

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 21/06/2016.



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades

unesp 

Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

MARIA SILVIA DE SOUZA VERHNJAK

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO E REMEDIAÇÃO
DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS**

Bauru
2015



MARIA SILVIA DE SOUZA VERHNJAK

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO E REMEDIAÇÃO
DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Lodi

Bauru
2015



Verhnjak, Maria Silvia de Souza.

Avaliação do processo de contaminação e remediação
de água subterrânea por hidrocarbonetos / Maria Silvia
de Souza Verhnjak, 2015
153 f.

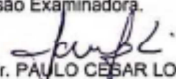
Orientador: Paulo César Lodi

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015


1. Hidrocarbonetos. 2. Postos de gasolina. 3. Con-
taminação. 4. Remediação. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIA SILVIA DE SOUZA VERHNJAK, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de dezembro do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) SALA 01 DE VIDEOCONFERÊNCIAS NA DIRETORIA TÉCNICA DE INFORMÁTICA, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO CESAR LODI do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru, Profa. Dra. ILZA MACHADO KAISER do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru, Profa. Dra. SANDRA REGINA RISSATO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIA SILVIA DE SOUZA VERHNJAK, intitulada "AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO E REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO CESAR LODI


Profa. Dra. ILZA MACHADO KAISER


Profa. Dra. SANDRA REGINA RISSATO

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DE TÍTULO


A COMISSÃO EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA
ALUNA: MARIA SILVIA DE SOUZA VERHNJAK

DE: "AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO E REMEDIAÇÃO DE SOLO
CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS"

PARA:

Avaliação do Processo de Contaminação e Remediação de água Subterrânea por hidrocarbonetos

Bauru, 21 de dezembro de 2015.


Prof. Dr. Paulo Cesar Lodi
Orientador

TEMPO PARA TUDO

Tudo tem seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu: há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou; tempo de matar, e tempo de curar; tempo de derrubar, e tempo de edificar; tempo de chorar, e tempo de rir; tempo de prantear, e tempo de dançar; tempo de espalhar pedras, e tempo de juntar pedras; tempo de abraçar, e tempo de afastar-se de abraçar; tempo de buscar, e tempo de perder; tempo de guardar, e tempo de lançar fora; tempo de rasgar, e tempo de coser; tempo de estar calado, e tempo de falar; tempo de amar, e tempo de odiar; tempo de guerra, e tempo de paz.

ECLESIASTE 3:1-8

DEDICATÓRIA

Para meus pais (*in memoriam*) eternamente.
À minha filha que me dá todas as alegrias.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a *Deus*, por iluminar meu caminho e estar sempre presente em minha vida.

Ao meu orientador, Dr. Paulo Cesar Lodi, pela gratificante proposta da pesquisa, incentivo, e principalmente por ter acreditado em mim.

À UNESP, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar o curso de mestrado

A meus irmãos que estão sempre ao meu lado.

Aos meus amigos e amigas pelas suas palavras de incentivo.

Aos meus professores que me deram conhecimento para chegar onde cheguei.

À SABESP, empresa onde tenho satisfação de trabalhar e me deu inteiro apoio.

Ao meu amigo e colega de mestrado, Paulo Fogaça pela sua valiosa ajuda.

A todos que de forma direta ou indireta puderam contribuir para a realização deste trabalho o meu muito OBRIGADO.

Resumo

A contaminação de áreas causadas por derivados de petróleo como os hidrocarbonetos e os solventes clorados tem sido objeto de diversos estudos na área ambiental. A depender do tempo, do tipo e da quantidade do derramamento de combustíveis, estes podem contaminar o solo e atingir as águas subterrâneas, oferecendo perigo às pessoas, devido à alta toxicidade de alguns de seus componentes orgânicos, como por exemplo, o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, os chamados BTEX. Alguns desses compostos, de difícil degradação, exigem complexos sistemas de remediação que, na maioria das vezes, demandam tempo e altos investimentos para sanear a área contaminada a níveis de exigência da legislação. As tecnologias utilizadas para remediação de áreas contaminadas baseiam-se nas propriedades químicas de substâncias e/ou processos físicos utilizados para remoção de determinados contaminantes no solo e/ou dissolvidos na água subterrânea. Estes processos são utilizados para avaliar os movimentos das plumas, descontaminar o solo e tratar águas subterrâneas. Neste contexto, este trabalho avaliou a eficiência das técnicas de remediação aplicadas em dois postos de combustíveis, nas cidades de Taguaí e Itaporanga-SP, denominados aqui, Caso 1 e Caso 2, respectivamente. Nos dois casos a área foi contaminada com óleo diesel, causado por vazamento de tanque de armazenamento no solo, atingindo a água subterrânea. No Caso 1, houve a remoção completa do contaminante na fase livre efetuada por meio do Sistema de Bombeamento (*Pump and Treat*), onde foram recuperados 573 litros de óleo diesel, com o sistema operando por 680 dias. Para o contaminante residual, o sistema de remediação aplicado foi Extração Multifásica – MPE (*Multi-Phase Extraction*) que operou por 1565 dias recuperando apenas 10 litros de óleo diesel. Com base nas últimas vistorias dos poços de monitoramento e nas análises químicas das amostras de água subterrânea, pode-se verificar que o sistema de bombeamento e tratamento remediou a contaminação em fase livre, mas as águas subterrâneas ainda apresentaram contaminantes (benzeno e xileno) em fase dissolvida. No Caso 2, foram utilizados os sistemas de bombeamento para a remoção da fase livre e *Air Sparging* associado a biorremediação e POA (processos oxidativos avançados) para a fase residual. O sistema de bombeamento operou por 1228 dias recuperando 2220 litros do produto. Neste último, o sistema de bombeamento combinado ao sistema de Biorremediação e *Air Sparging e POA* apresentou melhor eficiência para as reduções contaminantes com hidrocarbonetos em menor tempo, porém apresentando ainda um residual do contaminante benzeno.

