

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GIAN PIETRO BENEVENTO

**TECNOLOGIAS DE CAMPO DE ANÁLISES DE POLUENTES PARA APLICAÇÃO
DE TÉCNICAS DE BIORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS CONTAMINADAS PARA
IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS: UMA REVISÃO**

São Paulo

2022

**TECNOLOGIAS DE CAMPO DE ANÁLISES DE POLUENTES PARA APLICAÇÃO
DE TÉCNICAS DE BIORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS CONTAMINADAS PARA
IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS: UMA REVISÃO**

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*.

Orientador: Dr. René Schneider

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação

Benevento, Gian Pietro

TECNOLOGIAS DE CAMPO DE ANÁLISES DE POLUENTES PARA
APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE BIORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS
CONTAMINADAS PARA IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS: UMA
REVISÃO / G. P. Benevento -- São Paulo, 2022.

58 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Química.

1.Biorremediação 2.Áreas Contaminadas 3.Tecnologias de Campo
4.Hidrocarbonetos 5.Amostragem I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradeço a Deus, Jeová, Buda e ao Sistema Solar!

Agradeço a toda minha família,

Agradeço meus pais Raquel e Augusto Bordest,

Agradeço a minha esposa Thayana Mattos,

Agradeço aos meus filhos Luigi e Pietro Benevento,

Agradeço as minhas irmãs Nicole e Yasmin,

Agradeço a Dona Valda e Ivanão,

Agradeço aos meus amigos da Rua 09, DB, Faculdade,

Agradeço meu amigo Edson me ajudou com artigos,

Agradeço a equipe da Control Análises pela dedicação e esforço,

Agradeço a empresa Control Análises pelo investimento,

Agradeço ao meu orientador pela paciência e conhecimento!

RESUMO

Benevento, Gian. Tecnologias de Campo de Análises de Poluentes para Aplicação de Técnicas de Biorremediação em Áreas Contaminadas para Identificação de Hidrocarbonetos: Uma Revisão. 2022. 58 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Neste trabalho são apresentadas tecnologias de campo para análises de poluentes, potencialmente aplicáveis em processos de biorremediação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos. Esta pesquisa, engloba princípios de amostragem de água e solo conforme estipulados na norma ABNT NBR ISO 15.847:2010 e NBR 16.435/2015, e nos documentos NIT-DICLA-057 e DOQ-CGCRE-091. A aplicabilidade das tecnologias de fotoionização – PID, ionização por chama – FID, cromatógrafos portáteis, testes colorimétricos e imunoensaios, citados pela norma da ABNT NBR ISO 15515:2011 foi analisada. Utilizando as informações levantadas, um quadro comparativo foi elaborado, utilizando critérios pré-definidos com notas de 1 a 5, comparando várias características das tecnologias. E por fim, foram elaborados três cenários hipotéticos, considerado contaminação por hidrocarbonetos, e aplicação de técnicas de biorremediação como bioestímulo, bioaumento e atenuação natural, e foram indicadas as melhores tecnologias de monitoramento para cada situação.

Palavras-chaves: Biorremediação, Análises, Tecnologias de Campo, Hidrocarbonetos, Áreas Contaminadas, Amostragem.

ABSTRACT

Benevento, Gian. Field Technologies for Pollutant Analysis for Application of Bioremediation Techniques for Identification of Hydrocarbon Contaminated Areas: A Review. 2022. 58 f. Monograph (MBA in Management of Contaminated Areas, Sustainable Urban Development and Revitalization of Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

In this work, field technologies for pollutant analysis potentially applicable to bioremediation of areas contaminated by hydrocarbons were analyzed. Water and soil sampling was based on the ABNT NBR ISO 15847:2010 standard and on documents NIT-DICLA-057 and DOQ-CGCRE-091. The applicability of the following technologies cited in the ABNT NBR ISO 15515:2011 and NBR 16.435/2015, standard for on site characterization was discussed: photoionization - PID, flame ionization - FID, fiber optic sensors, portable gas chromatographs, colorimetric tests and immunoassays. A comparative assessment of the technologies was performed by pre-defined criteria with scores from 1 to 5. Finally, on site assessment technologies were evaluated for three hypothetical scenarios of hydrocarbons bioremediation: biostimulation, bioaugmentation or natural attenuation.

Keywords: Bioremediation, Analysis, Field Technologies, Hydrocarbons, Contaminated Areas, Sampling.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	OBJETIVO GERAL.....	14
3.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4.	JUSTIFICATIVA	15
5.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
5.1.	Base legal	16
5.2.	Biorremediação	18
5.3.	Técnicas de tratamento	20
5.3.1.	Atenuação natural	20
5.3.2.	<i>Bioventing</i>	20
5.3.3.	<i>Biosparging</i>	20
5.3.4.	<i>Funnel and gate</i>	21
5.3.5.	<i>Landfarming</i>	21
5.3.6.	Biopilhas.....	21
5.4.	Fatores de influência.....	21
5.5.	Importância das tecnologias de campo para biorremediação	22
6.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
7.1.	Critérios para amostragem de ensaios ambientais	25
7.1.1.	Águas subterrâneas (Poços de monitoramento)	26
7.1.2.	Solos	35
7.2.	Tecnologias analíticas para análises de poluentes	36
7.2.1.	Fotoionização (PID – <i>photoionization detector</i>)	37
7.2.2.	Ionização por chama (FID – <i>Flame ionization detector</i>)	39
7.2.3.	Cromatógrafos portáteis	41
7.2.4.	Testes colorimétricos.....	44
7.2.5.	Imunoensaios.....	45
7.2.6.	Outras	46
7.2.7.	Comparativo das tecnologias.....	47
7.3.	Custos de amostragem	48
7.4.	Cenários	49
7.4.1.	Cenário 01 - Bioestímulo.....	50
7.4.2.	Cenário 02 - Bioaumento.....	50
7.4.3.	Cenário 03 - Atenuação natural	50
7.4.4.	Avaliação dos cenários	51

8.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Equipamentos de baixa vazão e acessórios: 1- Equipamento marca Hydrosuprimento, A– Célula de fluxo, B– Medidor multiparâmetro, C– Controladora, D- Bomba bexiga, E– Medidor de nível; 2- Equipamento marca Saubersystem, A– Célula de fluxo, B- Bomba bexiga, C– Controladora, D- Mangueira, E– Medidor de nível; 3- Equipamento AgSolve, A– Medidor de nível, B- Bomba bexiga, C– Controladora, D- Cilindro gás, E- Medidor multiparâmetro.....	30
Figura 02 – Utensílios para coleta de poços de monitoramento: 1- Bailer de inox, marca Agsolve; 2- Bailer descartável, marca hydrosuprimento.....	33
Figura 03 – Na figura demonstra um esquema simplificado do detector tipo PID. (BENEVENTO,G.P).....	38
Figura 04 – Detectores tipo PID: 1- Honeywell BW™ Ultra Detector multigás; 2-Detector de gases PHOCHECK TIGER.....	39
Figura 05 – Na figura demonstra um esquema simplificado do detector tipo FID.(BENEVENTO,G.P).....	40
Figura 06 – Equipamento detector FID e PID: TVA2020 Toxic Vapor Analyzer Thermo Scientific.....	41
Figura 07 – Equipamento GC/MS portátil <i>HAPSITE ER</i>	42
Figura 08 – Equipamento <i>FROG-5000</i>	43
Figura 09 – Fotômetro <i>Smart Reader Mordern Water</i>	44
Figura 10 – Espectrofotômetro <i>DR 6000 Hach</i>	45
Figura 11 – Teste imunoensaios <i>RapPID Assay da Mordern Water PAH</i>	46

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo 2021 (DD N°125/2021/E).....	18
TABELA 02 – Métodos analíticos de resposta rápida mais utilizados modificado (NBR ISO 15515:2011).....	37
TABELA 03 - Tabela de avaliação das tecnologias de análises em campo.....	47
TABELA 04 – Custos estimado para uma amostragem de quatro dias.....	48

LISTA DE NOTAÇÕES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BTEX Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CETESB - Companhia Ambiental do Estado do São Paulo

EPA *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

FID *Flame ionization detector* (detector por ionização de chama)

INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

LD *Limit of detection* (limite de detecção)

LQ *Limit of quantitation* (limite de quantificação)

MS Mass spectrometry (espectrometria de massas)

pH Potencial hidrogeniônico

USEPA *United States Environmental Protection Agency* (Agência de

PID *Photoionization detector* (detector por ionização)

Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

UV Ultravioleta

VMP Valores máximos permitidos

VOC *Volatile organic compound* (composto orgânico volátil)

1. INTRODUÇÃO

A biorremediação é uma tecnologia que utiliza agentes biológicos para reduzir a concentração de poluentes em áreas contaminadas (SANTOS *et al.*, 2018). Os microrganismos utilizados normalmente são bactérias, fungos filamentosos e leveduras, sendo as bactérias mais utilizadas em tratamentos de biorremediação (CORIOLANO E FILHO, 2016).

A biorremediação pode ser implementada através de uma diversidade de abordagens tecnológicas: atenuação natural, *bioventing*, *biosparping*, *funnel and gate*, *landfarming* e biopilhas. Alguns desses métodos possuem alta eficiência para degradação de hidrocarbonetos (SPEIGHT, 2020). Para o sucesso da aplicação dessas técnicas, é preciso atender alguns critérios de amostragem e ter disponível uma ou várias tecnologias de análise de parâmetros operacionais de importância em campo.

A amostragem por ser um dos processos mais importantes do levantamento de informações de campo, e fazendo parte complementar das tecnologias, se torna dependente de alguns critérios para ser executada de maneira correta. Esses critérios estão especificados na norma da ABNT NBR ISO 15847:2010 para técnicas muito utilizadas na prática, como purga de baixa vazão (*low flow*) e coleta com bailer em poços de monitoramento. O documento NIT-DICLA-057 do INMETRO, garante o controle e/ou garantia da validade dos resultados analíticos estabelecendo brancos de viagem, branco de equipamento, branco de campo e branco de amostragem. Já o documento DOQ-CGCRE-091 do INMETRO, apresenta orientações para realização de amostragem de matrizes ambientais: águas subterrâneas e superficiais, efluentes líquidos, solos e sedimentos.

Dentre as tecnologias analíticas para análises de poluentes em campo, disponíveis no mercado, várias opções são utilizadas na prática. Desde equipamentos com baixos custos e fácil manuseio, a equipamentos com custos elevados e mais robustos, dependentes de mão de obra qualificada. As tecnologias apresentadas nesse estudo são as mais utilizadas em aplicações práticas: fotoionização – PID, ionização por chama – FID, sensores de fibras óticas, cromatógrafos portáteis, testes colorimétricos e os imunoensaios. Todas essas técnicas são referenciadas na norma da ABNT NBR ISO 15515:2011.

As tecnologias de ensaios de campo devem ser escolhidas de acordo com as necessidades pontuais e particularidades de cada estudo. Cada tecnologia apresenta suas vantagens e desvantagens e pode ser aplicada sozinha ou em conjunto. Dessa forma, este estudo

apresenta uma avaliação comparativa das tecnologias mencionadas acima com cenários de exemplos práticos.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta pesquisa é a realização de um levantamento bibliográfico e de mercado, sistematizado sobre tecnologias de campo disponíveis para monitoramento ambiental de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, em áreas tratadas pela técnica de biorremediação.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, tem-se:

- a) Levantamento sobre as principais tecnologias disponíveis;
- b) Levantamento dos controles de qualidade de amostragem e seus custos;
- c) Exemplificação da aplicação conjunta das tecnologias através de cenários.

