



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL



LETICIA AYUMI IKUTA

**ESTUDO DE METODOLOGIAS E MATERIAIS PARA BARREIRA REATIVA
PERMEÁVEL (BRP)**

São Carlos (SP)

Jan./2021

LETICIA AYUMI IKUTA

**ESTUDO DE METODOLOGIAS E MATERIAIS PARA BARREIRA REATIVA
PERMEÁVEL (BRP)**

Trabalho de Graduação Integrado apresentado ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Balestrero Menezes

São Carlos (SP)

Jan./2021

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmão, Margarete Naomi Yamauchi Ikuta, Caio Ikuta e Leonardo Keiti Ikuta, por serem minha família preciosa, que sempre buscou incentivar e a dar estrutura para eu formar como a melhor pessoa que eu posso e quero ser. A eles agradeço por acolherem quando preciso e a ir pra frente quando necessário, por darem palavras de reconhecimento e apoio, e também de autocrítica e orientação.

Às minhas famílias Ikuta, Neguishi, Yamauchi e Kanda, que ensinam e apoiam muito nessa jornada da vida. São exemplo e história de onde vim para poder enxergar os novos passos a serem dados.

Aos meus amigos de Mogi das Cruzes, aos de São Paulo e aos que eu fiz durante o período de graduação. Vocês são uma base emocional gigantesca na minha vida. Obrigada por consolarem meus choros, amenizarem meus nervos e esbanjarem nossas risadas.

Aos professores, por todos os ensinamentos passados nesse período, pelas oportunidades dispostas e pela resiliência dentro de uma época tão difícil para a pesquisa e ensino brasileiros.

RESUMO

Devido ao aumento da contaminação do meio ambiente pelas ações humanas, são necessárias intervenções para minimizar os danos causados em solos, aquíferos e rios, sejam elas impedindo ou dificultando a disseminação dos contaminantes no meio ambiente. Um dos métodos utilizados para ajudar a conter essas substâncias nocivas é a Barreira Reativa Permeável (BRP), que pode ser constituída por diversos materiais, muitos deles oriundos de reaproveitamento de resíduos de outros processos, como o carvão de casca de arroz. Esse trabalho teve por finalidade fazer um levantamento de estudos e aplicações das BRPs e com isso discutir sobre os diferentes tipos de materiais, aplicabilidades e potencialidades dessa tecnologia. Dos vinte e quatro estudos levantados nesse trabalho, dezesseis apresentaram resultados laboratoriais de materiais reativos diferentes, em que sete foram estudados para retenção de hidrocarbonetos, sete para retenção de metais pesados e dois para retenção de nitrogênio. Foram apresentadas as dificuldades durante os experimentos e as propostas para a continuação de suas pesquisas a fim de obter um material e uma forma adequada de aplicá-lo em campo. Interessante observar que os outros 8 estudos eram referentes às aplicações das BRPs no meio ambiente e que cinco deles utilizaram apenas metais como material reativo, mesmo com a diversidade de materiais estudados até então. A pesquisa mostrou que as BRPs, em geral, possuem resultados favoráveis para suas aplicações, diminuindo as concentrações dos contaminantes propostos para sua execução. Também pôde ser constatada a flexibilidade que as BRPs podem ter quando averiguados os materiais, suas aplicabilidades e seus formatos de adequação, mas que ainda é necessário investimento para dar continuidade nos trabalhos e incentivos para haver mais aplicações em campo e gerar resultados mais completos dessa tecnologia com tanto potencial.

Palavras-chave: contaminação, aquíferos, barreira reativa permeável, materiais, laboratorial, campo.

ABSTRACT

Due to increasing environmental contamination by human activity, interventions are necessary to minimize damage in soil, aquifers and rivers, either preventing or hindering the dissemination of contaminants in the environment. One of the methods used to help to contain these harmful substances is Permeable Reactive Barrier (PRB), which can be constituted by different materials. Many of them from recycling such as rice husk charcoal. This study aimed to gather research data on PBR, as well as its applicability, and therewith the author discussed the different types of materials, their applicability and overall potential of this technology. From twenty four selected researches, sixteen submitted diverse reactive materials laboratorial results of which seven were studding for hydrocarbons retention, seven for heavy metals retention and two for nitrogen retention. The experimental difficulties and their authors' suggestions were indicated for the continuation of the research in order to obtain a material and a suitable method for field application. It is interesting to observe that the other eight studies presented PRB applications in the environment, and five of them used only metal as a reactive material, even with the diversity in the materials that had been studied until then. This research proved that PRBs, in general, have favorable results for their usage, decreasing concentration of the contaminants proposed for their execution. Also could be verified PRBs diverse function when explore the materials, its applicabilities and their adequation in shapes and function, however, investment is still needed to continue the work, as well as incentives to have more field application and generate more thorough results of a technology with so much potential.

Palavras-chave: contamination, aquifers, permeable reactive barrier, materials, laboratorial, field.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	5
1.2. JUSTIFICATIVA	7
1.3. OBJETIVO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRP)	9
2.2. TÉCNICAS DE APLICAÇÃO DA BRP.....	11
2.3. CONTAMINANTES	14
2.4. MATERIAIS DAS BRPS.....	16
2.5. MECANISMOS DE INTERAÇÃO.....	17
3. MÉTODO	18
4. RESULTADOS	20
4.1. ESTUDO DE MATERIAIS, CONTAMINANTES E METODOLOGIAS	20
4.2. ESTUDOS DE CASOS DE APLICAÇÃO DE BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL	26
4.3. RESULTADOS GERAIS.....	33
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUÇÃO

Em geral, as águas subterrâneas não precisam de tratamento prévio ao consumo, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio (OLIVEIRA *et al.*, 1998). Porém a contaminação que, ao atingir a superfície do solo, passa a se infiltrar lentamente pelo meio poroso chegando às águas do lençol freático (ABAS, 2020), tem crescido muito devido à expansão das atividades antrópicas. São exemplos, a irrigação que pode provocar problemas de salinização ou aumentar lixiviação desses sais minerais para água subterrânea, como também as percolações de fertilizantes orgânicos, vazamento de redes coletoras de esgoto, lixões, aterros mal operados, atividades minerárias que expõem o aquífero, resíduos, contaminação por combustível, entre outras (CETESB, 2020). Além dos meios já citados, existe a indústria, que vem sendo responsabilizada pela contaminação ambiental, principalmente devido aos transportes e à disposição inadequada das matérias primas e dos insumos acumulados, e à ineficiência dos processos de conversão gerando resíduos (SILVA, 2009).

Paralelamente, hoje em dia estima-se que 15 a 20% do consumo de água sejam de água provinda de aquíferos e esse número tende a aumentar. Com isso, nota-se que preservar e tratar as águas subterrâneas para manter sua qualidade é imprescindível para que o consumo humano seja viável, além de ser necessário e urgente minimizar o seu impacto ambiental.

Há exemplos catastróficos de eventos de contaminação, como a baía de Todos os Santos e a exploração de petróleo que ocorre na região desde a década de 1950 e que sofreu inúmeros acidentes ambientais envolvendo derrames de óleos, causando impactos na população local e no meio ambiente (CELINO *et al.*, 2006), ou também devido à irresponsabilidade das indústrias, como o rompimento da barragem de Mariana, em 2015, e de Brumadinho, em 2019, com o grave problema de contaminação por rejeitos de mineração.

Com toda a demanda por água consumível indo de encontro com o nível de contaminação ambiental pelos seres humanos, é preciso tomar ações efetivas e eficazes, incluindo o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento das

águas contaminadas e, importante ressaltar, de métodos de prevenção em locais com potencial para tal.

O processo de descontaminação é complexo, pois os problemas são dinâmicos e heterogêneos e suas soluções são relativas aos aspectos de controle ambiental como critérios técnico-científicos, econômicos, sociais e políticos (SILVA, 2009). Esse processo envolve identificar e localizar as atividades produtoras de cargas potencialmente poluidoras em áreas sobrejacentes aos aquíferos (MARION, 2011) e também a área contaminada e, para isso, é necessária uma pré-avaliação, investigação confirmatória e detalhada, avaliação de risco e ações para reabilitação da área (MMA, 2020).

Essa reabilitação necessariamente inclui entender o comportamento dos contaminantes em subsuperfície e suas características, como densidade, solubilidade, pressão de vapor, viscosidade, toxicidade, condições de degradabilidade, reatividade, etc.; também interferem as características do meio físico onde ocorrerá a intervenção, por exemplo, o tipo de solo e/ou rocha, configuração do terreno e dos estratos, nível freático, condições de aeração e drenagem, características físico-químicas e mineralógicas e propriedades geotécnicas, para então adotar as estratégias mais eficazes para atingir o nível adequado de descontaminação (OLIVEIRA, 2016; SILVA, 2009).

Segundo Silva (2009), a geotecnia tem tido um papel importante nesse contexto com o planejamento e implementação das etapas de caracterização do tipo, distribuição e migração dos contaminantes no subsolo e o desenvolvimento de alternativas de remediação do local.

Uma forma de classificar as formas de remediação é dividindo-as entre os tratamentos *in situ*, que são executados para a contenção dos contaminantes ou a atenuação natural deles no local, e os *ex situ*, que envolvem deslocar o material contaminado até o sítio de tratamento e a remoção do solo, que após serem retirados, são incinerados ou dispostos em aterros de resíduos perigosos (PEREIRA, 2009).

Atualmente, a tendência é dar preferência às intervenções *in situ*, pois esse tratamento não gera contaminação secundária, o que, segundo Tavares (2013), foi observado nas intervenções *ex situ*.

Dentre os tratamentos *in situ* para águas subterrâneas, que inclusive abriu diversas possibilidades de reuso de diferentes materiais residuais, há as Barreiras Reativas Permeáveis (BRP). Essas barreiras instaladas na transversal à direção do fluxo d'água subterrâneo são feitas para interceptar a pluma de contaminação. Os materiais que constituem a barreira, selecionados de acordo com as características da pluma de contaminantes, podem ser dos mais variados. Com isso, estão surgindo diversos estudos voltados para a descoberta de novos componentes para aplicar nessas barreiras.

1.2. JUSTIFICATIVA

Há diversos objetivos e metodologias para os estudos das BRP, por exemplo, os citados a seguir:

- Os mais variados materiais, sua preparação para o experimento e sua eficiência na retenção de determinados contaminantes;
- Quais os influenciadores sobre a remoção pela BRP para além da interação com componente adsorvente;
- Montagens do experimento, como colunas, protótipos de aquíferos montados em acrílico, mistura do material com o contaminante sob agitação em temperatura ambiente etc.;
- Estudo de metodologia de construção das barreiras;
- Estudo de casos de BRPs aplicadas.

