



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



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.

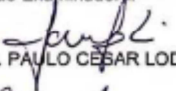
Orientador: Paulo César Lodi

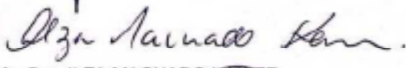
Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015

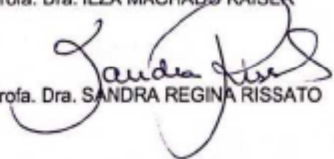
1. Hidrocarbonetos. 2. Postos de gasolina. 3. Con-
taminação. 4. Remediação. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

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 de 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 1- 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) - Itai	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 IVAFA 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 Extractum</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.

2 JUSTIFICATIVA

Como visto anteriormente, a depender da escolha do sistema de remediação a ser utilizado em uma determinada área contaminada, o sistema aplicado pode se tornar inviável. Por demandar tempo, os custos se elevam e ao final pode-se não conseguir recuperar a área de acordo com os critérios exigidos pela legislação vigente.

Neste estudo, avaliou-se a eficiência das tecnologias escolhidas para a remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos onde houve a contaminação do solo e água subterrânea, devido às atividades de postos de combustíveis, nas cidades de Taguaí e Itaporanga, denominados aqui como Caso 1 e Caso 2 respectivamente.

Esses locais foram escolhidos tendo-se em vista que já existe um acompanhamento do processo de contaminação do solo e água por hidrocarbonetos bem como dos processos de remediação utilizados.

Os resultados obtidos permitiram conhecer o processo de contaminação/remediação em solos arenosos, e também, utilizados para a comparação com outros estudos efetuados na região de Avaré - SP.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar as tecnologias de remediação aplicadas em áreas contaminadas por hidrocarbonetos devido a vazamentos em instalações de postos revenda de combustíveis, nos municípios de Taguaí e Itaporanga-SP.

3.2 Objetivos Específicos

- Apresentar as tecnologias de remediação vinculadas aos princípios dos sistemas MPE, *Air Sparging* e Biorremediação e POA;
- Avaliar a aplicação da tecnologia em relação as metas de remoção de fase livre e recuperação da qualidade da água subterrânea e;
- Comparar os resultados analíticos com os métodos de remediação aplicados em outros estudos na mesma região.

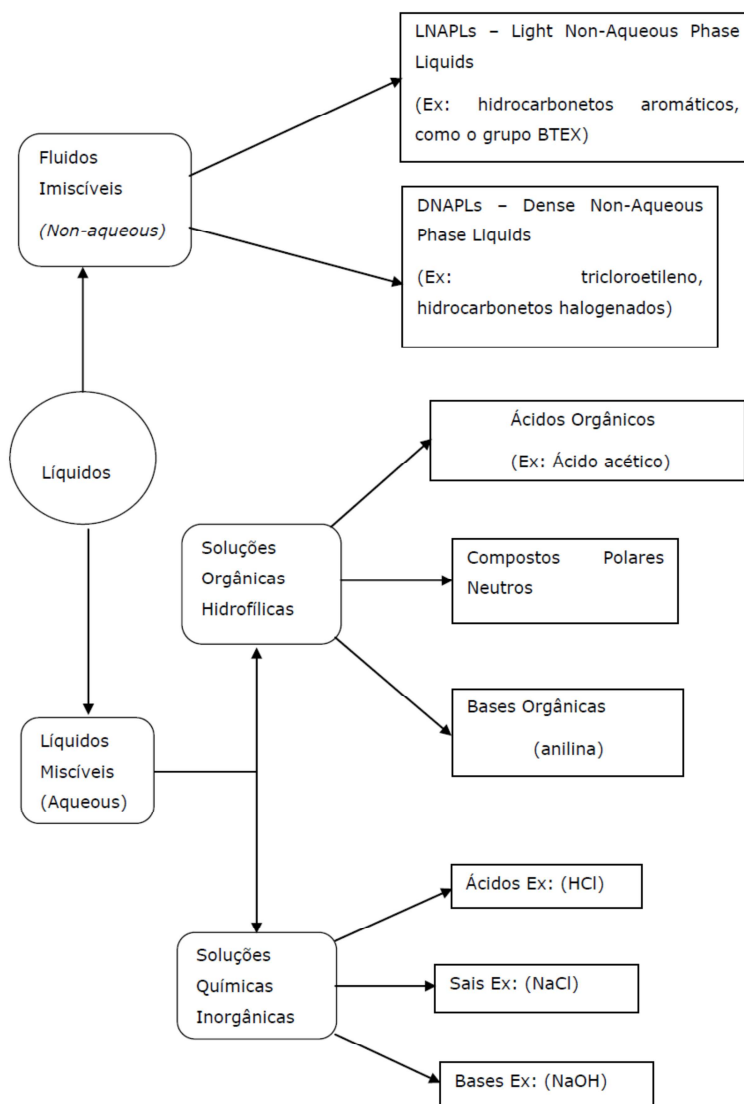
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Contaminação por Hidrocarbonetos