4. JUSTIFICATIVA

Análises de campo permitem a tomada de decisão em tempo real. Existem muitas áreas de Brownfields, em especial no Estado de São Paulo, causando, como exemplo, contaminações por hidrocarbonetos na água e solo, além de outras questões que podem trazer prejuízos à saúde da comunidade afetada. As tecnologias de campo adotadas para aplicação na descontaminação de Brownfields precisam ser rápidas e seguras, acessíveis e devem ser compatíveis com todas as técnicas de biorremediação. Em última análise, isso contribuirá para o uso mais eficaz e eficiente da tecnologia.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. Base legal

No ano de 2009 foi publicada a RESOLUÇÃO CONAMA Nº420, na qual foram estabelecidos critérios e valores orientadores para contaminantes químicos em solos, além de estabelecer diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, em decorrência de atividades antrópicas.

Essa norma foi um divisor de águas para estudos de áreas contaminadas em nível federal, impactando vários estados da União. Segundo essa resolução, o gerenciamento das áreas deverá contar com ações e procedimentos para eliminar o perigo à saúde humana, eliminar e minimizar riscos ao meio ambiente, evitar danos aos bens e proteger o bem-estar público durante a reabilitação, e possibilitar o *uso declarado futuro*, ou seja, que a área poderá ser utilizada após a descontaminação. Estabelece, também, uma lista com valores orientadores com concentrações máximas permitidas para solos e para águas subterrâneas, para possibilitar o uso declarado ou futuro da área, mediante a redução do risco à saúde humana.

No Estado de São Paulo, o gerenciamento de área contaminadas é regido pela LEI Nº 13.577 de 08 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas.

Esta lei trata da proteção da qualidade do solo, contra alterações nocivas por contaminação, com definição de responsabilidades, identificação e cadastramento de áreas contaminadas, além da remediação dessas áreas, de forma a torná-las seguras para sua utilização atual e futura.

O Decreto nº 59.263 de 5 de junho de 2013, regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que trata da proteção da qualidade do solo contra alterações nocivas por contaminação, com definição de responsabilidades, identificação e cadastramento de áreas contaminadas, além da remediação dessas áreas, de forma a torná-las seguras para usos atual e futuro.

Os termos biorremediadores são definidos pela RESOLUÇÃO CONAMA Nº 463, de 29 de julho de 2014, que dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação. Define como produto o agente de processo físico, químico ou biológico destinado à recuperação de ambientes e ecossistemas contaminados e ao tratamento de efluentes e resíduos, que apresenta como ingrediente um ativo microbiológico capaz de degradar bioquimicamente os contaminantes.

Em fevereiro de 2017 foi publicada a decisão Nº 038/2017/C, da Diretoria da CETESB, que dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, além da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, estabelecendo as “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, que também dá outras providências.

Ainda em dezembro de 2021, houve outra decisão da Diretoria da CETESB, a de N.º 125/2021/E, a qual aprova a atualização da lista de valores orientadores para solo e água subterrânea. Na tabela abaixo, constam algumas alterações em relação à RESOLUÇÃO CONAMA Nº 420, para os valores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis e policíclicos aromáticos. O Benzo(g,h,i)perileno é umas das substâncias que não constam da planilha CETESB (versão maio de 2013), mas que foi adicionada nesse documento. O fenantreno, por sua vez, também não consta na planilha da CETESB, mas foi mantido com o mesmo valor de intervenção da Resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 01 – Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo 2021, modificado (DD N°125/2021/E).

Substância	CAS N°	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água Sub. (µg L ⁻¹)
		VRQ	VP	VI			VI
				Agrícola	Residencial	Industrial	
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS							
Benzeno	71-43-2	-	0,002	0,02	0,08	0,2	5
Estireno	100-42-5	-	0,5	50	60	480	20
Etilbenzeno	100-41-4	-	0,03	0,2	0,6	1,4	300
Tolueno	108-88-3	-	0,9	5,6	14	80	30
Xilenos	1330-20-7	-	0,03	12	3,2	19	500
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS							
Antraceno	120-12-7	-	0,3	2300	4600	10000 (a)	900
Benzo(a)antraceno	56-55-3	-	0,2	1,6	7	22	0,4
benzo(b)fluoranteno	205-99-2	-	0,7	2	7,2	25	0,4
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	-	0,8	27	75	240	4,1
Benzo(g,h,i)perileno (*)	191-24-2	-	0,5	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	-	0,1	0,2	0,8	2,7	0,4
Criseno	218-01-9	-	1,6	95	600	1600	41
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	-	0,2	0,3	0,8	2,9	0,04
Fenantreno (*)	85-01-8	-	3,6	15	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	-	0,4	3,4	8	30	0,4
Naftaleno	91-20-3	-	0,7	1,1	1,8	5,9	60

5.2. Biorremediação

A biorremediação é uma tecnologia que utiliza agentes biológicos para reduzir a influência de poluentes em áreas que foram contaminadas (SANTOS *et al.*, 2018). Inicialmente, o microrganismo metaboliza o contaminante, convertendo-o em gases inócuos e água ou, o que também é uma ocorrência bastante comum, em uma mistura destes compostos com metabólitos de degradação parcial do composto contaminante.

O processo de biorremediação requer estímulos para manter a atividade microbiológica ativa. Esses estímulos são aceptores de elétrons como (oxigênio, nitrato); nutrientes (nitrogênio, fósforo); e uma fonte de energia (SPEIGHT, 2020), que é frequentemente a própria molécula do poluente orgânico ou inorgânico.

Por esse motivo a biorremediação é largamente dependente das capacidades metabólicas dos microrganismos. No caso da atenuação natural (intrínseca), os microrganismos autóctones presentes em grande diversidade de espécies no solo (NIELSEN *et al.*, 2015), são responsáveis pela degradação do contaminante (SILVA *et al.*, 2020).

Existem três técnicas principais que são utilizadas para biorremediação: bioestímulo, bioaumento e a atenuação natural. Os processos de biorremediação podem ser executados no próprio local, quando são chamados *in situ*. Quando o contaminante é removido e tratado fora da área contaminada, dá-se o nome de *ex situ*. Cada um desses processos deve considerar o tipo de poluente, os custos para implementação e os custos operacionais, além da concentração ao final do tratamento, pois estes fatores viabilizarão o uso futuro da área (CORIOLANO E FILHO, 2016).

Na biorremediação aeróbia *in situ*, o tratamento do solo é realizado inserindo-se oxigênio e nutrientes, e, em alguns casos, até microrganismos específicos, para tratar cada tipo de contaminante diretamente na fonte contaminada, sem remoção do contaminante do local, evitando custos e impactos ambientais do solo. Em um processo de biorremediação eficaz, os produtos finais gerados são a água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂) (VIOTTI *et al.*, 2017).

Na biorremediação *ex situ*, são utilizados diversos procedimentos para biodegradação do contaminante, sendo necessário o transporte do contaminante para fora da área contaminada, utilizando-se unidades móveis e estações fixas para execução do tratamento. Estes processos possibilitam resultado mais eficiente, pois permitem maior controle dos níveis de temperatura, oxigênio, nutrientes e pH, contudo, a biorremediação *ex situ* requer maior estrutura operacional, para executar a remoção do solo contaminado e seu envio para outro local, que acaba elevando o custo do tratamento (CORIOLANO E FILHO, 2016).

O bioestímulo é um método empregado tanto *in situ* quanto *ex situ*. Este método é aplicado quando já houver microbiota degradadoras do contaminante habitando o solo. Esse método realiza o estímulo microbiano nativo, otimizando e dando suporte para o seu crescimento por meio da complementação com nutrientes orgânicos e inorgânicos, regulação de pH e aeração (CORIOLANO E FILHO, 2016).

O bioaumento também pode ser utilizado *in situ* e *ex situ*, consistindo na inserção de microrganismos específicos em regiões contaminadas para acelerar a taxa de degradação. A quantidade de microrganismos a ser adicionada é controlada e regulada, segundo as condições do ambiente local, e monitorada através de testes em laboratório (CORIOLANO E FILHO, 2016). Antes de aplicar o método, é necessário estudar as variedades nativas dos microrganismos presentes no local, para determinar se a bioestimulação é viável. (SPEIGHT, 2020).

Por fim, a atenuação natural é baseada na monitoração da capacidade de os microrganismos nativos degradarem o contaminante, sem que haja a adição de nutrientes ou qualquer adequação no ambiente; os microrganismos no local passam a usar o contaminante

como fonte de energia, reduzindo seus níveis de concentração, contudo, como depende exclusivamente de processos naturais, a atenuação natural é um processo bastante lento, o que exige o monitoramento, por um longo período de tempo. Como regra geral, a atenuação natural é utilizada em conjunto com outras técnicas (CORIOLANO E FILHO, 2016).

5.3. Técnicas de tratamento

As técnicas de biorremediação existentes são processos nos quais os contaminantes são transformados em substâncias como dióxido de carbono, água e biomassa, em função da ação de microrganismos. Em regra, esses processos mais lentos são de baixo custo, não havendo necessidade de tratamento residual.

5.3.1. Atenuação natural

A Atenuação Natural Monitorada – ANM é considerada uma estratégia de remediação passiva, ou seja, sem a intervenção do homem (CORSEUIL *et al*, 1996). Essa tecnologia é baseada na atenuação natural (redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes na água subterrânea, ao longo do tempo e distância do local de derramamento), devido a processos físico-químicos e biológicos naturais.

5.3.2. Bioventing

Bioventing é uma tecnologia de remediação *in situ*, que usa microrganismos para biodegradar compostos orgânicos, absorvidos em solos na zona não saturada (SPEIGHT, 2020), elevando a atividade de bactérias indígenas através da injeção de ar ou oxigênio para a zona não saturada.

5.3.3. Biosparging

O *biosparging* é uma técnica em que o ar é injetado na parte inferior do lençol freático, e devido a essa injeção, a concentração de oxigênio aumenta e a degradação é estimulada. A volatilização dos contaminantes também ocorre. É característico da técnica, que o volume de ar injetado seja menor que o aplicado na técnica *bioventing*, (SPEIGHT, 2020). O processo

utiliza microrganismos autóctones para biodegradação de constituintes orgânicos na zona saturada.

5.3.4. *Funnel and gate*

Os sistemas de barreiras de permeabilidade (o funil) transportam de forma direcionada a pluma de água subterrânea em direção a uma zona de tratamento (portão). O sistema possui uma seção impermeável onde direciona o fluxo das águas subterrâneas capturadas para a seção de tratamento (portão) (SPEIGHT, 2020).

5.3.5. *Landfarming*

O *landfarming* é uma técnica muito utilizada para tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos. Os microrganismos são estimulados através do revolvimento do solo por operação de aeração e gradagem, com função de aerar e homogeneizar as camadas com diferentes concentrações de contaminantes. Ocorre também adição de corretivos, fertilizantes, e irrigação de água. Pode-se bioaumentar o solo adicionando microrganismos e surfactantes para aumentar a biodisponibilidade do contaminante (DOELMAN & BREEDVELK, 1999).

5.3.6. *Biopilhas*

A tecnologia de biopilha aplicada em solos contaminados se baseia na formação de pilhas ou células acima do solo, e estimulação da atividade microbiana aeróbia dentro dos solos através da aeração. Os microrganismos podem ser abastecidos com umidade e nutrientes como nitrogênio e fósforo. A atividade microbiológica aeróbia reduz as concentrações de contaminantes a partir da degradação das partículas adsorvidas do solo. (*Biopile design and construction manual*, 1996).

5.4. Fatores de influência

De acordo com o *ICSS Manual for Biological Remediation Techniques*, 2006, os fatores que influenciam a degradabilidade dos contaminantes e as condições ambientais do local são:

- Concentração de contaminação: No caso de altas concentrações do poluente, os contaminantes podem ampliar seu efeito tóxico, afetando a degradação. No caso de baixas concentrações, as bactérias podem não ser induzidas a formar as enzimas das rotas metabólicas de biodegradação, que são importantes para degradação dos substratos mais complexos;

- Disponibilidade de nutrientes: Se faltarem nutrientes para a degradação, aceptores ou doadores de elétrons e sais de nutrientes, como nitrogênio e compostos de fósforo (macronutrientes) terão que ser adicionados, além de outros nutrientes como sais (micronutrientes).