Palavras-chave: hidrocarbonetos, postos de gasolina, contaminação, remediação, águas subterrâneas.

Abstract

The contamination of areas by oil derivatives, such as hydrocarbons and chlorinated solvents has been the subject of many studies in the environmental field due to the high toxicity of some of its components. Depending on the time, the type and amount of fuel leakage, they can contaminate soil and groundwater representing danger to the population due to the high toxicity of some of its organic components, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, called BTEX. Some of these compounds are difficult to degrade, and require complex remediation systems, in most cases, require high investments and time to clean up the contaminated area following the levels required by the legislation. The technologies used for the recovery or remediation of contaminated soils are based on chemical properties of substances and / or physical processes used to remove certain contaminants in soil and / or dissolved in groundwater. These processes are used to assess the movements of the plumes, to decontaminate soil and groundwater treating. In this sense, this study evaluated the efficiency of remediation techniques applied in two gas stations in the cities of Taguaí and Itaporanga-SP, here denominated Case 1 and Case 2, respectively. In both cases, the area was contaminated by diesel resulting of a tank's leakage in soil that reached the groundwater. In Case 1, the contaminant was completely removed in free phase by the pumping system (Pump and Treat). After 680 days of system operation, 573 liters of diesel fuel were recovered. For residual contaminant, the applied remediation system was Multiphase Extraction - MPE (Multi-Phase Extraction) which operated for 1458 days recovering only 10 liters of diesel oil. Based on past examination by the monitoring wells and the chemical analysis of groundwater samples, it can be seen that the pumping and treatment system remedied the contamination in free phase, but still showed groundwater contaminants (benzene and xylene) at dissolved phase. In Case 2, pumping systems were used to remove the free phase while Air Sparging associated to bioremediation and AOP (advanced oxidative processes) to the residual phase. The pumping system operated for 1228 days recovering 2220 liters of products. Here, the combined system presented higher efficiency regarding the reductions of contaminations by hydrocarbons in a lower time, however, yet showing a residual benzene contamination.

Keywords: hydrocarbons, gas stations, contamination, remediation, groundwater.

Sumário

RESUMO	8
ABSTRACT	9
SUMÁRIO	10
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE GRÁFICOS	14
LISTA DE TABELAS	15
1 INTRODUÇÃO	20
2 JUSTIFICATIVA	22
3 OBJETIVOS	23
3.1 OBJETIVO GERAL	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
4.1 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS	24
4.1.1 <i>Petróleo</i>	29
4.1.2 <i>Gasolina e o etanol</i>	30
4.1.3 <i>Óleo Diesel</i>	32
4.1.4 <i>Óleos Lubrificantes</i>	33
4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AQUÍFEROS	34
4.3 MECANISMO DE TRANSPORTE DOS CONTAMINANTES EM MEIO SUBTERRÂNEO	35
4.4 PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO	42
4.5 NORMAS E LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS	47
4.6 REABILITAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS	51
4.6.1 <i>Investigação Detalhada</i>	51
4.6.2 <i>Avaliação de Risco</i>	51
4.6.3 <i>Investigação Confirmatória</i>	52
4.6.4 <i>Remediação de Áreas Contaminadas</i>	53
4.6.5 <i>Monitoramento</i>	60
4.7 SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO	61
4.7.1 <i>Bombeamento e Tratamento - Pump And Treat (PT)</i>	61
4.7.2 <i>Extração de Vapores do Solo – Soil Vapor Extraction (SVE)</i>	65
4.7.3 <i>Extração Multifásica - Multi-Phase Extraction (MPE)</i>	68