Com essas várias possibilidades de pesquisa, há uma grande dispersão de dados e de informações, e estudá-las é um passo para avaliar quais são os possíveis materiais para aplicação, a forma de avaliação de seus parâmetros físico-químicos e suas adequações para os diversos tipos de contaminantes a serem retidos em aplicações práticas de campo.

1.3. OBJETIVO

Esse trabalho objetiva fazer um levantamento de estudos e aplicações das BRPs e com isso discutir sobre os diferentes tipos de materiais, aplicabilidades e potencialidades dessa tecnologia.

Para essa finalidade, tem como objetivos específicos:

- Levantamento de diversos estudos compilando, organizando e comparando, com auxílio de quadros, os materiais, métodos de experimento/formato da BRP, resultados e as referências dos trabalhos.
- Avaliação das observações dos autores sobre seus respectivos estudos, realçando, as hipóteses, as dificuldades, os questionamentos, as recomendações e as conclusões deles para possibilitar ajudar, aprimorar ou até de instigar motivações para o desenvolvimento de novas pesquisas sobre o tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

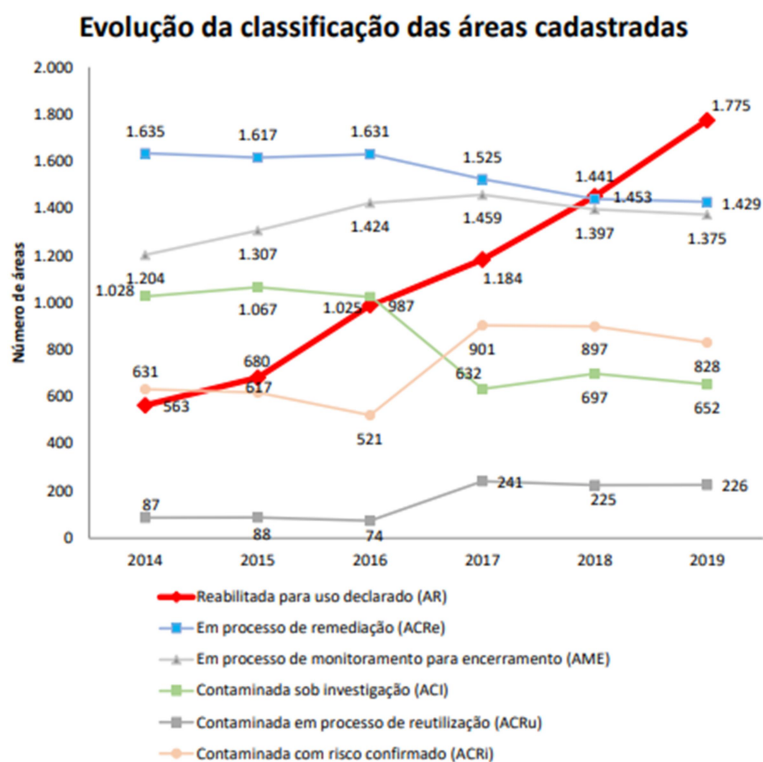
2.1. BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRP)

Atualmente, a Geotecnia Ambiental possui aplicações que se destacam na retenção ou diminuição dos contaminantes no meio ambiente utilizando técnicas de geoconfinamento, contenções hidráulicas, solidificação/estabilização, aplicação de oxidantes e barreiras reativas (BECHARA, 2012).

A CETESB, desde 2002, vem publicando áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo, além de suas investigações e as adoções de medida de intervenção retratando, assim, as condições delas até a data da publicação.

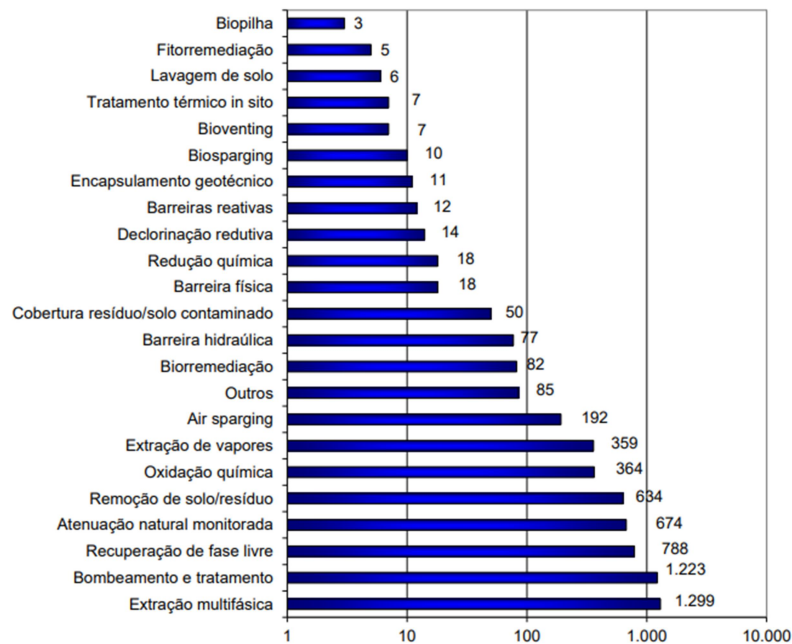
Os gráficos seguintes mostram a evolução das áreas cadastradas (Figura 1) e os números dos tipos de intervenções de tratamento adotadas nessas áreas (Figura 2). É possível verificar na Figura 2 que apenas 12 das 5.938 remediações executadas foram barreiras reativas, e nesse número incluem-se as barreiras pouco permeáveis e as impermeáveis. Logo, percebe-se que essa tecnologia é ainda pouco aplicada no país.

Figura 1 - Evolução das Áreas Cadastradas no Estado de São Paulo



Fonte: CETESB, 2019.

Figura 2 - Constatações de técnicas de remediação implantadas nas áreas cadastradas em São Paulo até dezembro 2019



Fonte: CETESB, 2019.

As Barreiras Reativas Permeáveis, de acordo com Oliveira (2016), são trincheiras preenchidas por material reativo para remoção do contaminante e ainda possuem a vantagem de ser um sistema passivo e de baixo custo de operação. Estimasse que as BRPs sejam 50% mais baratas do que o tratamento tradicional de bombeamento e tratamento em superfície, o *pump-and-treat*. Estas barreiras, diferentemente de outras, permitem a passagem da água por serem permeáveis e retêm os contaminantes por interações físico-químicas até suas concentrações reduzirem a níveis aceitáveis ou controláveis.

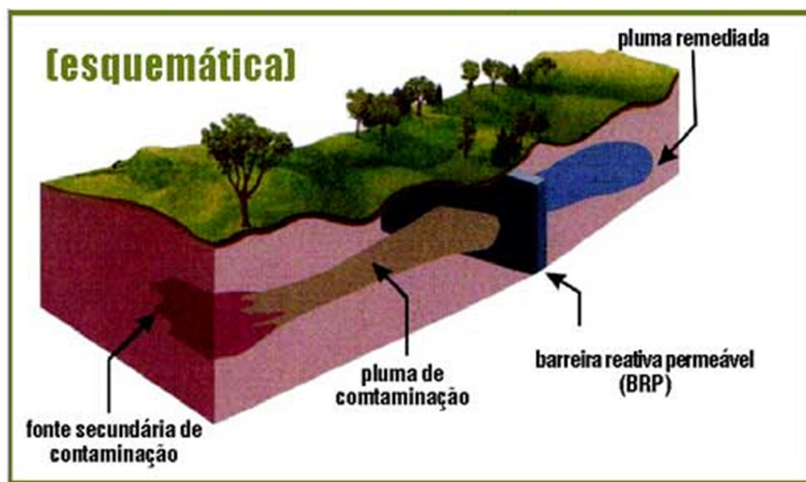
Elas podem ser instaladas como permanentes, semi-permanentes ou unidades substituíveis e, após a sua instalação e o início do funcionamento da barreira, é necessário o monitoramento da qualidade da água resultante do tratamento. Um ponto a ser levantado quanto ao uso dessas barreiras é sua manutenção, pois dependendo de sua vida útil e da persistência do contaminante, poderá ser necessário trocar o material periodicamente. Outro problema é que, mesmo quando há apenas um tipo de contaminante, seus subprodutos podem não ser retidos pelo mesmo material (SILVA, 2009), assim uma das opções para solucionar o problema é utilizar misturas de materiais que possuam potencial para

reter o contaminante inicial e seus subprodutos e/ou que minimizem o impacto da BRP no meio ambiente.

Também vale ressaltar que ao se executar uma BRP é necessário garantir sua permeabilidade quando os subprodutos resultantes da interação entre o material reativo da BRP e o contaminante se acumulam na barreira. Além de que o contaminante se mantenha imobilizado e estabilizado no aquífero, ou podendo ser removido para tratamento junto ao material (BLOWES *et al.*, 2000).

Resumidamente, alguns pontos que são necessários avaliar bem antes de se instalar uma BRP, de acordo com Perebar (2000), são a forma que ela será instalada, a seleção do material reativo ou mistura de material, a forma geométrica da zona de reação e o custo da instalação. Após a instalação da BRP e dos ensaios para garantia de qualidade, é necessário o monitoramento pós-construção para controle de qualidade (SANTOS *et al.*, 2002). A Figura 3 apresenta um desenho esquemático do funcionamento de uma BRP.

Figura 3 - Barreira Reativa Permeável



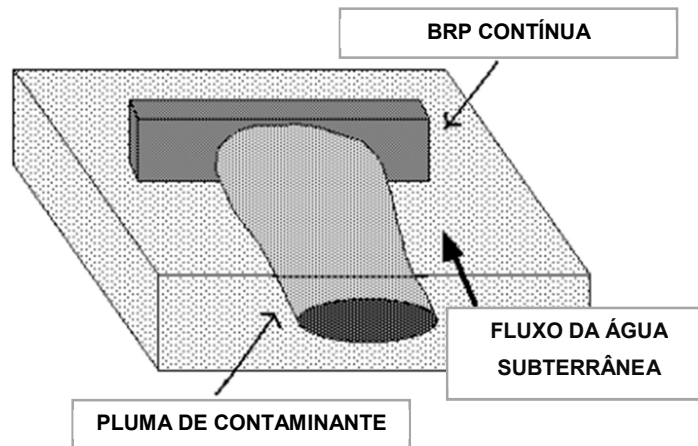
Fonte: Química e Derivados, 2003.