- pH: os processos de degradação microbiana ocorre na faixa de pH 6 a 8. Para fungos, pH de aproximadamente 5;

- Conteúdo de água: O teor de umidade em processos na zona vadosa deve ser ajustado para valores entre 40 a 60% da capacidade máxima de água do solo, para evitar a formação de zonas de baixa permeabilidade na formação. O solo seco reduz a velocidade de degradação, e o solo muito úmido retarda a degradação, devido a criação de zonas com poros saturados com água, que diminuem a velocidade de transporte de oxigênio e a sua disponibilidade para a biodegradação.

- O potencial redox e o oxigênio: estes dois parâmetros definem as condições de óxido-redução do ambiente. O oxigênio (O₂) ou compostos oxigenados no solo ou na água auxiliam na aceleração do processo de biodegradação;

- Temperatura: a temperatura do ambiente contaminado influencia significativamente a atividade dos microrganismos. Os processos de biodegradação, ocorrem em temperaturas entre 10 e 35°C/ 50 e 95°F (SPEIGHT, 2020).

5.5.Importância das tecnologias de campo para biorremediação

A abordagem tradicional de análise de compostos químicos de áreas contaminadas baseada em procedimentos padrões fornecidos por laboratórios, dependem de uma infraestrutura robusta, com equipe de coleta, isopor, frascos de coleta, preservantes, e um prazo de liberação das análises não imediato. Além da frequentemente grande defasagem de tempo entre coleta de amostra e divulgação dos resultados analíticos, os custos na abordagem tradicional de execução das amostragens e terceirização das análises, acabam encarecendo demasiadamente o componente analítico de projetos de biorremediação. Geralmente os clientes optam ou pressionam pela redução dos custos de análises, o que pode ser obtido somente através de uma precarização das informações sobre as condições físico-químicas da área, o que pode comprometer a eficácia das intervenções. Para solucionar essas “deficiências” do sistema

convencional, o mercado disponibiliza algumas opções de tecnologia de campo, que podem ser utilizadas em paralelo ao sistema convencional.

As tecnologias de campo para análise de poluentes são essenciais para a redução do custo durante o processo da aplicação das técnicas de biorremediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos. Essas tecnologias, necessitam de um tempo de processamento curto, preferencialmente com obtenção de resultados imediatos ou em tempo quase real, possibilitando uma tomada de decisão rápida. Essas soluções para análises em campo, que proporcionam um prazo reduzido, devem ser acessíveis financeiramente, robustas, transportáveis, portáteis, e trabalhar em condições variáveis e hostis no meio ambiente. Para geração de resultados com qualidade, as tecnologias de campo dependem da disponibilidade de mão de obra qualificada, para operação de alguns sistemas (SCHNEIDER, 2008).

Outro detalhe muito importante, que pode influenciar nos resultados durante o processo de biorremediação, quando aplicados a contaminação de hidrocarbonetos, é a técnica de amostragem utilizada corretamente de acordo com as especificações, principalmente para VOCs. Os interferentes são muito importantes também, podem ser naturais e/ou químicos, que afetam a qualidade dos resultados da tecnologia. Por esse motivo é importante sempre entender as limitações das tecnologias, e a forma correta de aplicá-las.

Na atualidade, o mercado disponibiliza várias opções de equipamentos para análises de hidrocarbonetos em campo. A grande quantidade de postos de combustíveis ativos no Brasil constituem importantes e numerosas fontes de contaminação por solventes aromáticos (basicamente representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e TPH (CETESB, 2020). No Estado de São Paulo, segundo o relatório de 2020, aproximadamente 70% das áreas contaminadas são de locais de atividade de revenda de combustíveis (CETESB, 2020).

Essas tecnologias, quando disponibilizados para monitorar um sistema de biorremediação, geram um grande benefício para o sucesso do projeto. Isso ocorre devido a velocidade que as informações são geradas, consequentemente permitem uma maior velocidade nas tomadas de decisões, impactando na redução de custos do projeto.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi realizada com enfoque teórico, através de levantamento bibliográfico, consistindo em revisão da literatura a respeito dos principais estudos sobre a aplicação de tecnologias de campo para ensaios de hidrocarbonetos na aplicação da técnica de biorremediação de aquíferos contaminados.

A pesquisa foi feita em bases de dados científicos acessados através das plataformas *Science Direct* e *Dedalus*, acervos bibliográficos, periódicos do CAPES, revistas eletrônicas como *Elsevier* e *SciELO*; teses, dissertações, sites e estudos de caso. Buscou-se selecionar trabalhos atuais relacionados ao tema, possibilitando levantamento de dados recentes e atualizados.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Critérios para amostragem de ensaios ambientais

A norma NIT-DICLA-057 do INMETRO estabelece critérios para acreditação de amostragem para ensaios de água e matrizes ambientais. Estes critérios abrangem os laboratórios que atuam na área de meio ambiente e aplicam-se à amostragem para ensaios de águas e matrizes ambientais (águas, efluentes, solos, sedimentos e resíduos industriais), e outros tipos de amostras.

Essa norma determina amostras para controlar fontes de erro que podem ser introduzidas em todo processo de amostragem. As amostras de garantia da validade dos resultados são utilizadas como instrumento de avaliação para determinar se os dados ambientais levantados atendem aos critérios de qualidade estabelecidos para aplicação do método ou técnica. As amostras de Controle de Qualidade, produzem informações sobre precisão e exatidão entre os técnicos de amostragem. Diversos tipos de amostra chamadas de “brancos”, podem ser utilizados para estabelecer o Controle ou Garantia da Validade dos Resultados, conforme modelos abaixo:

Branco de Viagem (aplicável somente quando o estudo envolver análise de compostos orgânicos voláteis e ensaios microbiológicos): No mínimo, dois frascos de amostras preparados no laboratório, por enchimento com água reagente, selados e despachados para o local de amostragem junto com os frascos de amostras.

Branco de equipamento: são amostras usadas para avaliar a eficiência da lavagem dos equipamentos de coleta, tanto em laboratório como em campo (rinsagem). No caso da realização em campo, serve para verificar a eficiência da lavagem realizada nos equipamentos, minimizando a possibilidade de contaminação cruzada. Para sua realização, utiliza-se água reagente, que ao fim do processo de lavagem é usada como última água de enxágue do equipamento, devendo ser coletada e analisada para os parâmetros de interesse.

Branco de campo: são amostras preparadas no campo, consistindo de frascos preenchidos no campo com água reagente, expostos ao ambiente amostral pelo mesmo período que as amostras, durante todo o procedimento de coleta, preservados de acordo com o parâmetro a analisar e armazenados com as demais amostras coletadas, para serem submetidas ao processo analítico requerido. Estas amostras são utilizadas para verificação de contaminações ambientais que podem ser adicionais às amostras durante os procedimentos de coleta.

Branco de amostragem: Os brancos acima (equipamento e campo) podem ser substituídos por este único branco. É importante ressaltar que a água deve ser submetida a todos

os requisitos destes brancos e distribuída nos frascos contendo os preservantes, sendo analisada para os analitos de interesse.

O documento DOQ- CGCRE-091 apresenta orientações para a execução de amostragem de matrizes ambientais. O documento é voltado para amostragem de várias matrizes ambientais: águas subterrâneas e superficiais, efluentes líquidos, solos e sedimentos. São descritas orientações gerais para seleção da metodologia analítica a ser prevista no plano da amostragem, conferência, interpretação dos resultados analíticos a serem aplicados em estudos ambientais e para estimativa de incerteza de amostragem.

A NBR 16.435/2015 é a norma de referência para controle da qualidade na amostragem, especificamente para fins de investigação de áreas contaminadas. Essa norma apresenta os procedimentos e todos os critérios para controle de qualidade para coleta e análises para área contaminadas.

7.1.1. Águas subterrâneas (Poços de monitoramento)

A norma da ABNT NBR ISO 15847:2010 de amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento, estabelece métodos para a purga de poços usados para investigações e programas de monitoramento de qualidade de água subterrânea em estudos e remediação de passivos ambientais.

Para iniciar uma amostragem conforme essa norma, recomenda-se que se faça a inspeção dos poços para verificação quanto à integridade dos mesmos como, por exemplo: compatibilidade das medidas de nível d'água e profundidade com o perfil construtivo, presença de sedimentos no fundo, rachaduras visíveis no revestimento; problemas no acabamento; proteção (cadeado e tampa); falta de limpeza; visando avaliar a necessidade ou não de um redensolvimento do poço, necessidade de tamponamento e exclusão do mesmo da relação de poços a serem amostrados devido à falta de integridade, assim como a necessidade de instalação de um poço em substituição ao mesmo. Recomenda-se que a medição do nível d'água seja feita em todos os poços (antes da amostragem), preferencialmente todos no mesmo dia, ou, em casos de áreas com grande quantidade de poços, proceder à medição do nível d'água em todos os poços em um curto espaço de tempo.

Quando o poço for equipado com bomba e tiver torneira, realizar desinfecção da torneira da saída do poço com hipoclorito de sódio ou álcool 70%. Em poços equipados com bombas manuais ou mecânicas, bombear a água durante aproximadamente 5 minutos ou o

tempo necessário para retirar a água estagnada na tubulação. Para garantir que a água estagnada seja toda removida, é necessário calcular o volume total do poço e remover toda essa água. Após remoção de todo o volume calculado, a água estará renovada. Deixar a água escorrer antes da coleta de amostra. Remover a tampa do frasco microbiológico conjuntamente com o papel protetor, evitando contaminação da amostra pelos dedos, luvas ou outro material. Se utilizado frasco estéril descartável que não possui proteção da tampa com papel alumínio, antes de abri-lo para coletar a amostra, borrifar álcool na tampa. Deixar escorrer o álcool. Segurar o frasco verticalmente, próximo à base e efetuar o enchimento, deixando um espaço vazio de aproximadamente 2 centímetros do topo, possibilitando a homogeneização. Fechar o frasco imediatamente após a amostragem, fixando bem o papel protetor ao redor do gargalo e trazer ao laboratório sob refrigeração. Proceder a amostragem com os frascos para os ensaios físico-químicos.

Em poços sem bomba e poços de monitoramento, a amostragem deixa de ser feita diretamente no poço, utilizar coletor de aço inóx esterilizado ou o amostrador descartável Bailer ou bomba.

7.1.1.1. Critérios do Rebaixamento do Nível de Água Durante a Purga

Independentemente do procedimento de purga adotado (purga de volume determinado ou purga de baixa vazão), o rebaixamento do nível da água do poço durante a purga deve ser minimizado, de forma a satisfazer os requisitos necessários e a permitir a execução do trabalho em tempos aceitáveis. Rebaixamento excessivo altera a condição natural de fluxo no entorno do poço e, conseqüentemente, de movimentação da pluma, refletindo também nas características químicas e bioquímicas da amostra. Dois efeitos negativos potenciais são a captação de água que não é representativa da formação existente ao redor do poço de monitoramento e o aumento da turbidez da água devido ao aumento artificial da velocidade de fluxo da água subterrânea. O aumento da turbidez causado durante a purga pode resultar em alterações nos resultados analíticos. O rebaixamento excessivo também pode causar o escoamento de água a partir do topo do tubo filtro, levando a uma perda dos gases dissolvidos, alteração no estado de oxidação/redução da água e aprisionamento de ar no pré-filtro. Tais mudanças podem resultar na alteração da concentração de compostos orgânicos voláteis ou bioatenuáveis e na oxidação de metais dissolvidos. A alteração na concentração de gases dissolvidos e, conseqüentemente no estado de oxirredução, pode ser prolongada pela introdução

e aprisionamento de ar no pré-filtro. Em nenhuma circunstância recomenda-se que os poços de monitoramento sejam purgados até a sua completa secagem.