4.7.4	<i>Air Striping (AS)</i>	71
4.7.5	<i>Processo Oxidativo Avançado (POA)</i>	73
4.7.6	<i>Biorremediação</i>	75
5	MATERIAIS E MÉTODOS	77
5.1.1	<i>Localização das Áreas de Estudo</i>	79
5.1.2	<i>Características Geológicas e Hidrogeológica das Áreas</i>	80
5.1.3	<i>Histórico das Áreas</i>	82
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.2.1	<i>Caso 01</i>	92
	<i>Qualidade do Solo e Água Subterrânea</i>	92
	<i>Remediação da área</i>	93
	<i>Comportamento dos Compostos Orgânicos Voláteis</i>	97
	<i>Comportamento da Fase Livre</i>	97
	<i>Comportamento da fase dissolvida nos poços de monitoramento</i>	99
	<i>Comportamento do Lençol Freático e Pluviometria</i>	104
	<i>Produto Recuperado</i>	108
5.2.2	<i>Caso 2</i>	111
	<i>Qualidade do Solo e da Água Subterrânea</i>	111
	<i>Remediação da Área</i>	113
	<i>Comportamento da Fase Livre</i>	117
	<i>Comportamento da Fase Dissolvida</i>	121
	<i>Comportamento do Lençol Freático e Pluviometria</i>	126
	<i>Produto Recuperado</i>	133
5.3	COMPARAÇÕES	136
5.4	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	138
5.4.1	<i>Recomendações</i>	139
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
7	ANEXOS	148
	ANEXO I- VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO	149

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação dos líquidos contaminantes	25
Figura 2 - Contaminação de aquíferos por posto de combustível	26
Figura 3 - Distribuição por atividade (Dez/2014)	27
Figura 4 - Grupos contaminantes encontrados no Estado de São Paulo	28
Figura 5 - Registro gráfico de uma análise por um método cromatográfico	29
Figura 6 - Representação esquemática do nível de pressão dos aquíferos	35
Figura 7 - Particionamento do NAPL.....	36
Figura 8 - Diferentes fases presentes nas zonas insaturadas e saturadas.....	39
Figura 9 - Mecanismo de migração dos contaminantes	40
Figura 10 - Esquema representando a contaminação do solo e de aquíferos causada por	43
Figura 11 - Variação da fase livre em função do nível d'água.....	45
Figura 12 - Variação da pluma de contaminação	46
Figura 13 - Sistema de Remediação por bombeamento e tratamento	62
Figura 14 - Desenho esquemático de um sistema duplo de bombeamento de LNAPL	63
Figura 15 - Desenho esquemático do Sistema Combinado SVE/ <i>Air Sparging</i>	65
Figura 16 - Seção esquemática de um sistema MPE.....	69
Figura 17 - Esquema do processo de recuperação de água subterrânea.....	72
Figura 18 - Exemplo de atenuação natural de uma pluma de hidrocarboneto de petróleo.....	76
Figura 19 - Localização dos Municípios	79
Figura 20 - Localização do Aquífero Tubarão	80
Figura 21 - Mapa do Grupo Tubarão no estado de São Paulo e áreas alvo deste projeto	81
Figura 22 - Posto de Revenda de Combustível - Layout antes e depois da reforma.....	83
Figura 23 - Ocupação no entorno do posto.....	85
Figura 24 - Resumo do histórico do processo de remediação	89
Figura 25 - Resumo do histórico da contaminação do auto posto.....	91
Figura 26 - Instalação do Posto, Localização do Sistema de Remediação, Poços de Monitoramento e Poços de Extração	96
Figura 27 - Medição do nível d'água dos poços de monitoramento	106
Figura 28 – Modelo Conceitual do sistema de remediação.....	114
Figura 29 - Delimitação da pluma de contaminação	115

Figura 30 - Comparação das plumas de contaminação	121
Figura 31 - Pluma de contaminação maio de 2010	
Figura 32 - Pluma de contaminação junho 2011	132
Figura 33 - Pluma de contaminação - Janeiro 2012	
Figura 34 - Pluma de contaminação março de 2012	132
Figura 35 - Pluma de contaminação junho 2012	133

Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Evolução da venda de combustível derivado de petróleo-2005-2014	33
Gráfico 2 - Constatação técnica de remediação implantada (Dez.2013).....	59
Gráfico 3 - Comportamento Fase Livre (2005 a 2015)	98
Gráfico 4 - Período de Recuperação de produto – BOMBEAMENTO X MPE.....	98
Gráfico 5 - Evolução Contaminação BTEX, Naftaleno - PM1	101
Gráfico 6 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno – PM2.....	101
Gráfico 7 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno – PM22.....	102
Gráfico 8 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno - PM23	103
Gráfico 9 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno – PM4.....	103
Gráfico 10 - Variação do Nível de Água (m)	107
Gráfico 11 - Precipitação (mm) - Itaí	108
Gráfico 12 - Produto Recuperado x Sistema de Remediação.....	110
Gráfico 13 - Comportamento da Fase Livre nos Poços de Monitoramento	119
Gráfico 14 - Evolução da concentração BTEX em PT1.....	122
Gráfico 15 - Evolução da concentração de BTEX em PT12.....	123
Gráfico 16 - Evolução da Concentração de BTEX PT11	124
Gráfico 17 - Comportamento da Fase Dissolvida de BTEX, Naftaleno e Fenantreno (PT16) ...	124
Gráfico 18 - Precipitação (mm) Itararé.....	129
Gráfico 19 - Comportamento Fase Livre.....	130
Gráfico 20 - Produto Recuperado em Litros	135