O surgimento de áreas degradadas em nível mundial é cada vez mais crescente devido ao desenvolvimento industrial. No Brasil, esta degradação é basicamente resultado de atividades antrópicas decorrentes do crescimento econômico.

A contaminação do solo é a principal causa da deterioração das águas subterrâneas e pode ser causada pela aplicação de pesticidas, lodo de estação de tratamento de esgoto, esterco, por aerossóis de automóveis e indústrias, combustão do carvão por disposição de resíduos e por inceneração de lixo, etc. Como o movimento dos poluentes por solo ou rochas pouco permeáveis é lento, a contaminação da água subterrânea pode variar de alguns anos a séculos (BOSCOV, 2008).

Os líquidos presentes em contaminações podem ser divididos em duas categorias: líquidos miscíveis e líquidos não miscíveis ou imiscíveis, também chamados de NAPL (*non-aqueous phase liquids*). Os líquidos miscíveis contêm compostos inorgânicos como ácidos, base e sais, e os compostos orgânicos hidrofílicos como éteres, cetonas e os álcoois. Os NAPLs são derivados de petróleo, além de outros compostos orgânicos tóxicos derivados de diversas atividades industriais, como os solventes orgânicos clorados. (SCHMIDT, 2010). Na Figura 1, está uma classificação geral de líquidos contaminantes.

Figura 1 - Classificação dos líquidos contaminantes

Fonte: SHACKELFORD, 1994 *apud* SCHMIDT, 2010

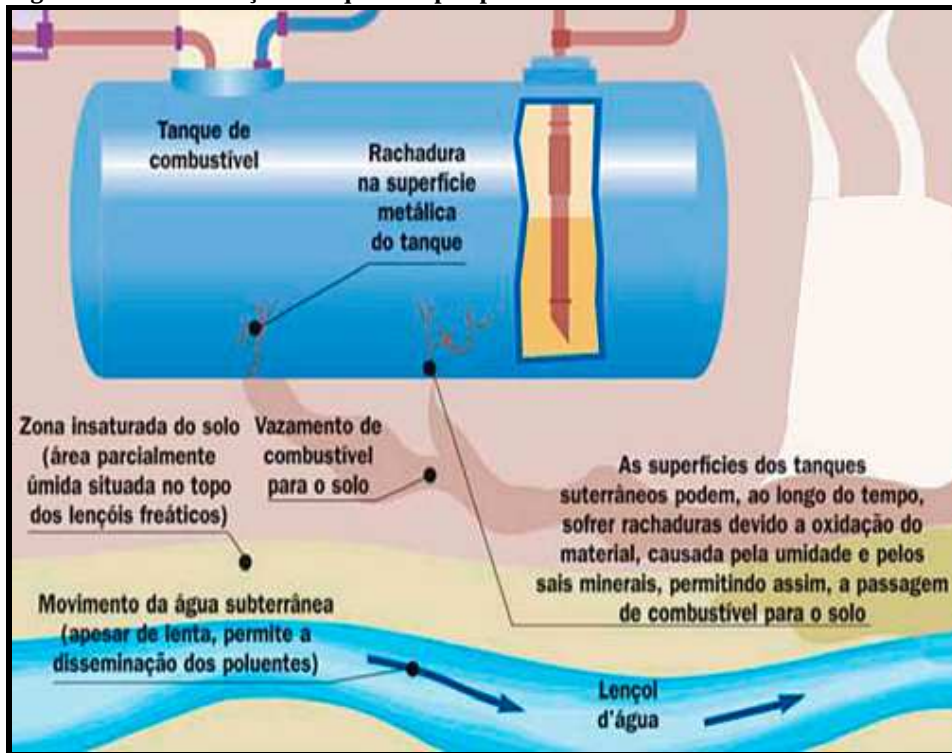
Diversas literaturas citam o crescente aumento de passivos ambientais provenientes da contaminação de solo e águas subterrâneas por postos de gasolina de abastecimento de combustível como objeto de grande preocupação a órgãos ambientais no mundo.