Em função disto, considera-se que o rebaixamento do nível da água durante a purga deve ser sempre controlado, qualquer que seja o método de purga adotado. Desta forma, como premissa básica para a execução da purga de um poço de monitoramento, os seguintes critérios de rebaixamento devem ser aplicados em poços com boa produção de água:

a) o rebaixamento do nível d'água durante a purga deve ser o mínimo possível para reduzir o tempo de purga, evitar uma perda de carga excessiva e escoamento pronunciado de água pelo topo do tubo-filtro;

b) para poços com seção filtrante plena: a estabilização do rebaixamento deve ocorrer no máximo a 25 cm do nível estático;

c) para poços com o nível d'água acima do topo do tubo-filtro (filtro afogado): preferencialmente, o nível d'água deve se estabilizar acima do topo do tubo-filtro. Caso isso não seja possível, esta estabilização deve ocorrer no máximo a 25 cm abaixo do topo do tubo-filtro.

7.1.1.2.Amostragem Subterrânea Utilizando Bombas e Bailer

Vale ressaltar, que alguns dos métodos de amostragem apresentados a seguir necessitam, como parte de sua realização, a execução de purga dos poços a serem coletados, pois a coleta de água deve ocorrer sem contribuição da estagnada do interior dos poços para a amostra.

Quando for necessário realizar procedimento de esgotamento, deve permitir assegurar que a água estagnada seja “trocada” pela da formação. Quanto a taxa de recarga for alta, o poço não deve ser totalmente esgotado. Dessa forma, o técnico de amostragem evita que se formem “quedas d'água” para o interior do poço. A turbulência gerada durante processos de recarga rápida pode acelerar a perda de compostos voláteis, principalmente no caso de hidrocarbonetos voláteis.

Em casos que ocorre recarga baixa, o esgotamento também deve ser feito a uma velocidade adequada, para que não ocorra o esvaziamento completo do poço, sem que se formem as “quedas d'água”.

Durante o processo de purga, deve ser utilizado equipamento individual para cada poço, de maneira a impossibilitar possíveis contaminações cruzadas entre os poços. Quando se utiliza o *bailer*, deve ser trocada inclusive a linha que sustenta o utensílio entre coletas de poços diferentes. No caso das bombas (de qualquer tipo), devem ser trocadas sempre as mangueiras utilizadas.

Quando for necessário a reutilização de equipamentos, devem ser esterilizados e descontaminados antes da próxima coleta. É possível após algumas etapas descritas efetuar uma limpeza eficaz:

- Lavar o equipamento com água corrente e detergente alcalino não fosfatado;
- Deixar a água corrente retirar todo o detergente e repetir o processo; (Obs: com o branco de amostragem é possível avaliar se a limpeza foi executada corretamente)
- Circular água destilada pelo equipamento de maneira a substituir a água corrente;
- Em seguida, passar álcool 70% por todo o equipamento;
- Deixar o equipamento esterilizado secar e guardá-lo (em saco plástico ou saco bolha) para sua reutilização.

Nos poços de monitoramento, abrir a tampa da caixa, retirar a tampa do tubo para fazer a coleta. Amostras destinadas à determinação das concentrações de compostos orgânicos não devem ser filtradas em campo. Durante a transferência da água do poço para o frasco, o técnico deverá evitar a formação de espaços vazios no interior do mesmo, de maneira a reduzir ao mínimo a possibilidade de volatilização de orgânicos.

7.1.1.3. Purga de volume determinado

Consiste na remoção de determinado volume do poço antes de se proceder à amostragem. Com base no diâmetro do tubo-filtro, da profundidade do poço e profundidade do nível da água, é calculado o volume de água contida no poço, que multiplicado pelo número de volumes que deve ser extraído, define o volume total de água a ser removido durante a purga. Antes do início da purga e ao final da coleta da amostra, é recomendável que sejam medidos, com sonda introduzida no poço, a turbidez e os parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica (CE) e oxigênio dissolvido (OD).

O método de purga de volume determinado indica a necessidade de se remover o volume de água presente no poço, quantas vezes forem necessárias, de maneira a se garantir uma amostra representativa em todas as áreas a serem monitoradas.

Na aplicação deste método de purga em poços com filtro afogado, a purga deve necessariamente se iniciar a partir da superfície do nível da água para assegurar que a água estagnada tenha sido removida.

A vazão de preenchimento dos frascos de coleta nunca deve ser superior a 250 mL/min para substâncias orgânicas, e 500 mL/min para substâncias inorgânicas.

O equipamento de captação deve ser introduzido e removido de forma lenta e cautelosa no poço, para se evitar a movimentação de partículas sólidas eventualmente existentes no poço, e no pré-filtro.

7.1.1.4.Purga de Baixa Vazão (Low Flow)

Neste método podem ser utilizadas tanto bombas bexiga quanto peristálticas, desde que seja possível controlar a velocidade da purga.

Na aplicação do método, a purga é realizada por meio baixas taxas de bombeamento (entre 0,05 L/min e 1,0 L/min), que não causem o rebaixamento excessivo do nível da água, evitando a coleta da água estagnada, utilizando bomba.

O rebaixamento durante o bombeamento é monitorado pela utilização de medidor de nível, em cada poço.

Figura 01 – Equipamentos de baixa vazão e acessórios: 1- Equipamento marca Hydrosuprimento, A– Célula de fluxo, B– Medidor multiparâmetro, C– Controladora, D- Bomba bexiga, E– Medidor de nível; 2- Equipamento marca Saubersystem, A– Célula de fluxo, B- Bomba bexiga, C– Controladora, D- Mangueira, E– Medidor de nível; 3- Equipamento AgSolve, A– Medidor de nível, B- Bomba bexiga, C– Controladora, D- Cilindro gás, E- Medidor multiparâmetro.



Fonte: Hydrosuprimentos, Agsolve, Saubersystem, 2022.

Na figura 01 são apresentadas três marcas renomadas de equipamentos das marcas, Hydrosuprimentos, Saubersystem e Agsolve, disponíveis no mercado. O kit geralmente é comercializado com a controladora/compressor, célula de fluxo, bomba bexiga e medidor de nível. Um kit de baixa vazão com as especificações acima pode ter um custo de aproximadamente R\$15.000,00 à R\$20.000,00. Outro item necessário para executar o método é o medidor multiparâmetro, cujo preço pode variar de R\$15.000,00 até R\$40.000,00. Esse medidor necessita ter condições de analisar no mínimo os ensaios básicos solicitados pela norma: temperatura, pH, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução.

O medidor multiparâmetro é operado em paralelo ao rebaixamento do nível d'água, para o monitoramento dos parâmetros indicadores de sua qualidade (pH, condutividade elétrica,

potencial de redox, oxigênio dissolvido e temperatura). Este monitoramento visa determinar o momento em que a água da formação está sendo acessada durante a purga de cada poço, e estabelecer assim o instante ideal para que a amostragem seja efetuada. Para sua execução, a água purgada deve passar por uma célula de fluxo, onde devem ser acoplados eletrodos sensíveis aos parâmetros indicadores, para medição contínua dos mesmos.

Inicialmente, o equipamento de amostragem deve ser posicionado de forma lenta, no interior do poço de monitoramento, e, para que se tenha um fator de segurança, deve ser posicionado preferencialmente, no meio do tubo-filtro. A finalização da purga será definida por meio da estabilização dos parâmetros indicadores, de acordo com os critérios estabelecidos.

A vazão de bombeamento deve permitir a estabilização do nível da água dentro dos critérios estabelecidos. A vazão de purga nunca deve ser superior a 1 L/min. A vazão de preenchimento dos frascos de coleta deve ser menor ou igual à vazão de purga e nunca superior a 250 mL/min para substâncias orgânicas e 500 mL/min para inorgânicas.

A primeira leitura dos parâmetros deve ser realizada após a passagem do volume de água contido na bomba, somado ao volume da tubulação e volume da célula de fluxo. Este volume é denominado volume do sistema. Após o descarte do volume do sistema, as leituras devem ser iniciadas.

Deve-se calcular as variações percentuais em relação à primeira leitura, após a estabilização do nível da água, para os parâmetros condutividade elétrica e oxigênio dissolvido.

Os parâmetros indicativos da qualidade da água são considerados estáveis quando suas variações permanecem dentro de uma faixa de oscilação predeterminada, por no mínimo três leituras consecutivas. A frequência entre as leituras deve ser baseada no tempo necessário para se renovar pelo menos um volume da célula de fluxo, ou no mínimo a cada 3 min, o que for maior.

A seguir, apresentam-se as faixas de variação, para a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água:

- Temperatura: $\pm 0,5$ °C
- pH: $\pm 0,2$ unidade
- Condutividade: $\pm 5,0$ % das leituras
- Oxigênio dissolvido: ± 10 % das leituras ou $\pm 0,2$ mg/L, o que for maior
- Potencial de oxirredução: ± 20 mV

Após a estabilização dos parâmetros em cada poço, a mangueira de polietileno acoplada à bomba deve ser desconectada da célula de fluxo, e a água bombeada despejada diretamente nos frascos destinados ao armazenamento das amostras.

O tempo para amostragem de cada poço depende diretamente do necessário para controle do rebaixamento do nível d'água, e da estabilização dos parâmetros indicadores, que por sua vez é condicionado pelas características hidro geológicas locais e pelas características construtivas dos poços.

As principais vantagens da aplicação da purga de baixa vazão são:

- Eliminação dos efeitos da turbulência durante as amostragens, minimizando consideravelmente a perda de compostos voláteis e a geração de turbidez;
- Eliminação da necessidade de esgotamento dos poços a serem amostrados, minimizando consideravelmente o volume de efluentes gerados durante a amostragem;
- Monitoramento contínuo de parâmetros físico-químicos durante a amostragem, o que é uma garantia de que está sendo amostrada efetivamente a água da formação.

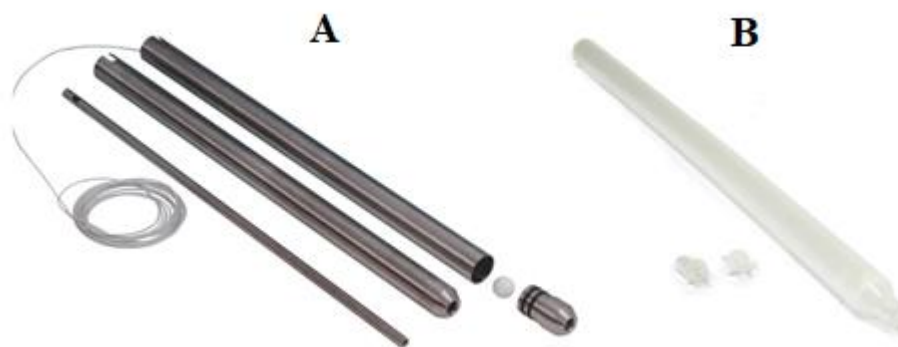
7.1.1.5.Amostragem Através de Bailers

Os *bailers* são amostradores fabricados com PVC, polietileno, polipropileno, teflon, alumínio ou aço inox. No caso dos dois últimos materiais, estes podem ser reutilizados desde que sejam realizadas as etapas de descontaminação e esterilização.

A amostragem através de *bailers* não possui limitação de profundidade e tipo de poço. Para cada poço, utilizar um amostrador estéril. O papel alumínio que protege a corda deve ser retirado apenas no momento da amostragem.