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Solubilidade e coeficiente de partição octanol-água de alguns componentes.....	30
Tabela 2 - Distribuição de volumes nas fases dos contaminantes	42
Tabela 3 - Normas de Segurança para Postos Revendedores de Combustíveis - PRC	48
Tabela 4 - Portarias do INMETRO - Postos de Revenda	49
Tabela 5 - Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos no solo	55
Tabela 6 - Comparações entre sistemas de remediação	57
Tabela 7 - Técnicas de Remediação de Solos Contaminados	58
Tabela 8 - Vantagens e Desvantagens da Tecnologia <i>Pump and Treat</i>	64
Tabela 9 - Aplicabilidade da Tecnologia MPE	70
Tabela 10 - Sumário de Vantagens e Desvantagens da Tecnologia	71
Tabela 11 - Vantagens e Desvantagens do sistema	73
Tabela 12 - Potencial Redox de alguns oxidantes	74
Tabela 13 - Metas de Remediação no HS e IVAVA comercial.....	87
Tabela 14 - Resumo das fases detectadas na Investigação Detalhada.....	90
Tabela 15 - Fase Livre	92
Tabela 16 - Análise dos Parâmetros BTEX e PAH –Água	92
Tabela 17 - Campanhas de Amostragem de Água Subterrânea	94
Tabela 18 – Compostos Orgânicos Voláteis.....	97
Tabela 19 - Redução das concentrações de poluentes na água subterrânea (Benzeno)	100
Tabela 20 - Redução das concentrações de poluentes na água subterrânea (Naftaleno).....	102
Tabela 21 - Monitoramento dos Parâmetros Físico- Químicos - Água (dez/2012).....	105
Tabela 22 - Dados de níveis de água e presença de fase livre nas campanhas de monitoramento	107
Tabela 23 - Resumo dos dados de dias de operação e volume de produto recuperado na Remediação	109
Tabela 24 - Quantidade de fase livre identificada nos poços de monitoramento	111
Tabela 25 - Análise dos Parâmetros BTEX e PAH –Água (04/2010).....	112
Tabela 26 - Análises dos Parâmetros BTEX e PAH – SOLO	113
Tabela 27 - Aplicações de Peróxido de Hidrogênio	116
Tabela 28 - Aplicações de Produto Bioestimulante	116

Tabela 29 - Resultados dos testes de vazão dos poços bombeados.....	117
Tabela 30 - Quantidade de fase livre identificada nos poços de monitoramento.....	118
Tabela 31 - Resumo da Eficiência (ϵ)	125
Tabela 32 - Resultados analíticos em água.....	126
Tabela 33 - Média dos parâmetros físico- químicos na Estação de Tratamento (junho/2013) ...	127
Tabela 34 - Recuperação de óleo diesel	134
Tabela 35 - Quadro comparativo de Sistemas de Remediação	137

Lista de Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Áreas Contaminadas
ACBR	Ações Corretivas Baseadas em Risco
AI	Área Contaminada sob Intervenção
AIIPA	Auto de Infração Imposição de Penalidade de Advertência
AMR	Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação
ANA	Agência Nacional de Águas
AR	Área Reabilitada para Uso Declarado
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CMA	Concentração Máxima Aceitável
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
DD	Decisão de Diretoria
DNAPL	<i>Dense, Non-Aqueous Phase Liquids</i> - Compostos Mais Densos que a Água
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> - Agência de Proteção Ambiental Americana
HS	Hot Spot
HPA	Hidrocarbonetos Poli Aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
IA	Ingestão de Água com base na Portaria 518/2005. Min. Saúde
IVAAA	Inalação de Vapores em Ambientes Abertos a Partir da Água Subterrânea

IVAFA	Inalação de Vapores em Ambientes Fechados a Partir da Água Subterrânea
LI	Licença de Instalação
LNAPL	<i>Light Non-Aqueous Phase Liquid</i> – Compostos Menos Densos que a Água
LO	Licença de Operação
LP	Licença Prévia
MR	Medida de Remediação
MCE	Medida de Controle de Engenharia
MCI	Medida de Controle Institucional
MPE	<i>Multi-Phase Extraction</i>
NABR	Níveis Aceitáveis Baseados no Risco
NAPL	<i>Non-Aqueous Phase Liquid</i>
NA	Não Aplicável
ND	Não Detectado
PAH's	Hidrocarbonetos Poli Aromáticos
PLA	Padrões Legais Aplicáveis
PM	Poço de Monitoramento
POA	Processos Oxidativos Avançados
POE	Ponto de Exposição PC - Ponto de Conformidade
SAAC	Sistema de Armazenamento Aéreo de Combustível
SASC	Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis
SAO	Separador de Água e Óleo
SMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente
SQI	Substância Química de Interesse
SVE	<i>Soil Venting Extractium</i> = Poço De Extração de Vapores