2.2. TÉCNICAS DE APLICAÇÃO DA BRP

De acordo com Salles *et al.* (2005), o desenho da barreira, em especial a sua espessura, dependerá da meia-vida de cada contaminante a ser tratado, de sua concentração inicial e de sua concentração final esperada após seu tratamento através da barreira. Determinado esses parâmetros, parte-se para a execução de sua instalação. A seguir, estão apresentados alguns exemplos de formatos de BRP:

- **Parede contínua:** Esse método é um dos mais utilizados e consiste em uma simples zona reativa instalada verticalmente atravessando a pluma de contaminação (Figura 4).

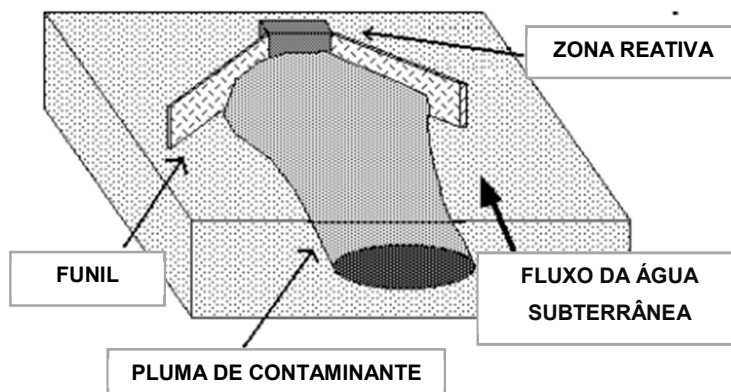
Figura 4 - Parede contínua



Fonte: PEREBAR, 2000.

- **Funnel-and-gate:** Segundo Silva (2009), para a remediação completa da pluma de contaminantes, a BRP deve ser grande o suficiente para que toda a pluma passe por ela. Caso a pluma seja muito extensa ou larga, a BRP precisa aumentar e, com isso, a sua execução e seu custo podem tornar-se inviáveis. A fim de solucionar esse problema, esse procedimento consiste em se construir paredes verticais de baixa permeabilidade, ou impermeáveis, para direcionar o fluxo de água, como um funil, para uma BRP de menor dimensão. Esse método também é indicado para casos em que a pluma não é bem definida ou apresenta variações cíclicas. Todavia, com a alteração do perfil de deslocamento da pluma, é recomendável que a instalação seja sobre uma camada de solo e/ou rocha com menor permeabilidade para que não haja fuga por baixo da BRP. A Figura 5 apresenta um esquema de *Funnel-and-gate*.

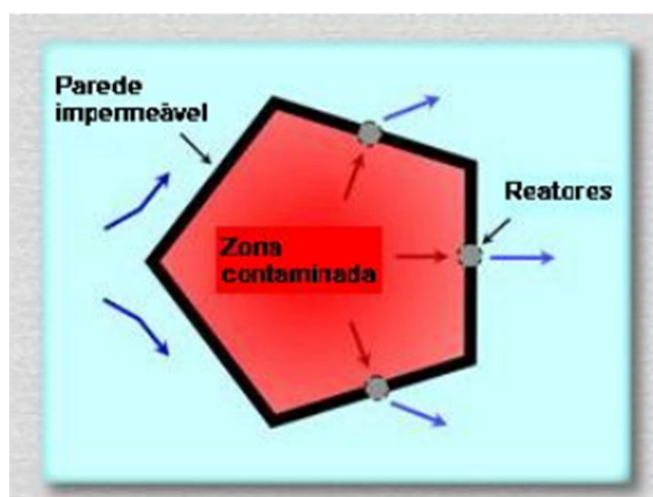
Figura 5 - *Funnel-and-gate*



Fonte: PEREBAR, 2000.

- **Variações da *funnel-and-gate* com parede contínua:** Esse método pode ser muito variado. Um exemplo citado por ETI (2005 *apud* SILVA, 2009), tinha a ideia de enclausurar a pluma de contaminantes com BRP em pontos estratégicos. A pluma é forçada a permear o meio reativo por um gradiente de pressão estabelecido pelo dispositivo de sifonamento. Segue um esquema deste modelo de BRP (Figura 6).

Figura 6 - Enclausuramento de área contaminada incluindo um conjunto de reatores de tratamento



Fonte: ETI, 2005 *apud*. SILVA, 2009.

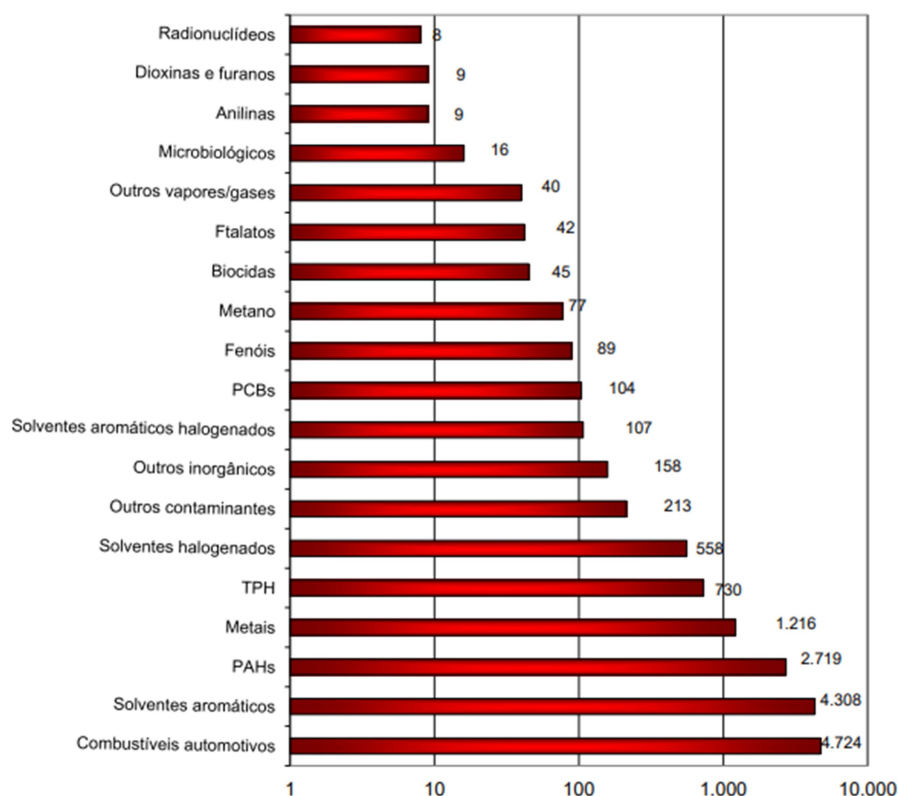
Além dos métodos construtivos citados, há outros formatos de BRPs que podem variar de acordo com a criatividade e a necessidade do método de intervenção.

2.3. CONTAMINANTES

Obter a compreensão de comportamento dos contaminantes e estabelecer os parâmetros a serem atingidos na limpeza, que são diferentes para águas que não serão consumidas por receptores sensíveis (humanos ou não) e as utilizadas para uso nobre (OLIVEIRA, 2016), é de suma importância para estabelecer o método de intervenção a ser utilizada.

Além de a contaminação ser muito recorrente, há uma grande diversidade desses componentes e na forma como eles afetam o meio ambiente. Em 2019, a CETESB listou os principais grupos contaminantes pela atividade de revenda de combustíveis das áreas contaminadas cadastradas do Estado de São Paulo, entre eles: solventes aromáticos, combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), metais e solventes halogenados, como mostra o gráfico da Figura 7.

Figura 7 - Constatações de grupos de contaminantes encontrados nas áreas cadastradas no Estado de São Paulo até dezembro de 2019



Fonte:(CETESB, 2019).

Os contaminantes de natureza química, considerados mutagênicos e/ou carcinogênicos, são os mais preocupantes em relação aos ecossistemas. Dentre

eles incluem-se: as espécies inorgânicas, destacando os metais pesados, e os compostos orgânicos, como hidrocarbonetos e os solventes clorados. (SILVA, 2009).

Para este mesmo autor:

(...) No solo natural, esses contaminantes podem não ser completamente degradados, mas transformados em produtos intermediários, os quais podem ser menos, igual ou mais perigosos do que o contaminante inicial, bem como podem ter maior ou menor mobilidade no interior do solo.

Os contaminantes orgânicos possuem como uma das maiores fontes de contaminação pela indústria de petróleo. Essa indústria lida diariamente com problemas decorrentes de vazamento, derrames e acidentes durante sua exploração, refinamento, transporte e operações do seu armazenamento e de seus derivados. Devido à sua composição complexa e variedade de características físicas e químicas, é reconhecido como um dos principais causadores de poluição ambiental (MANENTI *et al.*, 2008). No petróleo brasileiro há adição de componentes para melhorar sua octanagem, os BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno; eles são solúveis em água, atingindo facilmente as águas subterrâneas. Esses componentes são extremamente nocivos para a saúde humana, pois são depressantes do sistema nervoso central e causam leucemia em exposições crônicas (COSEUIL *et al.*, 1997).

Já dos contaminantes inorgânicos que geram mais preocupação quanto ao potencial contaminante são os metais pesados. A liberação desses elementos na natureza pode ser natural, como o intemperismo de rochas (SOUZA *et al.*, 2018), mas sua presença tem aumentado drasticamente com o despejo de resíduos sem tratamento prévio. Dentre os mais populares estão o cromo, cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco. Esses contaminantes são resultantes de explorações de matéria prima, como minerais, efluente doméstico líquido e chorume, além do desenvolvimento agrícola e industrial.

2.4. MATERIAIS DAS BRPS

Quando há uma contaminação ou uma possibilidade para essa ocorrência, é necessário o estudo da composição do possível contaminante, como os vistos no item 2.3, para avaliar quais tipos de materiais são condizentes para a aplicação na BRP que será instalada na área, pois as propriedades físico-químicas do meio, dos materiais e dos contaminantes influenciam diretamente na eficiência da barreira em conter a dispersão deles. Segundo Gavaskar *et al.* (1997 *apud.* PEREBAR, 2000), na seleção do tipo de material precisa-se levantar reatividade, estabilidade, viabilidade e custo, performance hidráulica, compatibilidade ambiental e segurança.

Atualmente, sabe-se que os compostos orgânicos em meio aquoso podem acelerar a corrosão de materiais metálicos, principalmente os à base de ferro. Este princípio tem sido utilizado de forma inversa para reter contaminantes orgânicos utilizando materiais reativos com composição metálica (FREIRE *et al.*, 2005). Pode-se perceber que para as aplicações de materiais reativos em BRPs é comum utilizar ferro de valência zero e também o carvão ativado comercial. E atualmente há uma busca por novos materiais, incluindo os residuais, para desenvolver novos tipos de carvão ativado, por exemplo, do bagaço de cana de açúcar (BARBOSA *et al.*, 2013). Também estão sendo estudados outros tipos de materiais, como a lama grossa (LGA) e a fina de aciaria (LFA), que são resultantes de processos siderúrgicos de ferro (FRADE, 2015), o que pode auxiliar em outro problema ambiental: a disposição desses resíduos.