O *bailer* pode ser material inoxidável ou polietileno descartável, a escolha vai depender do investimento disponível e particularidades práticas (Figura 02). Um *bailer* de inox é comercializado no valor de aproximadamente R\$2000,00 a R\$4.000,00. O *bailer* de polietileno descartável custa na faixa de R\$8,00 a R\$20,00 a unidade.

Figura 02 – Utensílios para coleta de poços de monitoramento: A- *Bailer* de inox, marca Agsolve; B- *Bailer* descartável, marca Hydrosuprimento.



Fonte: Hidrosuprimentos, Agsolve, 2022.

O técnico que realiza a coleta deve tanto na purga (este procedimento exige a realização desta etapa), quanto na amostragem, inserir lentamente o amostrador no interior do poço, evitando assim a geração de turbulência.

A passagem da água para os frascos deve ser executada lentamente. Retirar uma alíquota de amostra para a realização dos ensaios de campo, e fazer as medições. A principal vantagem com relação à adoção deste método é seu baixo custo de aplicação, por isso ainda é o mais utilizado. Como principais desvantagens têm-se:

- A necessidade de esgotamento dos poços;
- A geração, ainda que minimizada pelos cuidados tomados durante a amostragem, de turbulência na água que está sendo amostrada, o que pode ocasionar perda de compostos voláteis e aumento da turbidez das amostras.

7.1.1.6.Amostragem Através de Bombas de Sucção (Vácuo, Centrífuga e Peristáltica)

Dentre as bombas mencionadas, a mais comum é a peristáltica, pois é a que causa o menor distúrbio (turbulência) na água que está sendo amostrada, ainda que este problema não seja totalmente eliminado, quando ela é empregada.

Por meio da utilização da bomba peristáltica, a água que está sendo purgada ou retirada para a amostragem não entra em contato com o equipamento, mas somente com as mangueiras. Estas, por sua vez, devem ser descartáveis (uma para cada poço).

Este tipo de bomba, geralmente, possui um dispositivo, capaz de possibilitar o controle da velocidade de fluxo da água que está sendo amostrada; o operador deve procurar, principalmente quando está sendo retirado material para análise de compostos voláteis, executar a amostragem a uma baixa vazão.

O principal limitante deste equipamento é a profundidade de amostragem, que não pode exceder 7,0 metros. Ao nível do mar, essa profundidade limite pode alcançar valores próximos de 9,0 m.

7.1.1.7. Bombas de Ar/Gás (Bexiga)

Bombas deste tipo são compostas por um compartimento (externo) metálico ou de *teflon*, onde é inserida uma membrana de material flexível (bexiga), conectada a uma mangueira para transferência de água, e a uma abertura para comunicação com o meio externo, por onde deve entrar a água a ser amostrada. O compartimento externo também é conectado a uma mangueira, que por sua vez deve estar acoplada a um compressor ou cilindro de ar.

O conjunto deve ser inserido no ponto a ser amostrado, de forma que com o próprio peso da coluna d'água, a bexiga seja preenchida. Em seguida, é acionado o fluxo de ar (normalmente por meio de controladores interligados ao cilindro ou ao compressor), e este entra no compartimento externo, comprimindo a bexiga e fazendo com que esta expulse a água pela mangueira de transferência, possibilitando sua amostragem.

7.1.2. Solos

As normas da ABNT NBR ISO 15492, NBR ISO 16434, ISO 18400-101 e 102 e HEER TGM, 2008, apresentam informações relevantes sobre amostragem de solo. A amostragem de solo faz parte do processo de investigação ambiental e da instalação do poço (quando requerido); nesta etapa, deve ser feita a descrição litológica do solo por profissionais habilitados. Dada a criticidade desta etapa, é fundamental que seja realizada pela empresa

responsável tecnicamente pelo estudo ambiental (por exemplo, gerenciamento de áreas contaminadas).

7.2. Tecnologias analíticas para análises de poluentes

A adoção de tecnologias analíticas para análises de poluentes é fundamental para remediação de áreas contaminadas, principalmente para a fase de aplicação das técnicas de biorremediação. Essas tecnologias necessitam ser aplicadas de forma que sejam viáveis economicamente, e que apresentem resultados confiáveis para tomada de decisão e aplicação da técnica, com mais eficiência.

O mercado disponibiliza várias tecnologias para serem executadas em campo e em laboratórios, cada uma com sua limitação e praticidade. Para os ensaios de campo, o ideal seria ter um tempo de processamento das amostras inferior a 30 minutos (SCHNEIDER, 2008). A geração de resultados confiáveis em campo necessita de disponibilidade de pessoas capacitadas, e uma pequena infraestrutura. A vantagem dos ensaios de campo é ter os resultados em tempo real ou quase real, podendo ter acesso a informações imediatas para avaliar a eficiência e andamento da degradação. Nas técnicas de bancada executadas em instalações permanentes (laboratórios), há todo um processo “moroso” de se executar a preservação das amostras, acondicionar em temperatura correta, gastos logísticos, riscos de perda de amostras, e tempo maior para liberação dos resultados.

O mercado de tecnologias para ensaios de campo tem crescido muito nos últimos anos. As principais técnicas utilizadas em campo para fornecer resultados rápidos considerados relevantes para aplicação da biorremediação segundo a norma da ABNT NBR ISO 15515:2011 estão indicadas na Tabela 2.

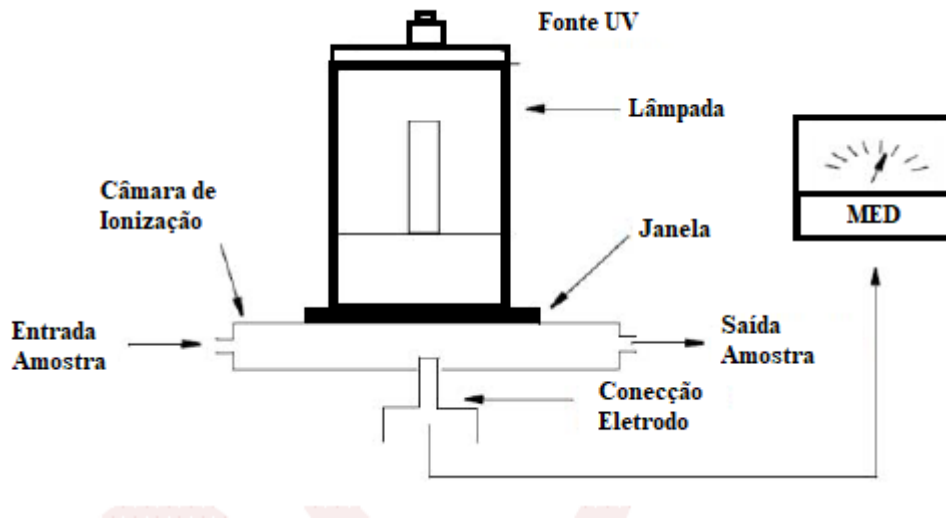
TABELA 02 - Métodos analíticos de resposta rápida mais utilizados (ABNT NBR 15515 de 2011, modificado).

Técnica	Analitos	Meios avaliados	Qualitativo/ quantitativo	Fatores limitantes
PID	VOC (mais sensível aos aromáticos)	Ar/gás, vapores do solo	Qualitativo a semiquantitativo (concentrações totais)	Interferências: vapor água, compostos orgânicos naturais (por exemplo, etano, terpenos), fortes compôs elétricos. Falso negativo em altas concentrações de metano
FID	VOC (mais sensível aos alifáticos), SVOC não clorados	Ar/gás, vapores do solo água/solo (com extração prévia em líquido ou gás)	Qualitativo a semiquantitativo (concentrações totais)	Fonte de hidrogênio necessária. Interferência: metano. Não utilizar onde existe risco de explosão. Umidade ou vento pode apagar a chama. Altas concentrações de metano podem ser interpretadas como contaminação de hidrocarbonetos.
Cromatografia gasosa portátil	VOC, SVOC e PAH	Ar/gás, vapores do solo (com extração prévia de líquido ou gás)	Semiquantitativo a quantitativo (identifica compostos específicos com padrões externos ou duas colunas)	Operação especializada em laboratório de campo, interferência nos resultados por superposição de picos
Kits de ensaios colorimétricos, químicos e turbidimétricos	VOC, PAH, TPH, metais, alguns inorgânicos	Água e solo (algumas aplicações)	Qualitativo a semiquantitativo (identifica compostos específicos)	Conhecimento prévio dos analitos. Reatividades cruzada. Interferência: coloração do analito, carga orgânica do solo e argila
Kits imunoensaio	VOC, SVOC, PAH, TPH, pesticidas/herbicidas, mercúrio	Sala e água	Semiquantitativo (identifica compostos específicos)	Interferência: propriedades da matriz, umidade do solo, temperatura e altas concentrações. Conhecimento prévio dos analitos. Reatividade cruzada. Não aplicável para hidrocarbonetos pesados

7.2.1. Fotoionização (PID – *photoionization detector*)

Os detectores tipo PID utilizam energia de lâmpada ultravioleta para romper as moléculas de hidrocarbonetos gerando radicais (Figura 03). Esses radicais descarregam carga elétrica nos eletrodos de um medidor (condensador). Essa corrente elétrica gerada é proporcional ao número de moléculas da amostra. Como o volume da amostra é sempre o mesmo, é possível calcular a concentração do composto.

Figura 03 – Esquema simplificado do detector tipo PID.



Fonte: Gian Pietro Benevento, 2022.

O PID é uma tecnologia utilizada somente para avaliar fases gasosas, principalmente os VOC (mais sensível aos aromáticos). Os interferentes da técnica são: vapor de água, compostos orgânicos naturais (por exemplo, etano, terpenos) e falso negativo em altas concentrações de metano.

Na figura 04-1, é apresentado o equipamento *Honeywell BW™ Ultra Detector multigás*, medidor de gases para a faixa de concentração de 0 a 1000 ppm com incremento de 1 ppm. Os gases podem ser monitorados com agilidade, mas o equipamento não é adequado para altas concentrações, o custo para aquisição é de R\$25.000,00. A figura 04-2 apresenta o Detector de gases *PHOCHECK TIGER*, com um range de 1ppb a 20.0000 ppb, tem maior resistência a umidade com um custo de R\$35.000,00.

Figura 04 – Detectores tipo PID: A- *Honeywell BW™ Ultra Detector multigás*; B-Detector de gases *PHOCHECK TIGER*.



Fonte: Clean, 2022.

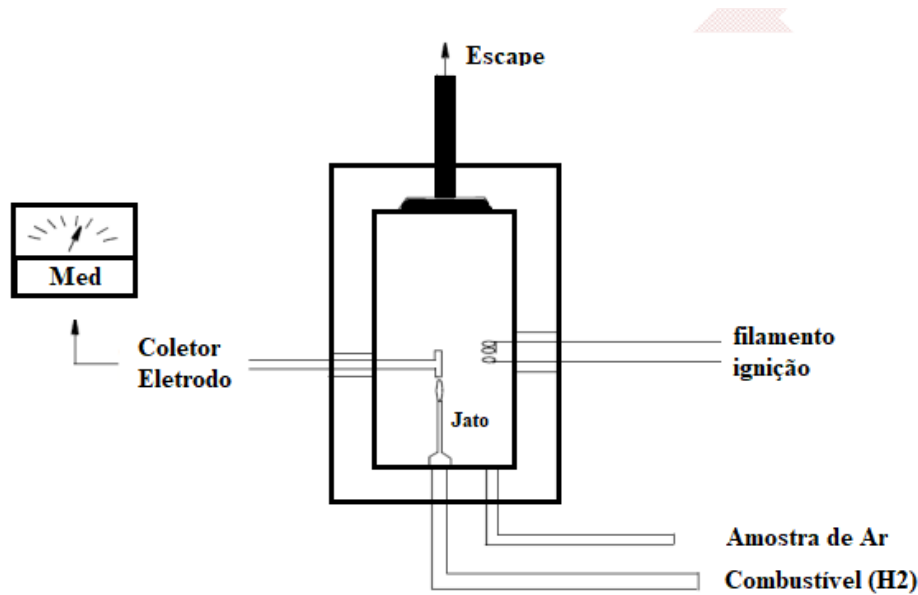
A aplicação do PID na biorremediação é muito importante, pois fornece resultados rápidos, com baixos limites de quantificação, auxiliando no monitoramento, quase que em tempo real, nas reações de degradação, como no caso dos VOCs, sendo possível avaliar os resultados nos ambientes de Ar/Gases e vapores do solo, qualitativo e semiquantitativo (concentrações totais).