SVOC	Compostos Orgânicos Semivoláteis
TDS	Sólidos Totais Dissolvidos
VI	Valor de Intervenção
VOC	<i>Volatile Organic Compound</i> = Compostos Orgânicos Voláteis
VO	Valores Orientadores
VP	Valores de Prevenção
VRQ	Valores de Referência de Qualidade
ZRU	Zona de Restrição de Uso
ϵ	Eficiência da remediação
C_f	Concentração final do contaminante;
C_o	Concentração inicial de contaminante

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos por hidrocarbonetos devido a vazamentos que ocorrem em postos revendedores de combustíveis tem despontado como um dos principais problemas ambientais das últimas décadas. Esses postos de revenda têm se mostrado fontes de contaminação com alto potencial de poluição no solo, água e ar. As contaminações ocorrem por derramamentos de tanques de armazenamento de combustíveis, que muitas vezes apresentam mais de quinze anos de operação. De acordo com a CETESB (2014), selecionando por tipo de atividade, 74% das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, estão relacionadas a postos revendedores de combustíveis.

Para tentar solucionar o problema, ou pelo menos minimizar os impactos, existem diversas técnicas de remediação que são utilizadas para a recuperação destas áreas contaminadas. A escolha da técnica a ser utilizada e sua eficiência depende de estudos e levantamentos de dados do local contaminado para determinar-se o tipo e concentração dos contaminantes, a extensão da contaminação e a avaliação da técnica mais adequada ao local contaminado. No entanto, uma técnica mal escolhida pode comprometer sua eficiência, e muitas vezes, devido a altos custos tornam-se inviáveis. De acordo com a literatura algumas técnicas como: barreiras de contenção, bioventilação, bioextração de gases, *pump and treat*, entre outras, são eficientes na redução da quantidade de contaminantes nas áreas atingidas e podem ser altamente eficientes se aliadas à técnica de biorremediação. Atualmente novas tecnologias estão sendo aplicadas na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, mas todas elas ainda em fase experimental, como exemplos, a injeção de água quente ou vapor, cossolventes (etanol), surfactantes, agentes alcalinos e polímeros. De acordo com Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), as tecnologias primárias (por exemplo, drenos e poços de bombeamento) removem menos que 50% do volume total de compostos menos densos que a água (LNAPL), porém esses sistemas aliados a outras tecnologias podem alcançar maior eficiência.

Dentre as diversas tecnologias para remediação na água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos, a *Air Sparging* (AS) e a *Soil Vapor Extraction* (SVE) vêm se destacando no Brasil, principalmente no estado de São Paulo, por serem alternativas consideradas econômicas, com eficiência satisfatória para remediação de compostos orgânicos voláteis ou biodegradáveis presentes na zona saturada e não saturada e custo relativamente baixo dependendo das condições físicas e químicas do meio (SOARES, 2012).

Dentro desse contexto, este trabalho apresenta um comparativo do processo de contaminação e avaliação de duas técnicas de remediação utilizadas em postos de revenda de combustíveis na região de Avaré -SP. Em ambos os casos, a contaminação ocorreu por derramamento de combustíveis em zona não saturada, que acabaram atingindo a água subterrânea. Nos processos de remediação, no primeiro caso, o sistema utilizado foi bombeamento combinado com MPE e no segundo caso o sistema de bombeamento foi combinado ao sistema de *Air Sparging*, Biorremediação e POA (Processo Oxidativo Avançado). Neste último, os resultados demonstraram alta eficiência para na redução de contaminantes de hidrocarbonetos.

5.4 Conclusões e Recomendações

Após análises dos resultados deste trabalho, foi possível concluir que:

Caso 1:

- a. Com base nas últimas vistorias dos poços de monitoramento e nas análises químicas das amostras de água subterrânea, pode-se verificar que o sistema de bombeamento e tratamento remediou a contaminação em fase livre, mas na água subterrânea ainda apresentaram contaminantes (benzeno e xileno) em fase dissolvida com concentrações acima dos valores de intervenção da CETESB (2005);
- b. Na remediação por bombeamento para remoção do contaminante na fase livre, foram recuperados 573 litros de óleo diesel em 680 dias;
- c. O sistema de remediação MPE influenciou na redução de concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs) da fase dissolvida no aquífero freático;
- d. O sistema de remediação MPE influenciou na redução de concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs), presentes na fase adsorvida no solo;
- e. Os valores de nível d'água apresentaram correlação com a pluviometria da área. Observou-se um rebaixamento freático local;
- f. A concentração de Benzeno, nos poços PM-01(10,61 µg/ l), PM-02 (40,14 µg/ l) e PM-04 (360,4 µg/ l) e Xilenos no poço PM-04(400,6 µg/ l) ficaram acima dos valores de intervenção da CETESB (2005). Em função desses valores há restrição do uso da água subterrânea do aquífero livre identificado na área de estudo;
- g. O sistema de remediação implantado no posto em questão operou por 2245 dias (aproximadamente 6,0 anos) e não obteve êxito na recuperação total da água subterrânea o que corrobora com os dados estatísticos de que a recuperação total de uma área leva, em torno de 10 anos, para ser recuperada totalmente.
- h. A área foi classificada como AR- Área Reabilitada para Uso Declarado.