A diversidade dos materiais reativos, ou um complexo deles, é importante, visto que quanto maior o número de possibilidades, maior a chance melhorar a eficiência da BRP e, por consequência, a quantidade de contaminantes que poderão ser retidos. Além disso, é de grande relevância a variedade de estudos e técnicas para aproximar a pesquisa em laboratório da realidade, considerando a enorme gama de fatores externos e internos na interação entre a BRP e os componentes das plumas de contaminação, como a competitividade entre os metais presentes resultando na diminuição de sua adsorção (MOREIRA, 2004).

Em termos gerais, além de definir as características físico-químicas específicas dos materiais reativos que forem necessárias para cada pesquisa, como área superficial, ou volume de poros, é também preciso verificar os meios de

interação e as especificações de proporção, pH, temperatura, influência da concentração inicial do contaminante, tempo de residência, etc., que sejam mais adequados para o material reativo funcionar da forma mais eficiente.

2.5. MECANISMOS DE INTERAÇÃO

Os mecanismos de interação dependem dos tipos de materiais reativos e seus respectivos contaminantes. De acordo com Simon *et al.* (2001, *apud*. THIRUVENKATACHARI *et al.*, 2008), os principais mecanismos são:

- Degradação redutiva de poluentes orgânicos;
- Degradação oxidante de poluentes orgânicos;
- Retardação ou biodegradação de poluentes orgânicos;
- Sorção de poluentes orgânicos e inorgânicos;
- Redução e/ou precipitação de metais pesados.

Após o contato da pluma de contaminantes com a BRP e havendo um ou mais dos processos citados, procura-se reter os contaminantes por sorção e/ou obter componentes menos nocivos, como é o caso da utilização de compósitos de ferro ou sólidos a base de ferro para redução do Cr(VI) para Cr(III), sendo o primeiro um agente carcinogênico e agente genotóxico e o segundo um atuante como micronutriente essencial para metabolismo de carboidratos e lipídios (LEONARD *et al.*, 1984), ou como tratar os contaminantes por degradação com microrganismos em processo de desnitrificação.

E para complementar, segundo Perebar (2002), os materiais geralmente são selecionados por terem as seguintes características:

- Materiais que mudam o pH ou possuem potencial de redução;
- Materiais que causam precipitação;
- Materiais com alta capacidade de sorção;
- Materiais que liberam nitrogênio ou oxigênio para aumentar a degradação biológica.

3. MÉTODO

A metodologia aplicada nesse trabalho consistiu em fazer o levantamento de pesquisas relacionadas às BRP, como teses, dissertações, artigos, sites de instituições consagradas e afins, para então partir para a etapa da revisão bibliográfica. Nesse levantamento, 24 trabalhos foram selecionados para análise. Foram estudadas, de forma geral, as características das BRPs quanto aos materiais, tipos construtivos utilizados, os tipos de experimentos laboratoriais e as aplicações em campo existentes.

Com essa revisão, os trabalhos, que contêm diversas utilizações de materiais e de métodos, foram copilados em dois quadros com a finalidade comparativa entre materiais, contaminantes e metodologias (Quadro 01) e entre os estudos de casos nas BRPs (Quadro 02):

- **QUADRO 01 – MATERIAIS, CONTAMINANTES e METODOLOGIAS:** Ano de publicação; Materiais reativos; Contaminantes estudados; Metodologia/técnica dos experimentos; Resultados encontrados; Referência.

QUADRO 02 – ESTUDOS DE CASOS DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS: Unidade; Materiais reativos; Ano Instalação; Contaminantes; Metodologia/técnica de aplicação; Resultados encontrados; Referência. Seguem os modelos de quadro comparativo dos materiais reativos estudados em laboratório (Figura 08) e das aplicações em campo (Figura 09) que foram utilizados nesse trabalho:

Figura 8 – Itens do comparativo dos materiais reativos estudados em laboratório

QUADRO - MATERIAIS, CONTAMINANTES E METODOLOGIAS					
ANO	MATERIAIS	CONTAMINANTES	METODOLOGIA/TÉCNICA APLICADA	RESULTADOS	REFERÊNCIA

Fonte: Autora, 2020.

Figura 9 - Itens do comparativo das aplicações em campo

QUADRO: ESTUDOS DE CASO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS						
UN.	MATERIAIS	ANO INSTALAÇÃO	CONTAMINANTES	METODOLOGIA/TÉCNICA APLICADA	RESULTADOS	REFERÊNCIA

Fonte: Autora, 2020.

Caso houvesse a necessidade de compor os trabalhos com informações excedentes às que as tabelas citadas comportam, foram elaborados resumos contendo-as, como os parâmetros estudados, motivação para a escolha do material, suas propriedades que influenciaram a retenção, incluindo as hipotéticas, pontuações sobre os resultados, etc.

Na etapa final, foram feitas discussões sobre o estado da arte de materiais e uso de barreiras reativas e das possibilidades de sua aplicação.

4. RESULTADOS

4.1. ESTUDO DE MATERIAIS, CONTAMINANTES E METODOLOGIAS

No Quadro 01, apresentado a seguir, os resultados foram organizados por ano em ordem crescente de defesa/publicação das pesquisas. Nessa tabela encontram-se simplificada e 16 pesquisas organizadas por material e os respectivos contaminantes, a metodologia aplicada em laboratório e resultados apontados pelos autores.

QUADRO 01 - MATERIAIS, CONTAMINANTES E METODOLOGIAS					
ANO	MATERIAIS	CONTAMINANTES	METODOLOGIA/TÉCNICA APLICADA	RESULTADOS	REFERÊNCIA
2007	Solo agrícola.	Hidrocarbonetos.	- Ensaio em reator; - Ensaio de batelada; - Ensaio de coluna.	- O solo mostrou-se adequado para o tratamento; - Não estimaram a volatilização no teste; - Houve biodegradação; - Aumento quando se adiciona nutrientes e peróxido de hidrogênio.	(GALLO, 2007)
2008	Carvão Ativado	- Benzeno; - Tolueno; - Etilbenzeno; - Xileno	Sistema de armazenamento em escala piloto - foram dispostos em uma caixa de vidro sequencialmente de cima para baixo: taque de armazenamento, solo, areia, carvão ativado e pedrisco.	- Melhores efeitos para etilbenzenos e xilenos; - Maior eficiência com 48 horas de percolação.	(MANENTI <i>et al.</i> , 2008)
2009	Carvão ativado de pirólise de casca de arroz.	Cromo hexavalente.	Ensaio de coluna.	- Pode-se inferir que a adsorção teve predominância da influência do diâmetro dos poros, seguido da área de mesoporos e carga superficial negativa dos carvões; - Necessidade de um tratamento complementar.	(SILVA, 2009)
2009	Zeólita natural.	Nitrogênio amoniacal.	Ensaio de coluna.	- Mostrou-se eficiente após o tratamento prévio da zeólita natural; - Redução da permeabilidade da zeólita com relação ao lixiviado, provavelmente devido a colmatação da zeólita.	(LINS <i>et al.</i> , 2009)
2009	Turfa.	- Nafteno; - Tolueno; - Etilbenzeno; - Xileno.	- Protótipo de aquíferos em modelo reduzido de acrílico; - Um ensaio com traçador para verificar a retenção de contaminantes orgânicos.	- Melhores efeitos dos tratamentos no naftaleno ; - Nos outros 3 componentes, a adsorção foi o efeito mais importante; - Houve biodegradação no interior dos protótipos; - A condutividade hidráulica no interior da barreira era inferior do que no restante do aquífero do protótipo, podendo ser utilizada como uma barreira física.	(PEREIRA, 2009)
2010	Peróxido de hidrogênio e carvão ativado.	- Benzeno; - Tolueno; - Etilbenzeno; - Xileno	Ensaio de coluna.	- Peróxido de oxigênio mostrou-se um bom agente oxidante; - Carvão ativado apresenta melhores resultados quando as moléculas do contaminante são apolares.	(LOURENÇO <i>et al.</i> , 2010)
2012	Serragem.	Nitrato.	Ensaio de coluna.	- A quantidade de nitrato não é condizente com a que se esperava pela estequiometria; - Resultados promissores devido ao aumento do pH, o que está diretamente ligado à eficiência dos microrganismos - Mostrou-se eficiente.	(SUHOGUSOFF <i>et al.</i> , 2012)
2013	Biocarvão de pirólise de bagaço de cana de açúcar.	- Cádmio; - Cromo; - Cobre; - Níquel; - Chumbo; - Zinco.	Ensaio em duplicatas sob agitação.	- Grande eficiência na adsorção do Pb e do Cu em meios alcalinos e ácidos;	(BARBOSA <i>et al.</i> , 2013)

Fonte: Autora, 2020.

QUADRO 01 - MATERIAIS, CONTAMINANTES E METODOLOGIAS					
ANO	MATERIAIS	CONTAMINANTES	METODOLOGIA/TÉCNICA APLICADA	RESULTADOS	REFERÊNCIA
2013	- Calcário+cinzas volantes; - Calcário+lascas de madeira+concreto; - Cinzas volantes+concreto.	- Magnésio; - Cálcio; - Ferro; - Manganês; - Sulfato.	- Ensaio de batelada;	- As três misturas se mostraram efetivas para remoção dos metais pesados presentes na água da mina; - As três misturas elevaram o pH acima de 11 e diminuíram os índices de contaminação até abaixo do critério utilizado na África do Sul; - As misturas que continham cinzas volantes apresentaram rápida remoção do sulfato. - Não foi testada a permeabilidade; - Podem haver problemas como material lixiviado, o calcário e as cinzas volantes são materiais de granulometria fina, podendo entupir a barreira e cinzas volantes tendem a endurecer, podendo comprometer o fluxo pela barreira.	(SHABALALA, 2013)
2015	Lama grossa de aciaria (LGA)	Cromo hexavalente.	- Ensaio em reator; - Ensaio de batelada; - Ensaio de coluna.	- O Fe presente no adsorvente doa elétrons para o Cr(VI) causando sua redução para Cr(III); - O aumento do pH reduz a atividade do LGA.	(FRADE, 2015)
2015	Lama vermelha e argila organofílica.	Tolueno.	Ensaio de coluna.	- Lama vermelha: carregada pela vazão da solução. - Argila organofílica: bons resultados, mas necessário aprofundamento em sua aplicabilidade em BRP.	(BENEDETTI <i>et al.</i> , 2015)
2015	Pó de forno de cimento.	- Cobre; - Zinco.	Ensaio de coluna.	- A proporção utilizada mostrou-se adequada para prevenir a perda de reatividade e condutividade hidráulica; - Se a proporção de pó for muito alta, forma-se uma pasta que entope a BRP; - O material se mostrou adequado para sua utilização em BRP retendo por sorção.	(SULAYMON <i>et al.</i> , 2015)
2017	Cerâmica queimada.	- Cádmio; - Chumbo; - Ferro; - Níquel; - Nitrato.	Ensaio de coluna.	- A utilização da teoria do Empacotamento provavelmente não diminuiu a permeabilidade, uma possibilidade pode ser pela cerâmica ser muito porosa e também ter se desfeito; - Os pHs do material cerâmico e do solo mostraram-se básico, o que pode ter auxiliado na adsorção do Cádmio, Ferro e Níquel;	(IKUTA, 2017)
2018	Nanopartículas de peróxido de cálcio.	Naftaleno.	- Ensaio de batelada; - Ensaio de coluna.	- O ensaio de batelada indicou que aplicar uma grande quantidade de CaO ₂ causa um aumento drástico no pH, o que impacta negativamente a população microbiana. - As nanopartículas, mesmo que tenham removido todo naftaleno de uma das colunas, causou efeitos significantes nas características da água.	(GHOLAMI <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Autora, 2020.