A tecnologia proporciona um alto custo-benefício, com fornecimento imediato de resultados, com dados de alta qualidade, alta taxa de transferência de amostra, e capacidade de realizar análises simultâneas para BTEX. É o tipo de detector mais eficiente e de baixo custo para a detecção de gases. É um equipamento que fornece leitura instantânea e viabiliza realizar um monitoramento contínuo. Esse equipamento é muito usado para fins militares, industriais, ou para fins de segurança do trabalho em ambientes confinados (CLEAN ENVIRONMENT BRASIL, 1995)

7.2.2. Ionização por chama (FID – *Flame ionization detector*)

Os detectores tipo FID são baseados na quebra da ligação do carbono-hidrogênio com geração de íons após contato com uma chama. Essa chama oxida os compostos orgânicos gerando como subproduto CO₂ e H₂O. Durante esse processo os íons que são formados geram um campo elétrico no detector, produzindo uma corrente (Figura 05).

Figura 05 – |Esquema simplificado do detector tipo FID.



Fonte: Gian Pietro Benevento, 2022.

O FID é uma tecnologia utilizada para avaliar fases gasosas e sólidas (com extração prévia), principalmente os VOC (mais sensível aos alifáticos) e SVOC não clorados. Possui alguns interferentes como o metano, a sua utilização não é indicada em locais com risco de explosão, a umidade ou vento podem apagar a chama, altas concentrações de metano podem ser interpretadas como contaminação de hidrocarbonetos.

Na figura 06 é apresentado o equipamento *TVA2020 Toxic Vapor Analyzer* da marca *Thermo Scientific* que é único no mercado a fornecer modo “dual detection”, que pode ser configurado como analisador FID (detector de ionização de chama) ou analisador FID e PID (detector de fotoionização) de detecção dupla. Os principais recursos inovadores são tempos de resposta reduzidos, maior facilidade de manutenção e conectividade bluetooth. O *TVA2020 Toxic* tem um custo de aproximadamente US\$60.000,00, com o dólar cotação atual de R\$5,55, totalizando um valor de R\$333.000,00.

Figura 06 – Equipamento detector FID e PID: *TVA2020 Toxic Vapor Analyzer Thermo Scientific*.



Fonte: Thermofisher, 2022.

A vantagens relatadas são: potencial custo-benefício, tempo de resposta rápida, dados de alta qualidade gerados, alta taxa de transferência de amostra, portátil, capacidade de realizar análises simultâneas para BTEX e hidrocarbonetos em solos. Como desvantagens, cita-se a necessidade de operador experiente e os interferentes já citados.

7.2.3. Cromatógrafos portáteis

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica analítica usada para analisar matrizes ambientais contaminadas (HARRISON, 1996). A cromatografia de gás tem sido amplamente aceita como ferramenta analítica primária para monitoramento de eficiência na aplicação das técnicas de biorremediação. Isso ocorre devido à sua capacidade de separar, detectar, identificar e quantificar analitos alvo em uma mistura complexa. A técnica é adequada apenas para a análise de compostos orgânicos termicamente estáveis.

Cromatografia gasosa pode ser utilizada com diversos detectores (fotoionização, ionização de chama, captura de elétrons, condutividade eletrolítica, nitrogênio-fósforo, espectrômetro de massa e outros), e com uma diversidade de métodos de extração e injeção.

A cromatografia gasosa portátil (GC) de campo, auxilia na redução do tempo para acessar os resultados, associados a amostragem e prazo de liberação dos resultados em comparação aos CGs instalados em laboratório. Esses equipamentos medem compostos provenientes dos gases do solo, em amostras de solo e água, para hidrocarbonetos voláteis e semivoláteis.

Figura 07 – Equipamento GC/MS portátil *HAPSITE ER*.



Fonte: Inficon, 2022.

A empresa *HAPSITE* tem a maior versatilidade dos GC-MS portátil em campo para detecção e avaliação no local e quantificação de VOCs, produtos químicos industriais tóxicos e agentes de guerra química. *HAPSITE* consegue efetuar medições em concentrações de VOCs em ppm e ppb. Os resultados são obtidos em minutos, podem ser úteis para a investigação in loco, de problemas desencadeados por uma concentração muito baixa de contaminantes. O *HAPSITE* tem um custo superior a US\$60.000,00.

Figura 08 – Equipamento *FROG-5000*.



Fonte: Defiant-tech, 2022.

GC FROG 4000, versão anterior da apresentada, satisfaz as necessidades de várias aplicações com mesma qualidade de equipamentos de bancada, incluindo caracterização de sites e avaliação, caracterização do solo, monitoramento da água subterrânea, Brownfield remediação, limpeza do fundo e detecção de vazamento (CALIFORNIA GEOTECHNICAL SERVICES, 2016).

O *GC FROG 4000* portátil foi aplicado no local para analisar compostos orgânicos voláteis (VOCs) no solo, ar e água em ppm e sub ppm em menos de 5 min para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) (CALIFORNIA GEOTECHNICAL SERVICES, 2016). O *CG FROG 5000* tem um custo superior a US\$50.000,00.

A aplicação da cromatografia gasosa na biorremediação é muito importante, pois fornece resultado rápido para baixas concentrações, auxiliando no monitoramento em tempo quase real das reações de degradação, como no caso dos hidrocarbonetos.

As vantagens relatadas são de potencial custo-benefício, tempo de resposta rápida, dados de alta qualidade gerados, alta taxa de transferência de amostra, portátil, capacidade de realizar análises simultâneas de BTEX e outros hidrocarbonetos. Como desvantagens, citam-se a necessidade de operador experiente.

7.2.4. Testes colorimétricos

Os testes colorimétricos são muito práticos para o monitoramento da biorremediação, auxiliando no acompanhamento imediato da eficiência da decomposição dos poluentes através de dados tipo *screening* e quantitativos, apresentando resultados de presença de altas concentrações de contaminantes. São testes utilizados para triagem do *site*, caracterização, monitoramento do tratamento e monitoramento da conformidade em áreas contaminadas.

Os testes colorimétricos são geralmente portáteis, e usam fontes de luz LED e filtros de cores. Como resultado, eles operam em comprimentos de onda fixos, e só podem acomodar testes que incorporam esses comprimentos de onda.

Figura 09 – Fotômetro *Smart Reader Mordern Water*.



Fonte: Modernwater, 2022.

O *Smart Reader da Mordern Water* é um fotômetro simples de utilizar, com disponibilidade de 3 vários métodos pré-programados. Ele permite analisar PAH (Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) em uma faixa de 0,2 ppm para solo, e 20 ppb em água. O custo desse equipamento é de US\$3,525.00.

Figura 10 – Espectrofotômetro DR 6000 Hach.



Fonte: Hexis, 2022.

O DR 6000 da Hach é um equipamento com recursos de espectro visível e UV, tem disponível mais de 250 métodos pré-programados. Ele é capaz de analisar TPH (Hidrocarbonetos de petróleo total) em uma faixa de 2 a 200 ppm. O custo para aquisição é de R\$70.000,00.

Vantagens relatadas são que podem fornecer dados com qualidade de *screening*, baixo custo econômico, fácil de manusear, dados em tempo real, e com limitações relatadas a possível interferência causada por nitrito, criação de lama do solo necessária para usar tiras de teste.

7.2.5. Imunoensaios

A tecnologia de imunoensaios pode ser muito útil para aplicação da técnica de biorremediação, auxiliando no acompanhamento imediato da eficiência da decomposição dos poluentes através de dados tipo *screening*, apresentando resultados de presença de altas concentrações de contaminantes.

A metodologia é baseada em 3 pontos, alta sensibilidade alcançada, alta especificidade e extrema simplicidade operacional, sensibilidade, especificidade, rapidez, simplicidade e baixo custo. Limitações: para matrizes complexas, servem apenas como técnicas de *screening* triagem.

O mercado disponibiliza opções como o RaPID Assay PAH, BTEX/TPH, que é um imunoensaio enzimático rápido para utilização em campo. O método pode ser aplicado em solo e água em sistemas de remediação, avaliação e testes industriais.

Figura 10 – Teste imunoenaios *RapPID Assay da Mordern Water PAH*.



Fonte: Modernwater, 2022.

A quantificação é realizada monitorando-se a mudança de cor, seja visualmente ou com espectrofotômetro. A tecnologia é usada para detectar ou medir as concentrações de PAHs. O resultado sai em até 60 minutos, testando até 50 amostras de uma vez. O *RapPID Assay PAH* é vendido em caixa com 12 unidades, por US\$170,00. O *RapPID Assay BTEX/TPH*, também é vendido em caixa com 12 unidades, por US\$170,00, sem considerar frete ou taxa de importação (JJSTECH, 2022).

Têm como vantagens relatadas o potencial econômico desde de que tenha fornecedor local, dados em tempo quase real, resultados reproduzíveis, correlação razoável com laboratório, resultados com baixa taxa de resultados falsos negativos, exceto quando os compostos de combustível tiverem sido altamente degradados.

As limitações relatadas do método, são as altas taxas de falsos positivos, encontrados em resultados de PCB e pesticidas orgânicos, baixa eficiência de extração em turfa ou em amostras de pântanos. É uma técnica que necessita ter atenção em custos de importação, prazo de validade, treinamento de pessoal.

7.2.6. Outras

O mercado oferece outras técnicas menos acessíveis para medições de hidrocarbonetos, como oxidação catalítica, onde é possível fazer medições de VOC não clorados e TPH até C8, em ambientes de ar/gás, vapores do solo, água e solo (com extração previa em líquido ou gás), com resultados qualitativos e semiquantitativo (concentrações totais). O CG MS consegue efetuar leitura de todos analitos orgânicos, e avaliar ambientes

ar/gás, água e solo com extração prévia. E por fim os tubos de difusão que é possível ler VOC ar/gás, água e solo.

7.2.7. Comparativo das tecnologias

Para avaliação das técnicas com mais vantagens para utilização durante uma biorremediação, foi elaborada uma tabela com alguns critérios selecionados, com notas de 1 a 5, conforme critérios abaixo:

TABELA 03 – Tabela de avaliação das tecnologias de análises em campo.

Fases da caracterização	PID	FID	CG	Teste colorimétrico	Imunoensaios
1 - Atende todas as fases do estudo	3	3	3	3	4
2 - Tem interferentes	3	3	3	2	2
3 - Acessível financeiramente	5	1	1	3	3
4 - Limite de detecção (LD)	4	4	5	2	4
5 - Operação especializada	4	4	2	3	2
6 - Fácil manuseio	4	4	1	4	2
7 - Necessita de estrutura	5	5	1	4	2
8 – Transporte	5	5	1	4	4
9 – Controle de qualidade simples	4	4	1	3	4
10 – Leitura Vapores do solo	5	5	5	1	1
11 – Leitura em Solo	1	3	5	3	1
12 – Leitura Água	1	1	5	5	5
Total	44	42	33	37	34

1 – Insatisfatório: O desempenho é consistentemente abaixo das expectativas. A tecnologia não atende as funções primordiais críticas e é extremamente necessária a utilização de outra tecnologia.