Ênfase é dada neste trabalho a um tipo específico de contaminação do solo e água subterrânea que corresponde aos vazamentos de produtos derivados de petróleo provenientes de Sistemas de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC). Esses tanques subterrâneos de chapa de aço corroem e vazam num período médio de 20 anos a partir de sua instalação (OLIVEIRA, 1992).

Existem outros fatores que podem ocasionar derramamentos de produtos em postos de revenda de combustíveis tais como: as irregularidades operacionais durante a comercialização de combustíveis e acidentes decorrentes de processos geológicos-geotécnicos (erosão e colapsividade do solo) (CETESB, 2014).

A Figura 2, ilustra este tipo de ocorrência em postos de revenda de combustíveis.

Figura 2 - Contaminação de aquíferos por posto de combustível



Fonte: FREIRE, 2011

Segundo a (EPA,1998 *apud* NADIM *et al.*,1999) os tanques subterrâneos de armazenamento que não estão protegidos contra corrosão, com proteção catódica e que não foram projetados com parede dupla de fibra de vidro reforçada para resistir a subsidência do solo, são muito propensos a causar vazamentos.

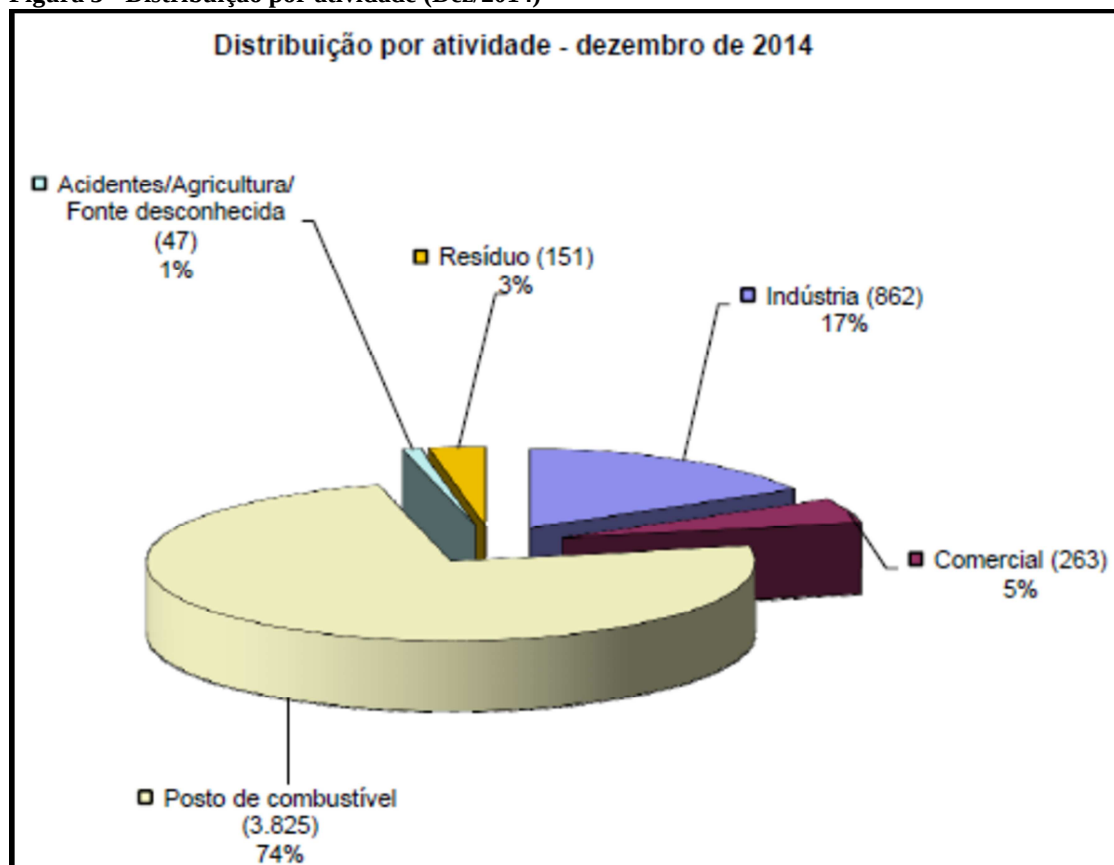
De acordo com CETESB (2001) os vazamentos em tanques subterrâneos são percebidos após afloramento em galerias de águas pluviais ou redes de esgotamento sanitário. Em alguns casos, a percepção do vazamento ocorre em solos de edifícios, túneis, escavações e poços de abastecimento de água.