Como citado anteriormente, os hidrocarbonetos são um dos tipos de contaminantes mais recorrentes. Sendo assim, estudos voltados para a sua retenção são bastante frequentes e utilizando diversos materiais. Por exemplo, a pesquisa de Pereira (2009), que obteve resultados que mostravam potencial para utilizar mistura de turfa e areia como material reativo em BRP. Porém a autora notou no experimento que a condutividade hidráulica no interior da barreira tinha sido inferior ao restante do aquífero dos protótipos.

Já na pesquisa de Lourenço *et al.* (2010), foi estudada a possibilidade de utilização de peróxido de oxigênio para causar reações de oxirredução nos

contaminantes; o estudo verificou que a sua eficiência é ótima e melhorada com a utilização de catalizadores da reação, como carvão ativado e os íons presentes no solo. Outra pesquisa que envolvia aplicar peróxido de hidrogênio para estimular a bioremediação foi a dos autores Gholami *et al.* (2018), na qual utilizaram nanopartículas de peróxido de cálcio, porém o componente alterou significativamente as características da água, necessitando de outra alternativa para ser viável aplicar em BRP. Então Gholami *et al.* (2019) constataram, em sua pesquisa com nanopartículas de peróxido de magnésio encapsuladas, que encapsular as nanopartículas era benéfico para a remediação das águas subterrâneas, como citado por Mosmeri *et al.* (2017), pois ela ajuda a diminuir os impactos negativos do peróxido de oxigênio e dos radicais hidroxílicos em microrganismos e aumenta a durabilidade do peróxido sólido no local.

Os autores Benedetti *et al.* (2015) estudaram o tratamento do tolueno utilizando dois materiais distintos: a lama vermelha e a argila organofílica. Uma das dificuldades apresentadas no estudo com a lama vermelha é que esta foi carregada pela vazão da solução e, mesmo a alterando e também aplicando outra faixa granulométrica, o problema não foi solucionado. Devido a isso, o material de estudo foi substituído para a argila organofílica e, no ensaio, foi utilizada a solução do contaminante vedada e colocada em gelo para bloquear o efeito de volatilização do tolueno. O material apresentou bons resultados, mas para afirmar uma opção viável efetiva em BRP, os autores apontaram que ainda precisavam ser abordados parâmetros que aproximem o experimento do contexto real.

Na pesquisa feita por Ikuta (2017), foi proposta a utilização de restos de tijolos cerâmicos como material reativo, pois a argila possui propriedades de adsorção dependendo do pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção e das características da argila que será utilizada (SANTOS *et al.*, 2002). Na segunda fase do experimento, a autora optou por utilizar a Teoria do Empacotamento no material reativo procurando diminuir um pouco a permeabilidade, mas aumentando a superfície de contato entre o percolado e o material. Não houve mudança significativa na permeabilidade, havendo a possibilidade da ocorrência ser devido à microporosidade do material e/ou por ele ter se desfeito. Outra incoerência foi ter detectado o componente cádmio, porque na primeira leva de caracterização prévia ao ensaio não havia sido detectado no

chorume e nem no solo, havendo a possibilidade de haver metais nos resíduos. Com isso, pode-se apontar que o material estudado possui capacidade de adsorção do contaminante, todavia é necessária outra maneira de aplica-lo na BRP, de tal forma a evitar que ele se degrade, e também avaliar mais precisamente se o cádmio apresentado no final do experimento de fato estava presente na cerâmica utilizada.

Um estudo utilizando carvão ativado, que é um dos materiais reativos mais populares em tratamento de água, é o de Manenti *et al.* (2008). Os autores estudaram a utilização da BRP, que é uma técnica de aplicação quase que exclusivamente de remediação, como método de prevenção para vazamentos de tanques de combustível. Carvão ativado também é um dos materiais reativos mais utilizados para o tratamento de plumas com a presença de metais pesados. Ele pode ter bons resultados em suas aplicações, particularmente quando os metais de valência zero não apresentam potencial de degradação adequado. Duas das características físicas desses materiais que estão relacionadas a esses bons resultados são a área superficial específica e sua característica porosa (SILVA, 2009).

Esse adsorvente pode ser produzido a partir de resíduos agroindustriais, como o carvão resultante da pirólise da casca de arroz quimicamente ativado com K_2CO_3 e KOH. A casca de arroz possui alguns atributos que contribuem para produção de carvão em escala industrial: resíduo de cadeia produtiva do arroz; disponibilidade constante de casca de arroz e granulometria fina, essa última atendendo aos pré-requisitos do processo de pirólise rápida e vácuo ao qual o material foi submetido (SILVA, 2009). Um dos pontos apontados pela autora Silva (2009) é a importância da característica superficial do carvão e do pH. Em pH 6,0 os resultados se mostraram menos eficientes quando comparados aos dos pHs menores, isso acontece já que nestas situações a força eletrostática de atração entre a superfície do carvão ativado e os íons aumenta devido às características aniônicas do Cr(VI).

Ainda dentro dos carvões ativados, também foi abordado um estudo com resultados favoráveis de Barbosa *et al.* (2013). Foi produzido o biocarvão de bagaço de cana obtido pela pirólise rápida a 500°C em soluções polimetálicas, avaliando em diferentes concentrações e níveis de pH. Nesse estudo, foi apontado que sua baixa

área superficial, de $1,58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, não interferiu na eficiência e houveram bons resultados em meios ácidos e alcalinos.

Resíduos de outra indústria com potencial para ser adsorvente de cromo hexavalente, é a lama fina e grossa de aciaria; Sua eficiência fora relacionada à redução do cromo, apontando a relevância do pH ácido para aumentar a porcentagem de remoção, isso pode ser explicado devido à formação de precipitados que dificultam a reação entre o ferro e o cromo quando o pH aumenta. (FRADE, 2015).

Faisal *et al.* (2020) utilizaram em sua pesquisa um pó produzido a partir do lodo de sistema de tratamento de abastecimento de água; nesse pó verificou-se que havia uma quantidade considerável de sílica e também que o processo de sorção pode ter sido por coprecipitação e não houve relato sobre entupimento da zona reativa por causa do pó.

Sulaymon *et al.* (2019) estudaram sobre a utilização do resíduo da indústria de cimento, o pó de forno de cimento. Este material mostrou resultados promissores e os autores indicam que a longevidade da BRP é diretamente proporcional à sua espessura e também é inversamente à porcentagem do pó de forno de cimento, pois se a proporção de pó for alta, acaba gerando uma pasta que entope a barreira. Então, é necessária uma proporção ótima entre o pó e a areia que seriam indicados para remediar por sorção e precipitação. Shabalala (2013) também apontou um possível problema de entupimento da BRP pelo pó do calcário e da cinza volante em sua pesquisa, sendo necessários cuidados para evitar esse problema. Nesse estudo não foi feito o experimento em coluna para avaliar a permeabilidade e a interação com solo, sendo uma proposta da autora de continuação da pesquisa. Além disso, a autora explicita que os materiais reativos elevaram o pH para 11, porém caso o pH do percolado permaneça nesse estado extremamente básico, pode-se afetar significativamente o meio ambiente.

Suhogusoff *et al.* (2012) estudaram a serragem para conter os nitratos, onde obtiveram-se resultados promissores devido ao aumento do pH, que está ligada ao desempenho de desnitrificação dos microrganismos presentes na serragem, porém não obtendo a expectativa estimada pela estequiometria. Os autores mostraram duas observâncias para o ocorrido: tempo de residência adequado da solução

contaminada no material reativo e pronta disponibilidade de carbono na fase dissolvida.

Já Lins *et al.* (2009) pesquisaram para lixiviados de aterro sanitário pré-tratados com hidróxido de cálcio seguido de *stripping*, mais especificamente do contaminante nitrogênio amoniacal. Eles utilizaram a zeólita natural com tratamento prévio, a qual foi eficiente, todavia foi observada a diminuição da permeabilidade do material em relação ao lixiviado e isso se deve provavelmente à colmatação da zeólita.

Como já citado anteriormente, a aplicação de materiais reativos em BRPs depende da forma de interação que o material irá ter com o contaminante, sua estabilidade *in loco*, viabilidade e custo, desempenho hidráulico, pois sua permeabilidade precisa ser maior para a pluma de contaminante ser direcionada para a zona reativa, compatibilidade ambiental e segurança, com adendo para que a BRP não possa impactar significativamente o meio ambiente, também incluindo os estudos dos componentes resultantes das interações material-contaminante averiguando se não haverá uma segunda contaminação por conta da remediação.

Houve algumas observações pelos autores sobre haver talvez a necessidade um tratamento complementar devido a:

- Eficiência do material pode ser afetado com a divergência das características *in loco*: a eficiência máxima de adsorção do material que foi atingida em um nível de pH ácido ou básico, o que é diferente do encontrado em aquíferos, geralmente próximos da neutralidade (SILVA, 2009; FRADE, 2015);
- Instabilidade do material em condições diversas do meio (IKUTA, 2017; SHABALALA, 2013; SULAYMON *et al.*, 2015);
- Alterações nas características do percolado que podem causar impactos no meio ambiente (SUHOGUSOFF *et al.*, 2012; SHABALALA, 2013; IKUTA, 2017; GHOLAMI *et al.*, 2018).