2 – Abaixo das expectativas: O desempenho não atendeu às expectativas em relação às atividades esperadas. A tecnologia deixou de atingir uma ou mais das metas importantes.

3 – Atende às expectativas: Apresenta desempenho que atende às expectativas. A qualidade no geral é boa e os objetivos críticos são atingidos.

4 – Excede as expectativas: A tecnologia supera consistentemente as expectativas na sua aplicação e a qualidade geral.

4 – Excepcional: O desempenho excede muito as expectativas devido à alta qualidade da tecnologia. Consegue alcançar seus objetivos principais e contribui significativamente para os objetivos gerais.

7.3.Custos de amostragem

A amostragem é um processo muito importante para coleta de dados para os estudos. Por esse motivo o planejamento dos custos que fazem parte do processo, devem ser bem detalhados e corretos, para que não ocorra falta de recursos. Os dados da Tabela 04 foram montados a partir de informações práticas de um laboratório:

TABELA 04 – Custo estimado para uma coleta de quatro dias.

Itens	Und	Valor R\$	Total de Despesas
Hospedagem (a)	3	R\$ 250,00	R\$ 750,00
Locação de Veículo (b)	4	R\$ 450,00	R\$ 1.800,00
Passagem Aérea	0	R\$ 0,00	R\$ -
Alimentação 2 p – Café	4	R\$ 30,00	R\$ 120,00
Alimentação 2 p- Almoço	4	R\$ 80,00	R\$ 320,00
Alimentação 2 p - Janta	3	R\$ 80,00	R\$ 240,00
Diária Técnica 1 prof (c)	0	R\$ 120,00	R\$ -
Diária Técnica 2 prof (d)	0	R\$ 180,00	R\$ -
Gelo (und)	4	R\$ 12,00	R\$ 48,00
Frete Rodoviário (por caixa)(e)	5	R\$ 100,00	R\$ 500,00
Frete Aéreo (por caixa)	0	R\$ 200,00	R\$ -
Pedágio (f)	6	R\$ 10,00	R\$ 60,00
Combustível (100 km) (g)	R\$		175,00
Valor de Despesas	R\$		4.013,00
Imposto (h)		20%	
Total	R\$		4.815,60

(a) Hotel para duas pessoas, preço médio de capitais;

(b) Veículo 4x4, diesel, km livre;

(c) Diária técnica ens.médio ou técnico, coletor (variável);

(d) Diária técnica superior, coletor (variável);

(e) Frete para cidades de até 600 km distância, pode variar por volume/peso;

(f) Valor médio dos preços no Brasil;

(g) Combustível R\$7,00/litro, autonomia 8 Km/litro;

(h) Variável de acordo com enquadramento, pode variar de 5 a 20%.

A tabela 04, lista vários itens importantes que são custos que podem variar de acordo com a particularidade da amostragem.

Hospedagem: Pode variar o valor pela quantidade de pessoas que podem participar da coleta, se a equipe irá voltar no mesmo dia ou dormir vários dias fora.

Locação de veículos: Caso a equipe não disponibilize de veículo próprio, deverá alugar.

Passagem aérea: Para viagens distantes, além da necessidade de alugar carro no local.

Alimentação: Café da manhã, almoço e janta, que são valores gastos com refeições durante a viagem e os dias de coleta.

Diária técnica: Ocorre quando é necessário pagar um valor por dia disponível em campo e pode variar de acordo com a negociação e o nível de formação.

Gelo: Utilizado para preservação térmica das amostras, pode variar com a quantidade de caixas térmicas usadas.

Frete: Pode ser rodoviário ou aéreo. O rodoviário geralmente é mais barato, mas deve ser avaliado o impacto do tempo de transporte que, quando excedido, inviabiliza o aproveitamento da amostra por perda do prazo de validade. O transporte aéreo tem custo mais elevado, mas viabiliza coleta em distâncias maiores.

Pedágio: Uma despesa que parece ser baixa, mas dependendo do caminho pode gerar custo elevado no final da amostragem.

Imposto: No caso de emissão de nota fiscal, é um custo que deve ser considerado e o valor é um percentual aplicado no custo da campanha toda.

7.4.Cenários

Para exemplificar a aplicação das tecnologias em áreas com aplicações reais de biorremediação, criou-se cenários com casos específicos de tipo de contaminação e técnicas, em que é possível verificar a melhor tecnologia para cada caso.

7.4.1. Cenário 01 - Bioestímulo

O cenário apresentado, ocorreu infiltração no posto de combustível, considerado de pequeno porte, a causa foi um tanque de gasolina com vazamento. O tanque possui volume de armazenamento de 10.000 Litros. O contaminante não atingiu o nível freático, provocando fase livre e fase gasosa. Durante os estudos foram encontradas várias concentrações altas de BTEX.

A técnica de remediação escolhida para o tratamento foi a biorremediação através do bioestímulo. Esse método foi selecionado, pois foi identificada microbiota degradadora do contaminante no solo. Foi realizado o estímulo microbiano nativo, otimizando e dando suporte para suas condições de crescimento por meio da inserção de nutrientes orgânicos e inorgânicos, controle de temperatura, regulação de pH e aeração.

7.4.2. Cenário 02 - Bioaumento

O cenário apresentado, ocorreu infiltração do posto de combustível, considerado de grande porte, com cinco tanques de gasolina com vazamento. O volume de cada tanque é de 10.000 Litros. O contaminante atingiu o nível freático a aproximadamente 8 metros de profundidade do nível do solo, causando fase livre, fase dissolvida e fase gasosa. Durante os estudos foram encontradas concentrações altas de hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX.

A técnica de remediação escolhida para o tratamento foi a biorremediação através do bioaumento. Esse método foi selecionado, pois consiste na inserção de microrganismos específicos em regiões contaminadas. A quantidade de microrganismos a ser adicionada é controlada e regulada segundo as condições do ambiente local e monitorada através de testes em laboratório. O bioaumento garante que o conjunto de microrganismos estará presente em quantidade, especificidade e compatibilidade proporcionais, com a função de metabolizar o contaminante acelerando a degradação do contaminante.

7.4.3. Cenário 03 - Atenuação natural

No cenário apresentado, ocorreu derramamento de um caminhão que transportava gasolina com o volume de 10.000 Litros, em uma região com solo arenoso. O contaminante atingiu o nível freático a aproximadamente dois metros de profundidade do nível do solo,

gerando fase livre, fase dissolvida e fase gasosa. Durante os estudos, foram encontradas várias concentrações altas de BTEX.

A técnica de remediação escolhida para o tratamento foi a biorremediação através da atenuação natural, devido ao baixo volume de contaminante. Esse método foi utilizado no monitoramento da capacidade dos microrganismos nativos degradarem o contaminante, sem que haja a adição de nutrientes, ou qualquer adequação no ambiente. Logo, os microrganismos no local passam a usar o contaminante como fonte de energia, reduzindo seus níveis de concentração. Contudo, como depende exclusivamente de processos naturais, a atenuação natural é um processo bastante lento, o que exige o monitoramento, por longo período de tempo.

7.4.4. Avaliação dos cenários

Amostragem

Cenário 01: Nesse cenário, o posto de combustível é de pequeno porte e o volume de contaminante é relativamente baixo; para isso, foram perfurados quatro poços de monitoramento, um a montante e três a jusante da contaminação, que é o mínimo estabelecido pela norma N° 045/2015/C, para monitoramento da degradação do composto contaminante, baseando-se no mapa potenciométrico. Foram executadas quatro sondagens para coleta de solo, com *liner*. Para coleta das amostras, foram utilizados a bomba de baixa vazão (método *low flow*) e frasco vial de 20 ml com lacre em alumínio e septo para coleta.

Cenário 02: Nesse cenário, o posto de combustível é de grande porte e o volume de contaminante é relativamente alto. Foram instalados dez poços de monitoramento, um a montante e nove a jusante da contaminação para monitoramento da degradação do composto contaminante, conforme o mapa potenciométrico. Foram executadas vinte sondagens para coleta de solo, com *liner*. Para coleta das amostras, foram utilizados a bomba de baixa vazão (método *low flow*) e frasco vial de 20 ml, com lacre em alumínio e septo para coleta.

Cenário 03: Nesse cenário, o derramamento ocasionado pelo caminhão transportador é de volume muito baixo. Executaram a perfuração de quatro poços de monitoramento, um a montante e três a jusante da contaminação para monitoramento da degradação do composto contaminante. Foram executadas quatro sondagens para coleta de solo com *liner*. Para coleta das amostras, foram utilizados a bomba de baixa vazão (método *low flow*) e frasco vial de 20 ml, com lacre em alumínio e septo para coleta.

Controle de qualidade: Brancos associados à etapa de amostragem

Para controle de qualidade das medições e coletas dos 3 cenários apresentados, foi necessária a utilização de brancos. No caso de contaminantes, conforme o estudo apresentado com base de hidrocarbonetos, é necessária utilização de branco de viagem, pois serão analisados compostos orgânicos voláteis, branco de amostragem que deverá ser submetido a todas as etapas, ou seja, desde a amostragem até a análise da amostra, para verificar eventual contaminação da amostra durante o processo e branco de temperatura para monitoramento da preservação térmica.

Tecnologias recomendadas

A tecnologia recomendada, para aplicação nos cenários apresentados, levou em consideração todos os itens descritos no trabalho.

No cenário 1, como o contaminante não chegou no nível freático, é possível a utilização do PID, para avaliação das concentrações através da fase gasosa.

No Cenário 2, é indicada a utilização de um CG FID, para avaliação da contaminação nas 2 fases, sólida e gasosa, devido ao fato do contaminante ter atingido o nível freático. As técnicas de colorimetria e imunoensaios seriam bem aplicadas para avaliação rápida da degradação, para avaliação da dosagem de microrganismos.

No Cenário 3, a contaminação tem um baixo volume, a técnica aplicada é a atenuação natural, por isso é possível executar o controle da degradação utilizando testes colorimétricos e imunoensaios. As tecnologias escolhidas foram devido ao baixo custo de execução, praticidade e rapidez na produção dos resultados.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo apresentou duas normas importantes, de domínio público, mas geralmente somente os laboratórios acreditados pela ISO 17025 tem conhecimento. A NIT-DICLA-057 que pode auxiliar na determinação de procedimentos e amostras de controle para amostragem, e a DOQ-CGCRE-091, que apresenta várias orientações sobre amostragem em matrizes ambientais. São normas atualizadas, e constantemente revisadas, como por exemplo a NIT-DICLA-057, que está na revisão 2019, e a DOQ-CGCRE-091 na revisão de outubro 2018. No momento presente, fazem parte dos documentos mais atuais sobre procedimentos de amostragem disponíveis nacionalmente.

A amostragem de poços de monitoramento, seguem critérios estabelecidos pela norma ABNT NBR ISO 15847:2010. Na prática, para coleta de amostras de hidrocarbonetos voláteis, o mais indicado é aplicação do método de baixa vazão (*low flow*), pois utiliza uma taxa de bombeamento baixa, de 0,05 L/min a 1,0 L/min, evitando a volatilização de compostos susceptíveis. O bailer é ótima ferramenta para coletas em altas concentração, ou fase livre. O equipamento multiparâmetro utilizado para fazer o procedimento de leitura do *low flow*, seria reaproveitado para o monitoramento das condições ambientais para aplicabilidade e monitoramento da técnica de biorremediação, como: PH, potencial redox, oxigênio dissolvido e temperatura.