Segundo Feitosa, *et al.* (2008), os aquíferos são muito menos vulneráveis à poluição do que as águas superficiais, devido a seu grande poder de regeneração a muitos contaminantes e a ao grande volume de água armazenado, porém uma vez contaminada, dependendo do tipo de contaminante, a recuperação pode levar anos até mesmo tornar-se economicamente inviável. As contaminações são lentas e costumam aparecerem algum tempo depois.

A instalação de postos de combustíveis deve obedecer às condições estabelecidas na Resolução 273/2000 do CONAMA. Essa instalação precisa ser bem planejada uma vez que, a falta de conhecimento das características geológicas, geotécnicas e a má execução de obras de engenharia, pode elevar ao risco de contaminação associado a esses vazamentos.

A Figura 3 mostra a distribuição das áreas contaminadas em relação a sua classificação.

Figura 3 - Distribuição por atividade (Dez/2014)



Fonte: CETESB, 2014

Das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, em 2014, os postos de combustíveis se destacam com 3.825, sendo 74% do total, seguidos das atividades industriais com 862 (17%), das

atividades comerciais 263 (5%), das instalações para destinação de resíduos com 151 (3%) e dos casos de acidentes, agricultura e fonte de contaminação de origem desconhecida 47 (1%). Este aumento deve-se ao fato da ação rotineira de fiscalização e ao desenvolvimento do programa de licenciamento que se iniciou em 2001, com a publicação da Resolução CONAMA nº 273, 2000, além de outras ações, como a exigência da realização de investigação confirmatória do empreendimento a ser licenciado, bem como a troca de tanques de armazenamentos de combustíveis com mais de 15 anos de operação (CETESB, 2014).

Os principais grupos de contaminantes encontrados em áreas contaminadas do Estado de São Paulo podem ser observados na Figura 4.

Figura 4 - Grupos contaminantes encontrados no Estado de São Paulo



Fonte: Adaptado de CETESB, 2014

Conforme podemos observar representam às áreas contaminadas, destacando se os solventes aromáticos (benzenos, etilbenzeno, tolueno e xilenos) presentes na gasolina CETESB, 2014.

Quando ocorre um derramamento de gasolina, a principal preocupação deve ser com a contaminação de aquíferos principalmente os usados para consumo humano, uma vez que é muito pouco solúvel em água, inicialmente estará no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL)

e em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente. Os constituintes que tem maior solubilidade na água e a primeira a entrar em contato com a água subterrânea são os hidrocarbonetos monoaromáticos, os chamados BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (CORSEUIL *et al*, 1997).