Também foi observado que a maioria das pesquisas levantadas nesse trabalho precisou ter um tratamento prévio do material reativo para sua aplicação, seja para transformar em carvão ativado de biomassa (SILVA, 2009), ou executando um tratamento para melhorar sua eficiência de retenção (IKUTA, 2017; GHOLAMI *et*

al., 2018; GHOLAMI *et al.*, 2019; FAISAL *et al.*, 2020; LINS *et al.*, 2009), sendo necessário avaliar se esses tratamentos prévios são viáveis em questão de custo e tempo.

4.2. ESTUDOS DE CASOS DE APLICAÇÃO DE BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL

Os resultados encontram-se no Quadro 02, apresentado a seguir. Nela estão organizadas 08 pesquisas por ordem crescente dos anos de instalação de BRPs com os materiais reativos utilizados, seus respectivos contaminantes, a forma de aplicação e a referência de onde as informações foram levantadas.

QUADRO 02: ESTUDOS DE CASO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS						
UN.	MATERIAIS	ANO INSTALAÇÃO	CONTAMINANTES	METODOLOGIA/TÉCNICA APLICADA	RESULTADOS	REFERÊNCIA
01	Ferro zero valente.	1994	Cromo.	Instalação de 21 cilindros em 3 linhas com mistura de ferro, areia e material natural da superfície do aquífero.	- Houve redução do Cr (IV) até abaixo da quantidade máxima aceita para o consumo de água; - Redução do Cr (IV) para Cr (III); - Reduções significantes para tricloroetileno, mesmo que a BRP não tenha sido projetada para essa finalidade.	(PULS <i>et al.</i> , 1999)
02	Ferro granular.	1995	Compostos orgânicos voláteis.	Sistema <i>funnel and gate</i> .	- Consistente degradação observada do CVOCs e de seus componentes associados no período de 02 anos; - Não houve aumento significativo de atividade microbiológicas; - A quantidade de material precipitado não pareceu representar uma inviabilidade para utilizar essa tecnologia.	(VOGAN <i>et al.</i> , 1999)
03	Ferro granular.	1996	- Cromo hexavalente; - Pluma com compostos clorados voláteis.	Parede contínua.	- A BRP continua removendo o cromo hexavalente e a pluma com compostos voláteis mesmo depois de 15 anos. - A BRP consistentemente removeu carbono inorgânico, sulfato, e cálcio da água.	(WILKIN, 2014)
04	Basalto com materiais de turfa combinados.	1998	Hidrocarbonetos.	Sistema <i>funnel and gate</i> .	- O sistema com <i>funnel and gate</i> foi efetivo no tratamento do petróleo dissolvido.	(GUERIN <i>et al.</i> , 2002)
05	Granalha de aço e areia.	1999	Compostos orgânicos voláteis.	Sistema <i>funnel and gate</i> .	- Eficiência esperada para a dehalogeneização de etenos; - Ferro zero valente não é o suficiente para remediar todos os contaminantes (Ex: benzeno); - Etenos apresentaram degradação, mas com tempo de residência insuficiente para completa dehalogeneização, resultou em uma concentração de cloretano na jusante.	(SALLES <i>et al.</i> , 2005)
06	05 misturas distintas com Carbono ativado granulado, zeólito, ZeoPro, Maxbac e areia.	2005/2006	Hidrocarbonetos.	Variação da <i>funnel and gate</i> : Composto por 05 (cinco) células distintas, cada uma construída com mais 03 zonas com diferentes funções.	- Após 04 anos da instalação, notou-se que a maior parte do fluxo de água estava passando pelas células 04 e 05, compostas por areia e zeólito; - O carbono ativado granulado se desintegrou; - O experimento mostrou que a espessura das células e seus componentes foram o suficiente para reter o contaminante no período estudado.	(MUMFORD <i>et al.</i> , 2014)

Fonte: Autora, 2020.

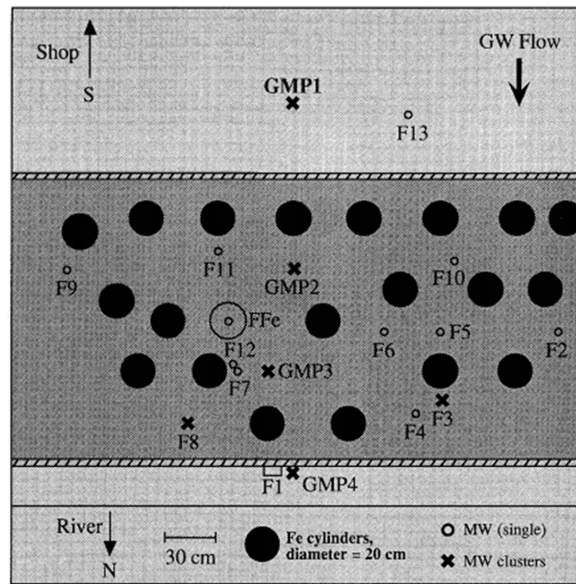
QUADRO 02: ESTUDOS DE CASO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS						
UN.	MATERIAIS	ANO INSTALAÇÃO	CONTAMINANTES	METODOLOGIA/TÉCNICA APLICADA	RESULTADOS	REFERÊNCIA
07	- Carbono orgânico; - Ferro zero valente.	2009	Solventes Clorados	Parede contínua feita por injeção por <i>direct push</i> .	Redução superior a 99,8% de CVOCs nas plumas em 120 dias: - Pluma 01: de 7.926 µg/L para 12 µg/L; - Pluma 02: de 680 µg/L para inferior ao limite de detecção em laboratório.	(PUJOL <i>et al.</i> , 2009)
08	Escória de forno a oxigênio de aciaria e serragem de madeira.	2019	Nitrato.	Parede contínua.	- O material permitiu à latrina o desenvolvimento de áreas bem definidas de zonas hidroquímicas responsável pela desnitrificação; - Apesar da performance do material na atenuação dos patógenos, sua posição acima da serragem da latrina afetou negativamente a microbiota desnitrificadora, pois o pH aumentou.	(SUHOGUSOFF <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autora, 2020.

Notou-se que várias aplicações em campo são feitas utilizando metais como material reativo, tanto para contaminantes orgânicos (VOGAN *et al.*, 1999; SALLES *et al.*, 2005; PUJOL *et al.*, 2009), quanto para inorgânicos (PULS *et al.*, 1999; WILKIN, 2014):

- Na Carolina do Norte, em 1994, foi instalada uma BRP piloto em um local de uma antiga instalação de cromagem. A concentração do cromato dissolvido foi reduzida a menos do que 0,01 mg/L por redução do Cr(VI) a Cr(III), o material utilizado foi ferro de valência zero (PULS *et al.*, 1999). A ideia do formato da BRP ser constituída como uma cerca de cilindros com material reativo também é interessante de ser observada, todavia não houve tratamento da água que atravessou a cerca sem entrar em contato com os cilindros. A posição dos cilindros e os pontos de monitoramento está na Figura 10:

Figura 1 - "Planta de área mostrando a localização da cerca de ferro, com a posição dos cilindros com Fe e os pontos de monitoramento".



Fonte: (PULS et al., 1999, tradução da autora).

- Uma BRP em escala piloto foi aplicada em uma instalação industrial antiga em Nova York, em 1995; o desempenho da BRP, construída com o formato da *funnel-and-gate*, foi monitorado por um período de dois anos avaliando a viabilidade da instalação de uma barreira reativa em escala de campo. O material reativo era ferro granular. A escala piloto apresentou bons resultados e foi, então, instalada uma BRP para o tratamento completo, com um adendo de que ela foi construída na forma de parede contínua para diminuir o custo e também a velocidade de água, a qual seria maior na *funnel-and-gate* pelo próprio efeito de afunilamento. A ideia de diminuir esse efeito seria para evitar a precipitação na interface da barreira podendo aumentar sua vida útil (VOGAN et al., 1999);
- Em Elizabeth City, Carolina do Norte, em 1996, uma BRP com ferro granular foi instalada para remediar cromo hexavalente e uma pluma com compostos clorados voláteis e que continua funcionando mesmo após 15 anos de funcionamento. Os testes laboratoriais indicaram que a remoção do cromato foi pela redução do Cr(VI) para Cr(III), e a oxidação do ferro e a subsequente precipitação de Fe(III)-Cr(III), que é insolúvel. A BRP removeu consistentemente carbono inorgânico, sulfato, cálcio, silício, magnésio e nitrato. Os resultados desse estudo são particularmente significantes, pois

eles fornecem o mais longo registro disponível de desempenho de uma BRP (WILKIN, 2014).

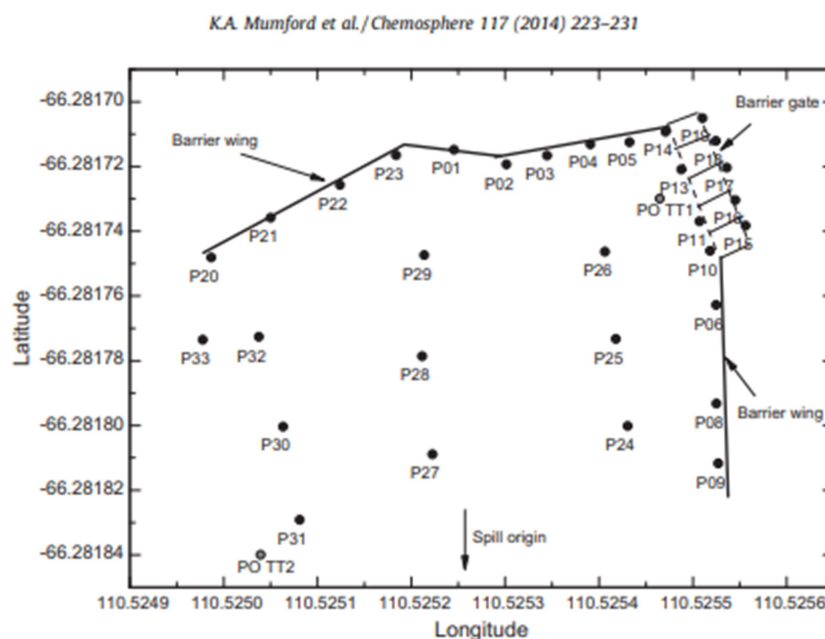
- Em uma barreira instalada para degradação abiótica de solventes clorados, em 1999, na indústria Solventex Indústria Química Ltda., localizada na cidade de São Paulo e monitorada entre maio de 1999 e 2001, o material utilizado foi granalha de aço com areia. Nesse experimento, os autores apontaram que o ferro zero valente não é o suficiente para remediação de todos os compostos, como o benzeno (SALLES *et al.*, 2005), o que também foi averiguado por Roy *et al.* (2003 *apud* PEREIRA *et al.*, 2005). Salles *et al.* (2005) pontuam sobre a avaliação de longevidade da barreira e que se devem avaliar outros parâmetros que permitam definir efeitos geoquímicos e biológicos no processo de degradação e no material reativo;
- Em 2009, houve aplicação em uma área onde havia duas plumas na água subterrânea de uma indústria em atividade, no estado de São Paulo. A escolha do material da BRP foi um composto que libera de forma controlada carbono orgânico e ferro zero valente; esse agente causa condições redutoras extremas para degradar o CVOCs (PUJOL *et al.*, 2009).