O custo de amostragem, geralmente, pode pesar muito no orçamento de qualquer plano de monitoramento. Na tabela 04, foi possível estimar uma campanha simples, com viagem, alimentação e hospedagem. São valores elevados, o estudo apresentou um valor de R\$4.815,60 por campanha. Outro detalhe importante, é que o deslocamento estimado foi baixo, como se a coleta fosse acontecer a aproximadamente 100 km de distância. No caso de considerar essa despesa, somado ao tempo de coleta, mais o tempo de liberação dos resultados do laboratório, e o custo das análises, esse valor pode até triplicar. Por esse motivo, é viável investir em alguma tecnologia de campo. Principalmente pelo motivo de ser necessário fazer ajustes rápidos em campo, não sendo possível esperar dias para tomada de decisão. Dessa forma, é possível a conferência das condições ambientais e o andamento da degradação dos contaminantes.

Em relação as tecnologias, a PID comprovou ser umas das melhores ferramentas para avaliação de VOCs em campo, principalmente matrizes gasosas. Essa tecnologia é de simples operação, tem o preço mais acessíveis dos detectores no mercado, e apresenta resultados com limites confiáveis. A tecnologia FID, principalmente o equipamento apresentado no estudo, é a

melhor opção no mercado de custo/benefício, pois é um CG-FID, com leitura PID, sendo capaz de avaliar matrizes gasosas e sólidas. Mas o custo de aquisição é muito elevado, podendo dificultar o investimento. Os CG portáteis são equipamentos robustos, completos, com resultados com níveis de equipamentos de bancada em laboratório, mas com o custo muito elevado. Por esse motivo, se o estudo necessitar de resultados com limites mais baixos em todas as matrizes, compensa enviar para o laboratório. Os testes colorimétricos são limitados para fornecer resultados em baixas concentrações, o investimento compensa se for utilizar o equipamento para analisar outros compostos. Os imunoenaios são uma tecnologia muito interessante, pois fornece resultados rápidos, com muita confiança e com poucos interferentes, mas pode ter um custo elevado para importação, prazo de validade curto e necessita de pessoal treinado para execução. Em nenhum momento o estudo considerou o preço de aluguel de equipamentos, isso pode viabilizar a utilização de alguns equipamentos com custo elevado.

Na tabela 02, sobre avaliação comparativa das tecnologias, vale a pena ressaltar, que a intenção de avaliar por notas, é somente para demonstrar vantagens e desvantagens de cada item avaliado, para facilitar o entendimento dos pontos fracos e fortes de cada tecnologia. Mas não significa que a tecnologia, por ter uma nota final maior, é simplesmente melhor que a outra. As tecnologias devem ser utilizadas de acordo com necessidade do local, são capazes de fornecer um conjunto de dados, para auxiliar em tomadas de decisões mais assertivas.

Os cenários foram descritos, para expor como as tecnologias podem auxiliar nos vários tipos de situações, e como podem ser usadas em conjunto para fornecer informações analíticas importantes para o andamento do tratamento, principalmente se a degradação está ocorrendo em condições ótimas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JJSTECH. www.jjstech.com, 2022. Disponível em:< <https://www.jjstech.com/modern-water-ensys--and-envirogard--accessory-kits.html> >. Acesso em: 25 jan. de 2022

AMOSTRAGEM DE BAIXA VAZÃO. www.hydrosuprimentos.com.br, 2022. Disponível em:< http://www.hydrosuprimentos.com.br/amostragem_baixa_vazao.php>. Acesso em: 25/01/2022

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 15847:2010 – **Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento — Métodos de purga**, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR 16435:2015 – **Controle de qualidade na amostragem para fins de investigação de área contaminadas — Procedimento**, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR ISO 15515:2011 – **Passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 1 e 2**, 2011

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR ISO 15492:2007 – **Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental - Procedimento**, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT NBR ISO 16434:2015 – **Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) - Procedimento**, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Disponível em:<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-ac.pdf>. Acesso em 15.12.2021.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 463, de 29 de julho de 2014. **Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação.** Disponível em: http://www.ibama.gov.br/phocadownload/remediadores/conama_463.pdf. Acesso em 15.12.2021.

CALIFORNIA STATE TRANSPORTATION AGENCY. Subject: **Geotechnical services will perform subsurface investigations in the project zero phase.** October 20, 2016. Disponível em:< <https://idot.illinois.gov/Assets/uploads/files/Doing-Business/Manuals-Guides-&-Handbooks/Highways/Materials/Geotechnical%20Manual.pdf> >. Acesso em: 15/01/2022.

CLEAN BRASIL. www.clean.com.br, 2022. Disponível em:<<https://www.clean.com.br/Blog/Post/hora-de-escolher-um-detector-de-gases>>. Acesso em: 15/01/2022.

CORIOLOANO, A.C.F; FILHO, M.C.M. **Biorremediação, uma alternativa na utilização em áreas degradadas pela indústria petrolífera**. HOLOS, 2016, 7:133–150.

CORSEUIL, H.X., ALVAREZ, P.J.J. **Natural Bioremediation Perspective for BTEX Contaminated Groundwater in Brazil**. Rev. Microbiol., S. Paulo v.27, n.1,p. 43-50, 1996. Disponível em:<<https://cpb-us-e1.wpmucdn.com/blogs.rice.edu/dist/3/1390/files/2012/02/8.pdf>>. Acesso em: 05/01/2022.

DETECTOR DE GASES PHOCHECK TIGER. www.clean.com.br, 2022. Disponível em:<<https://www.clean.com.br/Produto/Detalhe/145>>. Acesso em: 25/01/2022.

DOELMAN, P; BREEDVELK, G. **in situ versus on site practices**. In: ADRIANO, D.C. et al. (Ed). Bioremediation of contaminated soils Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999. p.539-558.

DOQ-CGCRE-091. www.inmetro.gov.br, 2022. Disponível em:<http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=CalibEnsaios>. Acesso em: 25/01/2022.

MODERN WATER SMART READER. Modernwater, 2022. Disponível em:<https://www.modernwater.com/pdf/MW_Factsheet_SmartReader.pdf>. Acesso em: 25 jan. de 2022

ESPECTROFOTOMETRO DR6000 UV/VIS BIVOLT. www.hexis.com.br, 2022. Disponível em:<https://www.hexis.com.br/produto/espectrofotometro-dr6000-uvvis-bivo-1?_bt=539464563083&_bk=dr6000&_bm=e&_bn=g&utm_id=go_cmp-14297632039_adg-128932855674_ad-539464563083_aud-1441471970122:kwd-297930401418_dev-c_ext-_prd-_sig-Cj0KCQiA_8OPBhDtARIsAKQu0gYeZZAK0XC3Z2e7wCR1z4e9CGVnaxF6qA_0kZI6nXsEhay-KtZCoA4aAvJtEALw_wcB&utm_source=google&gclid=Cj0KCQiA_8OPBhDtARIsAKQu0gYeZZAK0XC3Z2e7wCR1z4e9CGVnaxF6qA_0kZI6nXsEhay-KtZCoA4aAvJtEALw_wcB>. Acesso em: 25/01/2022

FROG-5000™. www.defiant-tech.com, 2022. Disponível em:< www.defiant-tech.com/frog-portable-gas-chromatograph-gc/>. Acesso em: 25/01/2022

HARRISON, R. M. **Pollution: causes, effects and control, 3 ed, The Royal Society of Chemistry**, Londres, 1996.

HONEYWELL BW™ ULTRA. www.clean.com.br, 2022. Disponível em:<<https://www.clean.com.br/Produto/Detalhe/228>>. Acesso em: 25/01/2022.

ISO 18400-101:2017 Soil quality — Sampling — Part 101: **Framework for the preparation and application of a sampling plan**. Disponível em:<<https://www.iso.org/standard/62842.html>>. Acesso em: 28/01/2022.

SPEIGHT, J. G. **Natural Water Remediation, Chemistry and Technology**. Remediation technologies, Cap 8, Pages 263-303, 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128038109000085?via%3Dihub> > Acesso em: 20 de jan de 2022.

KIT DE AMOSTRAGEM DE BAIXA VAZÃO. www.saubersystem.com.br, 2022. Disponível em:< <https://www.saubersystem.com.br/kit-de-amostragem-de-baixa-vazao.php>>. Acesso em: 25/01/2022

KIT LOW FLOW - BAIXA VAZÃO. www.agsolve.com.br, 2022. Disponível em:< <https://www.agsolve.com.br/produto/1191/kit-low-flow-baixa-vazao>>. Acesso em: 25/01/2022

MANUAL FOR BIOLOGICAL REMEDIATION. TECHNIQUES. International Centre for Soil and Contaminated Sites, Dessau, 2006. Disponível em:< <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3065.pdf> >Acesso em: 20/12/2021.

NFESC. BIOPILE DESIGN AND CONSTRUCTION MANUAL. Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, California,1996. Disponível em:< <https://clu-in.org/download/techfocus/bio/Biopile-design-and-construction-1996-tm-2189.pdf> >Acesso em: 20/12/2021.

MODERN WATER SMARTREADER PHOTOMETER WITH RUGGED TABLET AND SOFTWARE – 6050105. www.jjstech.com, 2022. Disponível em:< <https://www.jjstech.com/6050105.html>>. Acesso em: 29/01/2022.

NIELSEN, U.N., WALL, D.H., SIX, J., 2015. **Soil biodiversity and the environment**. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 40, 63–90. Disponível em:<<https://doi.org/10.1146/annurev-environ-102014-021257>>. Acesso em: 29/01/2022.

NIT DICLA-057. www.inmetro.gov.br, 2022. Disponível em:< http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=CalibEnsaio>. Acesso em: 25/01/2022.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relações de áreas contaminadas – texto explicativo 2020**. www.cetesb.sp.gov.br , 2022. Disponível em:< <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 29/01/2022.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Decisão da Diretoria nº 038/2017/C**, de 07 fevereiro de 2017. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. São Paulo, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>. Acesso em: 29 de agosto de 2021.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Decisão da Diretoria nº 045/2015/C**, de 12 de fevereiro de 2015. Dispõe sobre a homologação da 2ª versão da 3ª edição da Norma Técnica CETESB P 4.231 - Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola – outubro/2014. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-045-2015-C.pdf>. Acesso em: 29 de janeiro de 2022.

SÃO PAULO. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Decisão da Diretoria nº 125/2021/e**, de 09 de dezembro de 2021. Dispõe sobre a Aprovação da Atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-E-Atualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>. Acesso em: 10 de janeiro de 2022.

SANTOS, ELIEZER. www.clean.com.br, 2022. Disponível em:<<https://www.clean.com.br/Blog/Post/hora-de-escolher-um-detector-de-gases>>. Acesso em: 25/01/2022.

SCHINEIDER, R.P. Microbiologia Ambiental. **Monitoramento Químico de Áreas Contaminadas: Tecnologias de Campo**. 2008, Cap 23, 1, 535. Disponível em:<<https://www.alice.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 15/12/2021.

SILVA, I.G.S., de Almeida, F.C.G., da Rocha e Silva, N.M.P., Casazza, A.A., Converti, A., Sarubbo, L.A., 2020. **Soil bioremediation: overview of technologies and trends. Energies 13**. <https://doi.org/10.3390/en13184664>.

SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN DE SUSTANCIAS QUÍMICAS HAPSITE® ER. www.inficon.com, 2022. Disponível em:<<https://www.inficon.com/de-de/nav-products/product/detail/hapsite-er-identification-system>>. Acesso em: 25/01/2022

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. Environ. Chem. Lett. 2007, 5, 169–195.

TVA2020 TOXIC VAPOR ANALYZER. www.thermofisher.com, 2022. Disponível em:<<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TVA2020>>. Acesso em: 25/01/2022

VIOTTI, M. A. P., da Costa, T. F., Amaral, W. D. M., and de Andrade Rodrigues, D. C. G. (2017). **Biorremediação de solo contaminado por óleo lubrificante usado em biopilha de bancada**. Cadernos UniFOA, 12(34):5–14.