Caso 2:

- a. Com relação a Fase Livre, podemos concluir que houve remoção de 100% da quantidade de fase livre detectada inicialmente, no estudo de Investigação Detalhada, em cada poço de monitoramento, comprovando assim a eficiência do processo de remediação implantado área do auto posto;

- b. Pode-se verificar que houve correlação positiva em relação aos valores pluviométricos e disponibilidade de água no solo. Isso porque nos meses em que houve aumento de precipitação e disponibilidade de água no solo, os níveis de água da maioria dos poços diminuíram;
- c. O volume de efluente tratado desde a instalação do sistema de remediação foi de 662 m³ e o produto recuperado foi de 2200 litros.
- d. Analisando as mudanças de comportamento da pluma de contaminação com a variação da precipitação, observamos que ocorrem as transferências de fases.
- e. A meta da remediação foi alcançada visto que todos os resultados obtidos para a coleta de junho de 2013 não apresentaram concentrações acima dos valores CMA's. Porém o processo de Monitoramento de Encerramento da área só poderá ser iniciado após a comprovação da ausência de hidrocarbonetos em fase dissolvida, conforme Decisão de Diretoria n° 263-2009-P (CETESB, 2009).
- f. A associação das técnicas de remediação proporcionou redução significativa nas concentrações de BTEX totais.
- g. A utilização do peróxido de hidrogênio demonstrou ótima eficiência na aplicação da remediação de solos arenosos contaminados com diesel.
- h. Por fim, a associação das técnicas de remediação proporcionou redução significativa nas concentrações dos contaminantes. Principalmente a biorremediação e o processo POA.
- i. Não foi possível concluir até o presente momento, a eficácia do sistema de remediação, pela falta de dados das campanhas de monitoramento para encerramento. Nos dois casos pode-se verificar que o sistema *pump and treat* foi eficiente como tecnologia para a redução do tamanho da pluma nas áreas contaminadas e pode ser utilizada com outros sistemas para a maior remoção de massa.

5.4.1 Recomendações

Pode-se verificar nos dois estudos que o processo de remediação depende de várias tecnologias e seus custos são elevados, portanto as empresas deveriam investir em métodos de prevenção, sendo mais eficiente e de menor custo.

Deve-se evitar a ocorrência de vazamentos de combustíveis durante as atividades de abastecimento dos tanques de armazenamento de combustíveis e abastecimento de veícu-

los, uma vez que a reincidência do vazamento no local da remediação pode prorrogar a mesma, como ocorrido no processo de remediação do caso 2.

Pela falta de estudos sobre levantamento de custo das técnicas aplicadas, segue a sugestão para futuros trabalhos na região.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEA. Disponível em <<http://www.abas.org/educacao.php>> acesso 29 de julho de 2015.

ABDANUR, A.; NOLASCO, M. A. **Remediação do água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos em uma refinaria de óleo.** Rev. Acad. abr/mai de 2005.Vol.3. pp.47-53. 2005.

ABDANUR, A. **Remediação de Solo e Águas Subterrânea Contaminadas por Hidrocarbonetos.** Dissertação (Mestrado). 2005. - Duque de Caxias. 2005.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR- 15515-** Passivo Ambiental em Solo e Água Subterrânea. - 2008.

_____. **NBR-13786:** Postos de Serviço- Seleção dos equipamentos para sistemas para instalação subterrânea de combustível. 2005.

_____. **NBR-13895** - Construção de poços de monitoramento e amostragem. 1997.

_____. **NBR-13756** - Posto de Serviço- Seleção dos equipamentos para sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis. 2005.

ANDRADE, J. A., et al. **Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo e Seus Derivados.** 2010 ,São Paulo : Eclética Química, 3 : Vol. 35. - pp. 17-43.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. **Boletim de Abastecimento de Fevereiro de 2015.** Disponível em: <[http://www'.anp.gov.br/postos/consulta.asp](http://www.anp.gov.br/postos/consulta.asp)>. Acesso em: 06 de janeiro.de 2016.

BEKINS, B. A., et.al. **Natural Attenuation Strategy for Groundwater Cleanup Focuses on Demonstrating Cause and Effect.** 2001.pp 53,57-58.Disponível em<<http://toxics.usgs.gov/pubs/eos-v82-n5-2001-natural/>>.Acessado em 06 de junho de 2015.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnica Ambiental.** São Paulo, Oficina de Textos, 2008. 248p

BRAGA, B. *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental:** O desafio do desenvolvimento sustentável. 2ª Ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2005.318p.

