2,00	%	Gravimétrico do Quimociac
Potássio (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	0,83	%	Espectrométrico por Absorção Atômica
Cálcio (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	0,15	%	Espectrométrico por Absorção Atômica
Magnésio (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	0,22	%	Espectrométrico por Absorção Atômica
Cobre (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	20,18	ppm	Espectrométrico por Absorção Atômica
Manganês (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	745,13	ppm	Espectrométrico por Absorção Atômica
Ferro (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	0,11	%	Espectrométrico por Absorção Atômica
Zinco (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	54,58	ppm	Espectrométrico por Absorção Atômica
Alumínio (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	354,33	ppm	Espectrométrico por Absorção Atômica
Enxofre	0	ppm	Gravimétrico do Sulfato de Bário
Sódio (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	112,71	ppm	Espectrométrico por emissão
Boro	0	%	Espectrofotométrico da Azometina-H
Cobalto (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	0	ppm	Espectrométrico por Absorção Atômica
Molibidênio (HNO <sub>3</sub> + HCl <sub>4</sub> )	9,89	ppm	Espectrométrico por Absorção Atômica
Carbono Orgânico	34,91	%	Volumétrico do Dicromato de Potássio
Relação Carbono/Nitrogênio	291	-	Cálculo
Umidade (65 °C)	0	%	Perda por secagem
Matéria Orgânica	50,65	%	Perda por secagem
Cinzas	49,35	%	Cálculo
Cloro (Água)	2.245,69	ppm	Mohr
Nitrogênio Amoniacal	0,05%	%	Kjeldahl
Potencial Hidrogeniônico (CaCl <sub>2</sub> )	8,8	-	pH em CaCl <sub>2</sub>
Fósforo sol. CNA + Água	1,04	%	Gravimétrico do Quimociac
Fósforo sol. Ácido Cítrico 2%	1,44	%	Gravimétrico do Quimociac
Fósforo (sol em água)	0,72	%	Gravimétrico do Quimociac
Densidade	0,32	g·cm <sup>-3</sup>	Relação Massa x Volume