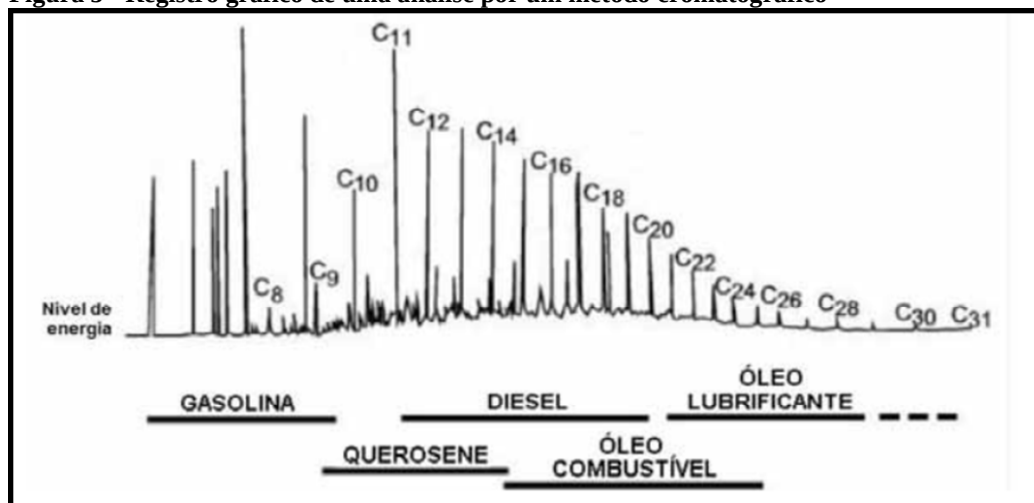
Muitos autores citam dentre os hidrocarbonetos (BTEX), o benzeno ser o mais tóxico, por estar relacionado ao seu potencial carcinogênico e mutagênico, como o aparecimento de tumores, alterações genéticas e leucemias. (Damas, *et al* e Zhihua, Z. *et al*, 1995 *apud* TIBURTIUS, *et al*., 2004); (CORSEUIL, *et al*., 1997).

De acordo com Sánchez (1988), além da saúde da população, existem outros dois problemas gerados pela contaminação de solo e água por hidrocarbonetos: os riscos à segurança das pessoas e das propriedades, e dos ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário.

4.1.1 **Petróleo**

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável, conferindo características diferenciadas aos diversos tipos de crus encontrados na natureza. O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados (Figura 5).

Figura 5 - Registro gráfico de uma análise por um método cromatográfico



Fonte: Modificado de EPA, 2003 *apud* ANDRADE *et al*, 2010

Os hidrocarbonetos obtidos através do refino do petróleo ou de xisto, bem como as frações recuperáveis de gás natural são: gás liquefeito de petróleo, gasolinas, naftas, querosenes, óleo diesel, gasóleos e óleos combustíveis (ANP, 2015).

Em solos contaminados por petróleo e seus derivados, alguns compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros: orto-, meta- e para-xileno) são de maior preocupação ambiental e que, normalmente, são os principais a serem identificados e quantificados antes e durante um processo de remediação. São conhecidos também como BTEX., definidos como hidrocarbonetos monoaromáticos, cujas estruturas moleculares possuem como característica principal a presença do anel benzênico. São usados, principalmente, em solventes e em combustíveis, são os constituintes mais solúveis na fração da gasolina (ANDRADE *et al*, 2010).

4.1.2 ***Gasolina e o etanol***

Por ser menos densa que a água, a gasolina é classificada como *light non-aqueous phase liquids* (LNAPL) (FREIRE, 2011).

Segundo Tiburtius *et al* (2004), a gasolina é composta de cerca de 10 a 59% (massa/massa) de compostos monoaromáticos, enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41% a 62%. Os hidrocarbonetos monoaromáticos além de mais tóxicos, possuem maior mobilidade solo-água devido a sua maior solubilidade em água (3 a 5 vezes) (Tabela 1), do que os hidrocarbonetos alifáticos.