Foram estudadas algumas aplicações dos materiais previamente levantados neste trabalho que não são metálicos, pois estes já foram citados, como a turfa (PEREIRA, 2009), zeólita natural (LINS *et al.*, 2009) e serragem (SUHOGUSOFF, 2019), respectivamente:

- Em 1997, houve um derramamento de petróleo em uma instalação de fábrica no sudeste da Austrália. Para conter a disseminação antes de alcançar o rio próximo ao local, instalaram uma BRP composta por escória basáltica com materiais de turfa combinados. A BRP mostrou-se eficiente pelo período de 10 meses em que os dados foram coletados para o trabalho. Os autores recomendam para as próximas avaliações da BRP que sejam feitos monitoramentos de três em três meses, determinação dos mecanismos pelos quais os hidrocarbonetos são removidos e também qualquer tipo de efeitos negativos pelo crescimento da biomassa associada com algum tipo de crescimento microbiano na turfa, além de verificar os efeitos da turfa na qualidade da água para garantir que não há nenhum efeito deletério (GUERIN *et al.*, 2002).

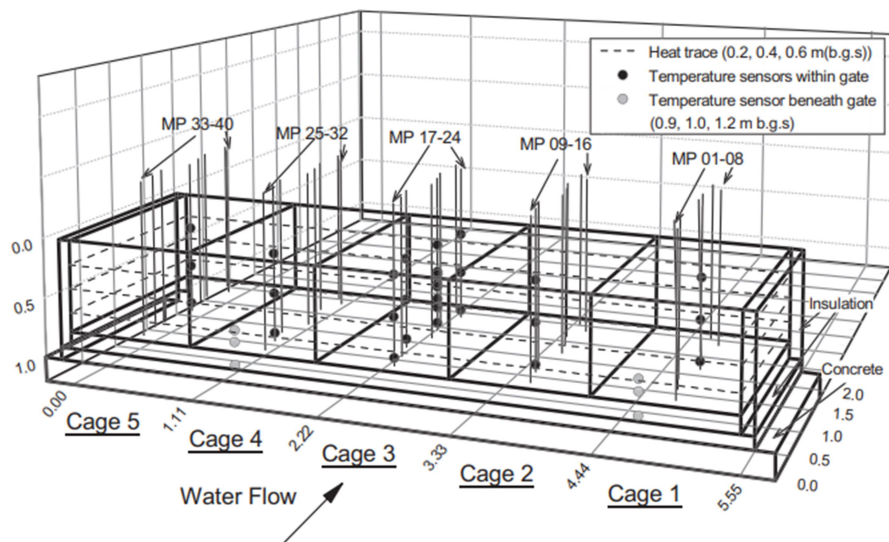
- Durante um período entre os anos de 2005 e 2006, foi construída uma BRP na Antártica de forma preventiva para a época do verão em uma região em que havia combustível derramado congelado e que poderia migrar na época de degelo. O mais interessante dessa construção foi o seu formato. Essa BRP foi constituída por 05 (cinco) células testes com diferentes combinações de tratamentos e com sensores de temperatura e traçador de calor. As células foram constituídas por 03 (três) zonas com funções distintas: Zona 1) libera nutrientes para estimular os microrganismos pré-existentes na área de intervenção; Zona 2) prevenir a migração dos hidrocarbonetos para mais longe; Zona 1 e 2) prover um substrato adequado para o crescimento de microrganismos; Zona 3) capturar excesso de nutrientes. Segue nas Figuras 11, 12 e 13 o esquema apresentado por Mumford *et al.* (2014) sobre as células da BRP executada.

Figura 2 - Esquema da barreira da BRP mostrando as cinco células de tratamento, os flancos da barreira, os piezômetros (P1-P31), a localização da bomba para o teste de rastreamento 1 (PO TT1) e o teste de rastreamento 2 (PO TT2)



Fonte: MUMFORD *et al.*, 2014 (tradução da autora).

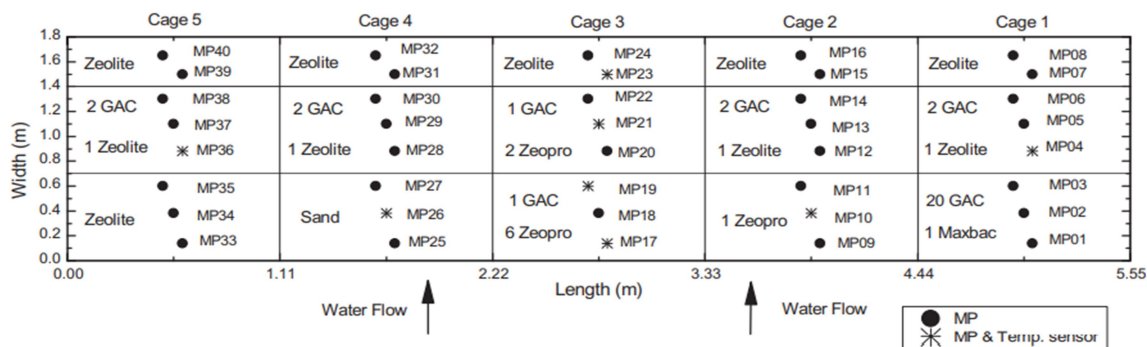
Figura 3 - Esquema da barreira reativa permeável instalada em Casey Station Antártica, com as 05 células teste, portos de amostragem de água (MP1-40), sensores de temperatura, traçador de calor, isolamento e concreto.



Fonte: MUMFORD et al., 2014 (tradução da autora).

A seguir estão apresentadas as composições de cada célula:

Figura 4 – “Sequência do material reativo usado nas barreiras reativas permeáveis ao longo das múltiplas zonas reativas e a localização dos sensores de temperatura”



Fonte: MUMFORD et al., 2014 (tradução da autora).

- Uma aplicação distinta das vistas até agora foi a dos autores Suhogusoff et al. (2019), que propuseram a utilização de BRP com escória de forno de oxigênio de aciaria e serragem em um desenvolvimento teste de uma latrina. Uma possível alternativa barata para evitar a contaminação de águas subterrâneas pela falta de coleta de esgoto acessível em todas as regiões, em que os cidadãos são obrigados a dispor seus resíduos de forma

inapropriada. A latrina projetada foi instalada em Jardim Santo Antônio, no distrito de Palheiros em São Paulo.

É possível avaliar que, em geral, as BRPs possuem resultados favoráveis para suas aplicações, diminuindo as concentrações dos contaminantes propostos para sua execução.

Além das características que precisam ser avaliadas em relação aos materiais para serem uma opção de aplicação em uma BRP de remediação *in situ*, outros parâmetros precisam ser estudados. Por exemplo, o formato da BRP, sua funcionalidade dependendo do local de aplicação, características do solo, características do aquífero, temperatura e pH do ambiente, características microbiológicas do local, etc.

Durante as execuções das BRPs, foram levantados alguns parâmetros para dimensioná-las e instalá-las, como no trabalho de Pujol *et al.* (2009), que a escolha do método de aplicação foi devido à extensão de plumas, ao acesso restrito ao local e às baixas concentrações de contaminante. Em Salles *et al.* (2005) a largura foi pré-definida em 0,99 m, de acordo com as concentrações dos compostos clorados e dos valores de meia-vida pré-estabelecidos, porém devido a uma falha na execução, a trincheira ficou com uma largura de 1,50m.

Também nota-se que o formato de BRPs podem ser bastante diversas, como os mencionados por ETI (2005 *apud* SILVA, 2009), Puls *et al.* (1999) e Mumford *et al.* (2014). Os formatos se adequaram ao tamanho da pluma e de tal forma para evitar que os contaminantes passassem pelas áreas externas à BRP, como no caso de Mumford *et al.* (2014), devido à grande área por onde o contaminante está localizado, tem-se que os flancos são bem extensos quando comparados à zona reativa, correspondendo à ideia de possibilitar a diminuição de sua dimensão pelo método do *funnel-and-gate*.

4.3. RESULTADOS GERAIS

Nesse estudo, foram levantados pesquisas laboratoriais de dezesseis materiais distintos, em que sete foram voltados para retenção de hidrocarbonetos, como benzeno, tolueno, naftaleno e xileno, sete para metais pesados e dois para a retenção de nitrogênio. Por outro lado, também foi possível verificar que em cinco dos oitos relatos estudados das aplicações em escala piloto ou em campo ainda estão, em sua maioria, utilizando metais como material reativo. Provavelmente, isso se deve à grande quantidade de componentes que esse material tem capacidade de reter; como visto nos relatos, ele obteve sucesso em reduzir o cromo hexavalente, compostos orgânicos voláteis e solventes clorados, além de possuir registro de longevidade de 15 anos, como visto em um dos casos. Outro motivo também pode estar voltado a esse material ter sido o primeiro a ser patenteado para tal finalidade em 1972 (SWEENY *et al.*, 1972 *apud* FREIRE *et al.*, 2005); com isso, o interesse de pesquisa desse material tem um período muito maior do que os de outros materiais.

Toda ação antrópica gera impacto e, diante da preocupação dos impactos causados pela remediação, nota-se a importância de se estudar os reais resultados da intervenção, pois ao remediar a pluma, não se pode limitar os parâmetros apenas em relação à retenção do contaminante, pois pode ocorrer a contaminação do meio com os produtos da reação da pluma com o a zona reativa, além impactar de forma significativa o meio, como foi constatado nesse estudo de Gholami *et al.* (2018), em que a liberação de radicais hidroxílicos resultantes da decomposição do naftaleno impactava de forma negativa a população microbiana, ou em Ikuta (2017), em que o material se desintegrava e também houve detecção de cádmio no percolado no meio do experimento, evidenciando uma possível contaminação da argila constituinte da cerâmica queimada.

Com as observações levantadas pelos autores, observa-se que o estudo dos materiais é bastante complexo, pois a quantidade de variáveis envolvidas, como pH, a característica físico-química do material e do contaminante, temperatura, impactos na população microbiana local, formação excessiva de subprodutos, ou formação de destes que sejam nocivos, interrupção ou diminuição do fluxo de água, estabilidade do contaminante ou de seus subprodutos, tempo de residência na barreira, entre outros. Todos esses pontos precisam ser estudados e avaliados para o material reativo poder ser uma alternativa para o projeto de aplicação de uma BRP *in situ*.