BRASIL. **Portaria nº 75 de 05 de março de 2015.** Fixa o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina. D.O.U, 06/03/2015. Vol. Seção 1. Brasília.

CBC AMBIENTAL. **Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia nº 07.** Itapora -SP. 50 p. 2013.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de gerenciamento de águas contaminadas. 2 ed. 389 p.** Projeto de Cooperação Técnica Brasil – Alemanha. São Paulo - SP. 2001.

_____. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** São Paulo- SP. 2001. 247 p.

_____. **Manual de gerenciamento de águas contaminadas do estado de São Paulo. Investigação Detalhada.** São Paulo - SP. 2004. 2 p.

_____. **Decisão de diretoria nº195-2005-E, 23 de novembro de 2005.** Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo- 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo- SP. 2005. 4 p.

_____. **Texto Explicativo Relação de áreas contaminadas e reabilitadas do estado de São Paulo.** Diretoria de controle e licenciamento ambiental. São Paulo – SP. 2014. 14p.

_____. **Introdução ao Controle de Poluição Ambiental.** São Paulo – SP. 1992.

CONAMA-CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº273, de 29 de novembro de 2000.** Estabelece diretrizes para licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=271>> Acesso em: 14 de janeiro de 2015.

CONSEX ENGENHARIA. **Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia 2015.** Taguaí – SP. 2015

CORSEUIL, H.X. **Enhanced Degradation of Mono-aromatics Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors.** PhD dissertation, Ann Arbor, MI, EUA, 1992.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D.M. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental.1997.Vol. 2. - pp.50-54.

DAEE . DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA; INSTITUTO GEOLÓGICO. IG; INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. IPT; SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, CPRM. **Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo.** São Paulo: 2005. Disponível em< http://www.dace.sp.gov.br/acervoepesquisa/mapasub/MAPA_AS.pdf> Acesso em:16 de janeiro de 2015.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil vapor extraction. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites.** Washington.DC. 1994.

_____. **Methods for monitoring pump-and-treat performance.** EPA/600/R-94/123 Washington – DC. 1994.

_____. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites.** Washington – DC. 1996.

FEITOSA, F.A C. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações.** 3º Edição Revisada e Ampliada. Rio de Janeiro, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2008 - p. 812.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology.** Prentice Hall, 1088 - p. 588.

FIESP. FEDERAÇÃO DAS INDUSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Áreas contaminadas informações básicas.** 2015. 44p. Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/cartilha-areas-contaminadas-2014/>. Acesso em: 15 de dezembro de 2015.

FOGAÇA, P. H. C; **Contaminação do lençol freático por hidrocarbonetos na região de Avaré .** SP. 2014. 174 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. UNESP-Bauru. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental.2014.

FORTE, E. J. et al . **Contaminação de Aquífero por Hidrocarbonetos: Estudo de Caso na Vila Tupi, Porto Velho- Rondônia.** 2007. Vol. 30. pp. 1539-1544. Química Nova. Porto Velho.

FREIRE, P. A.C, et al . **Bombeamento e tratamento da fase livre em Aquífero Litorâneo.** 2014. Vol.19. Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro.

FREIRE, P. A. C. **Bombeamento e tratamento de plumas de hidrocarbonetos em diferentes aquíferos contaminados por postos de combustíveis.**2011. 121 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. 2011. Disponível em <<http://hdl.handle.net/11449/98300>>.

LOURENÇO, E.S. **O Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX.** 2006.118 p. Dissertação.(Mestrado).UNIOESTE. Cascavel. 2006.

LYMAN, W. J. et al. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments.**1992. pp. 369. Washington. D.C.

MACHADO, F. H. **Postos de combustíveis: Quantificação e qualificação da atividade no Município de Goiânia.** 2007. 18f. Monografia Engenharia Ambiental. Universidade Católica de Goiás, Goiás. 2007

MACHADO, J.M.H. et al. **Alternativas e processos de vigilância em saúde do trabalhador relacionados à exposição ao benzeno no Brasil**. 2003.nº4. Vol.8 . pp 913-921 .Ciência & Saúde Coletiva. São Paulo.

MAGALHÃES, E. O. **Uma Análise dos Procedimentos Técnicos sob a Ótica da Legislação Ambiental e a Gestão da qualidade nos Postos Revendedores de Combustíveis em Porto Velho – RO**. 121 f. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Rondônia. Porto Velho. RO.2009

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 162 p. Tese (Doutorado.) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, São Paulo.2006

MARQUES, E.J.N. et al. **Remediação ex-situ de solos contaminados com Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) oriundos de óleos combustíveis**. Campinas : 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - UNICAMP, 2009. Disponível em <http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1930-1.pdf>.

Acesso em: 12 de novembro de 2014.

MILLER, A. D. **Remediação de fase livre de gasolina por bombeamento duplo: Estudo de Caso**.2001. 144 p. Dissertação de Mestrado -Universidade de São Paulo- Instituto de Geociências. São Paulo.