Tabela 1 - Solubilidade e coeficiente de partição octanol-água de alguns componentes da gasolina

Composto	Solubilidade de em água mg/L	Log K_{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

K_{ow}: coef. de partição octanol-água

Fonte: Watts *et al*(2000), *apud* Tiburtius *et al*, 2004

O coeficiente de partição octanol/água indica uma medida de hidrofobilidade e quanto maior esta relação, menos moléculas do composto que se encontram dissolvidas no octanol serão transferidas para a água. Como pode-se notar na tabela 1, um menor coeficiente de partição entre octano-água implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, migram mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento. A exemplo, o composto benzeno, possui um menor coeficiente de partição em relação aos outros compostos, isso quer dizer, que é mais comum encontrá-lo na água subterrânea do que o dodecano, que terá uma absorção mais rápida no solo (OLIVEIRA, 1992).

No Brasil, diferente de outros países, o etanol é adicionado à gasolina com aproximadamente (25-27%) (ANP,2015), o que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação das águas subterrâneas.

O etanol é completamente miscível em água e em altas concentrações pode diminuir o retardo da migração do BTEX causado pela sorção no solo (CORSEUIL, *et al.*, 1997; ABDANUR *et al.*, 2005).

A presença do etanol em meios subterrâneos é preocupante, devido sua alta solubilidade e conseqüente migração facilitada como ocorre em derramamentos de combustível, em que o etanol migra mais rápido que os demais componentes presentes na gasolina, ocasionando assim, conseqüências para o meio subterrâneo de uma maneira mais complexa. O efeito negativo do etanol está relacionado a sua capacidade de agir como cossolvente; quando presente em concentrações superiores a 10% pode aumentar a solubilidade aquosa dos BTEX (RAMOS, 2010).

De acordo com Corseuil *et al.*, (1997), os BTEX na presença do etanol podem apresentar os seguintes comportamentos:

- Aumento da solubilidade;
- Aumento da mobilidade quando dissolvidos na água subterrânea e;
- Biodegradação natural, aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea, devido a degradação preferencial do etanol.

São escassos os estudos relacionados ao impacto da presença do etanol na biodegradação do BTEX uma vez que o mesmo será mais complexo do que a produzida somente da gasolina pura (CORSEUIL, *et al.*, 1997).

Dependendo da escolha da técnica de remediação a ser utilizada deve-se levar em consideração a presença da mistura de gasolina e álcool, uma vez que as técnicas utilizadas no Brasil têm

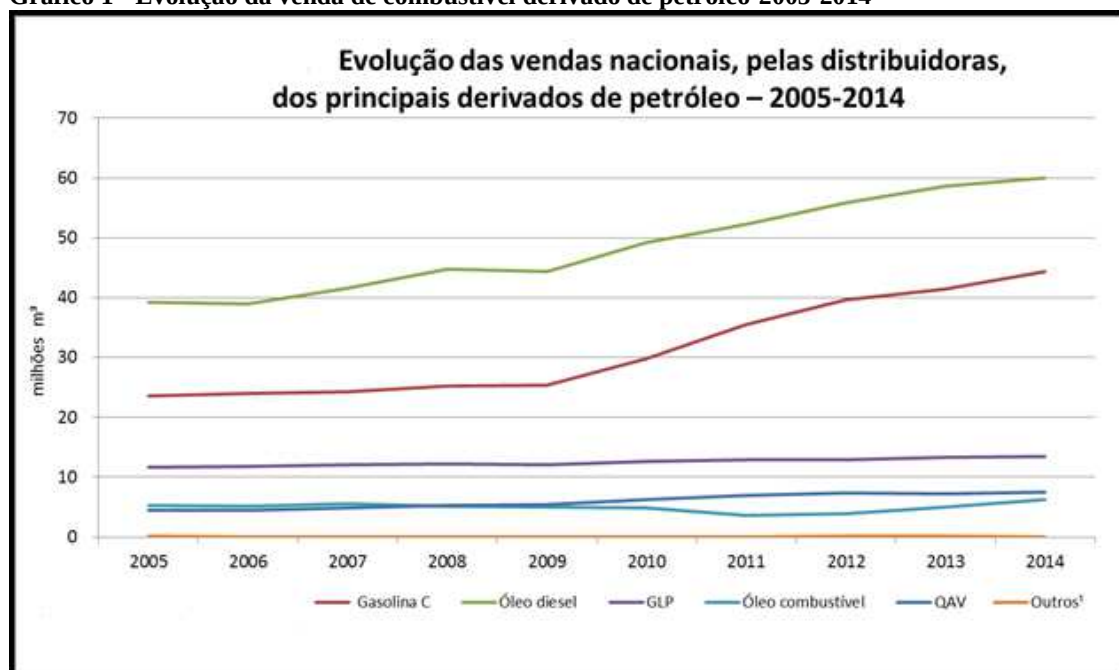
como base as tecnologias largamente empregadas nos Estados Unidos e Europa, onde não contam com essa mistura (CORSEUIL, *et al.*, 1997).