Também foi percebido que, com o surgimento de novos materiais com potencial para aplicação, também cresce a demanda para a continuação desses estudos, já que por vezes existem parâmetros que não foram analisados ou reajustes que não foram feitos, porque o período de pesquisa não foi o suficiente. Outra necessidade é avançar quanto às verificações de eficiência desses materiais em escala de campo, pois, como foi visto, mesmo que em laboratório ele tenha um comportamento, quando ele for aplicado *in situ*, pode haver variações que em laboratório não foram previstas, necessitando de um tratamento específico do material ou aplicando outro mais adequado para o contexto ou mesmo combinando materiais. Essas avaliações, como foram comentadas, foram feitas utilizando BRPs em escala piloto e foi mostrado que, mesmo que a ideia do comportamento da remediação parta de um princípio embasado, quando aplicada de forma conjunta em campo, pode acabar com resultados inesperados.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente pesquisa mostrou a flexibilidade que as Barreiras Reativas Permeáveis podem adquirir a enorme possibilidade para desenvolver novos materiais reativos, aumentar suas aplicações e projetá-las de tal forma que atendam vários tipos de tratamentos.

Foi verificado que a BRP ainda é pouco aplicada no Brasil. Elas são consideradas tecnologias experimentais ainda, tanto em relação aos materiais quanto no custo para projetá-las e aplica-las. Mas pode-se dizer que com o crescimento de interesse por essa tecnologia, observado pelo crescente número de estudos voltados para o tema que esse panorama, essa realidade está mudando.

Para isso, são necessários investimentos para continuar ou incentivar novas pesquisas, aplicá-las em escala piloto e/ou em escala de campo para poder se criar mais possibilidades de aprofundamento dessa nova tecnologia, pois se observou que mesmo com o surgimento de novos materiais, não há muitos avanços quanto às suas utilizações em escala de campo. Além dos relatos serem sobre BRPs que já estão instaladas há anos e os documentos serem voltados para o monitoramento e avaliação da longevidade dela, o que de fato precisa ser elaborado, são necessários incentivos para a expansão de sua utilização e também mais desenvolvimento de seus registros de monitoramento em longo prazo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS. **Contaminação e Remediação de Águas Subterrâneas**. Disponível em: <https://www.abas.org/educacao/contaminacao-e-remediacao-de-aguas-subterraneas/>. Acesso em 21 set. 2020.
- AZAMBUJA, R. M. B. **Comportamento mecânico e hidráulico de misturas de solo-cimento-bentonita para a aplicação em barreiras verticais de contenção de contaminantes**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2004.
- BARBOSA, P. R. C. *et al.* **Uso de biocarvão de bagaço de cana de açúcar na remoção de metais pesados de água sob diferentes condições de pH's**. Trabalho apresentado em III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, São Paulo, 2013.
- BECHARA, G. C. **Aplicação de métodos geotécnicos para recuperação de áreas contaminadas**. Trabalho apresentado em 7º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Bonito, 2012.
- BENEDETTI, D. S. *et al.* **Avaliação de métodos para remoção de tolueno utilizando adsorventes alternativos**. Trabalho apresentado em XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas, 2015.
- BLOWES, D. W. *et al.* Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.45, p.123–137, 2000.
- CETESB. **Texto explicativo: relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**, 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2020/02/TEXTO-EXPLICATIVO-2019-12.02.20.pdf>. Acesso em: 20 out. 2020.
- CETESB. **Poluição das águas subterrâneas**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/poluicao-das-aguas-subterraneas/>. Acesso em 23 set. 2020.
- CELINO, J. J. *et al.* Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, MG. 59, n. 3, p. 265-270, jul/set., 2006.
- CORSEUIL, H. X. *et al.* Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997.
- ETI – ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES INC., 2005. PRB Configurations. Disponível em: <http://www.eti.ca/PRBConfig.html>.
- FAISAL, A. A. H. *et al.* Waterworks sludge-filter sand permeable reactive barrier for removal of toxic lead ions from contaminated groundwater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, 2020.
- FRADE, P. R. **Utilização da lama de aciaria em um sistema de barreiras reativas permeáveis para remoção de Cr(VI) de águas subterrâneas [manuscrito]**. 2015.

Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2015.

FREIRE, R. S. *et al.* Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

GALLO, S. A. C. Treatment of fue diesel with a permeable reactive barrier technology. **Dyna rev.fac.nac.minas**, v. 74, n. 153, Medellin, sep/dec, 2007.

GHOLAMI, F. *et al.* Application of encapsulated magnesium peroxide (MgO_2) nanoparticles in permeable reactive barrier (PRB) for naphthalene and toluene bioremediation from groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 633-640, 2019.

GHOLAMI, F. *et al.* Naphtalene remediation form groudwater by calcium peroxide (CaO_2) nanoparticles in permeable reactive barrier (PRB). **Chemosphere**, v. 209, 2018.

GUERIN T. F. *et al.* An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. **Water Research**, v. 36, p.15-24, 2002.

GUSMÃO, A. D. *et al.* Laboratory tests for reactive barrier design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, p. 105-112, 2004.

IKUTA, L. A. **Avaliações laboratorias de materiais alternativos para uso em barreiras reativas permeáveis (BRPs)**. Relatório Técnico de Iniciação Científica. Projeto PIBIC. Centro de Ciência Exatas e de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

JACQUES, R. J. S. *et al.* Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v.37, p.1192-120, 2007.

LEONARD, A. *et al.* Mutagenicity, carcinogenicity, and teratogenicity of industrially used metats, In: **Carcinogenicity, mutagenicity, and teratogenicity of industrial pollutants**. New York, Plenum Press, p. 59-126., 1984.

LINS C. M. M. *et al.* **III-284 – Análise da eficiência da zeólita natural para aplicação em um sistema de barreira reativa permeável para tratamento de lixiviado de aterros sanitários**. Trabalho apresentado em 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife, Pernambuco, 2009.

LOURENÇO, E. S. de O. **Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola, área de concentração Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente) – Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, 2006.

LOURENÇO, E. S. de O. *et al.* Ação dos meios reativos peróxido de hidrogênio e carvão ativado na remediação de solos contaminados por BTEX. **Engenharia Agrícola**, v.30, n.1, p. 130-137, jan/fev, Jaboticabal, São Paulo, 2010.

MANENTI, D. R. *et al.* **Barreira reativa permeável aplicada para a prevenção da contaminação dos solos e águas**. Trabalho apresentado no 1º Congresso

Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, 2008.

MMA. **Áreas Contaminadas**. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas?tmpl=component&print=1>.

Acesso em: 17 out. 2020.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em Solos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. São Paulo, 2004.

MOREIRA, S. A. *et al.* Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Quim. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

MOSMERI, H. *et al.* Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 299-306, set, 2017.

MUMFORD, K. A. *et al.* Hydraulic performance of a permeable reactive barrier at Casey Station, Antarctica. **Chemosphere**, v. 117, p. 223-231, 2017.

OLIVEIRA, E. de. **Hidrogeologia Ambiental: Contaminação de Solo e Águas Subterrâneas**, São Paulo, 2016.

PEREIRA, C. L. M. **Avaliação de turfa em uma barreira reativa permeável para a remediação de meios porosos contaminados com naftaleno e TEX**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2009.

PEREIRA, W. S. *et al.* Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PUJOL, E. *et al.* Tratamento de pluma de organoclorados em águas subterrânea com o uso de ISCR (*In Situ Chemical Reduction*) através de barreiras reativas permeáveis. **SWG Services**, Brasil. 2010. Disponível em: http://sgw.com.br/remediacao_organoclorados_BPR.html. Acesso em: 08 out. 2020.

PULS, R. W. *et al.* The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. **Applied Geochemistry**, v. 14, p. 989-1000, 1999.

QUÍMICA E DERIVADOS. **Remediação de solos: Técnicas alternativas melhoram desempenho**. Meio ambiente (água, ar e solo). 27 jul. 2003. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/remediacao-de-solos-tecnicas-alternativas-melhoram-desempenho/3/>. Acesso em: 18 out. 2020.

SALLES, F. A. F. *et al.* Avaliação da eficiência de barreira reativa instalada em escala piloto para gradação abiótica de solventes organoclorados. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. **Águas Subterrâneas**, v. 19, n. 1, p. 95-108, 2005.

SANTOS, C. P. F. dos. *et al.*, Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 178-182, out/nov/dez., 2002.

SHABALALA, A. N., Assessment of locally available reactive materials for use in permeable reactive barriers (PRBs) in remediating acid mine drainage. **Water AS**, v. 39, n. 2, abr., 2013.

SILVA, J. da. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. Tese (Doutorado em Escola de Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

SILVA, R. A. *et al.* Avaliação da concentração de nitrato em águas subterrâneas de poços das regiões de Assis e Marília, São Paulo. **Vigilância Sanitária em Debate**, Marília, v. 7, n. 2, p. 102-106, 2019. Disponível em: <https://visaemdebate.incqs.fiocruz.br/index.php/visaemdebate/article/view/1290>. Acesso em 28 set. 2020.

SIMON F. G. *et al.* In: G. Prokop (Ed.), **Proceedings 1st IMAGE-TRAIN Cluster Meeting**, Karlsruhe, november 7-9, 2001, p. 145, Vienna, 2002.

SUHOGUSOFF, A. V. *et al.* Atenuação da contaminação de nitrato em aquífero com uso de serragem como material reativo: ensaio de colunas com solos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 4, p. 141-148, out/dez, 2012.

SUHOGUSOFF, A. V. *et al.* Dynamics of nitrate degradation along an alternative latrine improved by a sawdust permeable reactive barrier (PRB) installed in an irregular settlement in the municipality of São Paulo (Brazil). **Ecological Engineering**, v. 138, p. 310-322, 2019.

SULAYMON A. H. *et al.* Cement kiln dust (CKD)-filter sand permeable reactive barrier for the removal of Cu(II) e Zn(II) from simulated acidic groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 160-172, 2015.

SWEENEY, K. H. *et al.*, **US pat. 3,640,821**, 1972.

TAVARES, S. R. de L. Técnicas de remediação. In: TAVARES, S. R. de L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos**. Joinville: Clube de Autores. cap. 2, p. 61-90, 2013.

THIRUVENKATACHARI, R. *et al.* Permeable reactive barrier for groundwater remediation. **Jornal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 145-156, 2008.

VOGAN, J. L. *et al.* Performance of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 68, p. 97-108, 1999.

WILKIN, R. T. *et al.* Fifteen-year assessment of a permeable reactive barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 186-194, jan., 2014.