NADIM, F.et al. **Detection and Remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview**. J.of Petrol. Sci, and Eng. V26. p.169-178. 1999

NASCIMENTO, L. P. **Remedição de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com micromulsões**. 2011.104 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte . Natal.

NETO, F.A.O. et al. **Considerações sobre tecnologias para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas e suas aplicações em pólos industriais na região metropolitana de Salvador e na antiga fábrica da COBRAC em Santo Amaro BA**.2000. Monografia. Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria.Disponvel:<http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_oliveira_netto_e_santos_e_gomes.pdf. Acesso em: 04/09/2015.

NETTO, A. D. **Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and their nitrated derivatives (NHPAS): a review of methodology**. Química Nova, v. 23. São Paulo- SP. 2000. 765-773 p.

- OLIVEIRA, E. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo.** 1992. 112 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1992.
- PEDE, M.A.Z. **Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: Um estudo de caso.** 2009. 126 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 2009
- PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos .** São Paulo : Oficina de Textos, 2006. 356 p. 3ªEd.
- RAMOS, S. M. **Análise comparativa da influência do etanol em diferentes processos de remediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina.** 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2010.
- ROCHA, L. C. **Estudo do comportamento da pluma de benzeno em fase dissolvida na água subterrânea sob a influência do sistema de remediação integrado: injeção de ar e extração de vapores do solo, no município de Cubatão - SP.** Dissertação (Mestrado).- Rio Claro : Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2012.
- SÁNCHEZ, L.E. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental.** 1998. 178 p. Tese (Livre-Docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1998.
- SCHMIDT, C.A.B. **Remediação in situ de solos e água subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs).** Coletânea em Saneamento Ambiental. Série Temática Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental - Rio de Janeiro: COAMB/FEN/UERJ. Vol. 1. p. 62., 2010.
- SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, 968 p.
- SILVA, J.A.F. **Sistematização e avaliação de técnicas de investigação aplicadas à caracterização e diagnóstico de área contaminada por hidrocarbonetos de petróleo.** 2002 138 p. Dissertação (Mestrado). Rio Claro : 2002
- SILVA, P. R. **Avaliação de processos de caracterização e remediação de passivos ambientais de contaminação por hidrocarbonetos.** 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual paulista. Faculdade de Engenharia Ilha Solteira. Ilha Solteira, 2009.

SILVA, P.T. S. **Estudos dos processos oxidativos avançados para tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 2007. 199f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco . Recife. 2007.

SOARES, R. L. C. **Estudo do comportamento da pluma de benzeno em fase dissolvida na água subterrânea sob a influência do sistema de remediação integrado: injeção de ar e extração de vapores do solo, no município de Cubatão - SP.** 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 2012.

SOUZA, C.D R. et al. **Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas.** ACTA AMAZONICA, 2009. - Vol. 39(2) : pp. 383-388.

SOUZA, R.B.G. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonatos do solo e da água da região de Avaré.** 2015, 130 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. UNESP-Bauru. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (Em andamento).

SUGIMOTO, L. **Sensores Detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas.** Jornal da Unicamp, ed.274, 24 de novembro de 2004 a 5 de dezembro, 2004. Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamphoje/ju/novembro2004/htm>. Acesso em nov 2014.

TAVARES, S.R. L. **Remediação de Solo e Águas Contaminadas por Metais Pesados - Conceitos Básico & Fundamentos.** p. 147. Rio de Janeiro, 2013.

TÁVORA, B. E. **Estudo da contaminação do Lençol Freático por Hidrocarbonetos Utilizando Modelagem Computacional.** 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Distrito Federal. 2010.

TEIXEIRA, C.P. et al. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos.** Vol. 3. Caderno Temático / prod. Ambiental-LQA Laboratório de Química. Campinas : Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 2004.

TIBURTIUS, E.R. L.S. et al. **Contaminação de Águas por BTXS e Processos Utilizados na Remediação de Sítios.** 2004. nº 3. Vol.27. - pp. 441-446. Química Nova. 2004

TIBURTIUS, E.R. L.S [et al.] **Degradação de BTEXs via processos oxidativos avançados.** - 1. Vol. 28. pp. 61-64. Química Nova. Curitiba. 2005.

THOMÉ, A.; KNOP A. **Movimento do contaminantes no solo.** Prod. Agricultura II Simpósio nacional sobre o uso da água, - Universidade de Passo Fundo, 2007. - 08 de 2015.

<<http://www.upf.br/cbhpf/index.php/conteudo/artigos/category/20-ii-simposio-nac-sobre-o-uso-da-agua-na-agricultura> > Acesso em agosto de 2015.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Low-flow (minimal drawdown) groundwater sampling procedures**. Washington. United States Environmental Protection Agency. EPA, 1996.

_____. **Multi-phase extraction: state of the practice**. EPA/542/R-99/004 Washington. United States Environmental Protection Agency. EPA, 1999.

VIDAL, A. C. **Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo**. 2002. p. 110. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 2002.