4.1.3 ***Óleo Diesel***

Segundo dados encontrados no site da Petrobrás a produção de óleo diesel é feita a partir do refino do petróleo em um processo chamado destilação fracionada, no qual o combustível permanece a uma temperatura entre 260° C e 340° C. Nesta temperatura podem ser adicionadas pequenas quantidades de querosene e gasóleo, regulamentadas pela Resolução de 17 de outubro de 2007. É considerado também fonte de contaminação dos solos e água subterrânea e o derramamento ocorre geralmente próximo às bombas de abastecimento, do filtro diesel e no tanque de armazenamento (FREIRE, 2011).

Como se pode notar no Gráfico 1, o óleo diesel é um dos combustíveis mais usados no Brasil, em automóveis, tratores, embarcações marítimas e também locomotivas.

Gráfico 1 - Evolução da venda de combustível derivado de petróleo-2005-2014



Fonte: Adaptado de ANP, 2015

A contaminação por óleo diesel no solo ou na água subterrânea é detectada pela presença de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Nas análises deste tipo de contaminação, normalmente se encontram naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, benzo (a) pireno, dibenzo (a.h.) antraceno, benzo (g.h.i) perileno e indeno (1,2,3-cd) pireno, os chamados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Uma das características dos PAHs está a sorção das partículas orgânicas, de difícil degradação. São considerados mais densos, menos solúveis e menos móveis que os BTEX devido ao maior número de átomos de carbono. (NETTO, *et al.*, 2000).

Segundo Netto, *et al* (2000), a presença de PAHs e seus derivados nas amostras de água e solo estão associados ao aumento de incidência de câncer no homem.

4.1.4 **Óleos Lubrificantes**

Os PAHs, são classificados como óleos lubrificantes.

Uma das principais diferenças de um óleo novo e um óleo usado é a presença de metais pesados. O óleo usado contém normalmente grandes quantidades de Pb, Zn, Ca, Ba, e quantidades menores de Fe, Na, Cu, Al, Cr, K, Ni, Sn, B e Mo. (MARQUES, *et al.*, 2009).

4.2 Propriedades físicas dos aquíferos

Aquífero é uma formação geológica do subsolo, constituída por rochas permeáveis, que armazena água em seus poros ou fraturas e além de ter seus poros saturados (cheios) de água, permite a fácil transmissão da água armazenada. Os aquíferos podem se constituídos de camadas de solo ou rocha. As águas se movem por poros do solo, fraturas de rochas e pode também correr livremente em cavernas dependendo da região. A recarga do aquífero é um processo natural ou artificial pelo qual o aquífero recebe água. Na recarga natural é recebida diretamente das precipitações ou indiretamente de outra formação (rio, lago). A recarga artificial ou induzida é a alimentação do aquífero pela ação do homem sendo por condução direta de poços ou furos, ou inundações (BOSCOV, 2008).

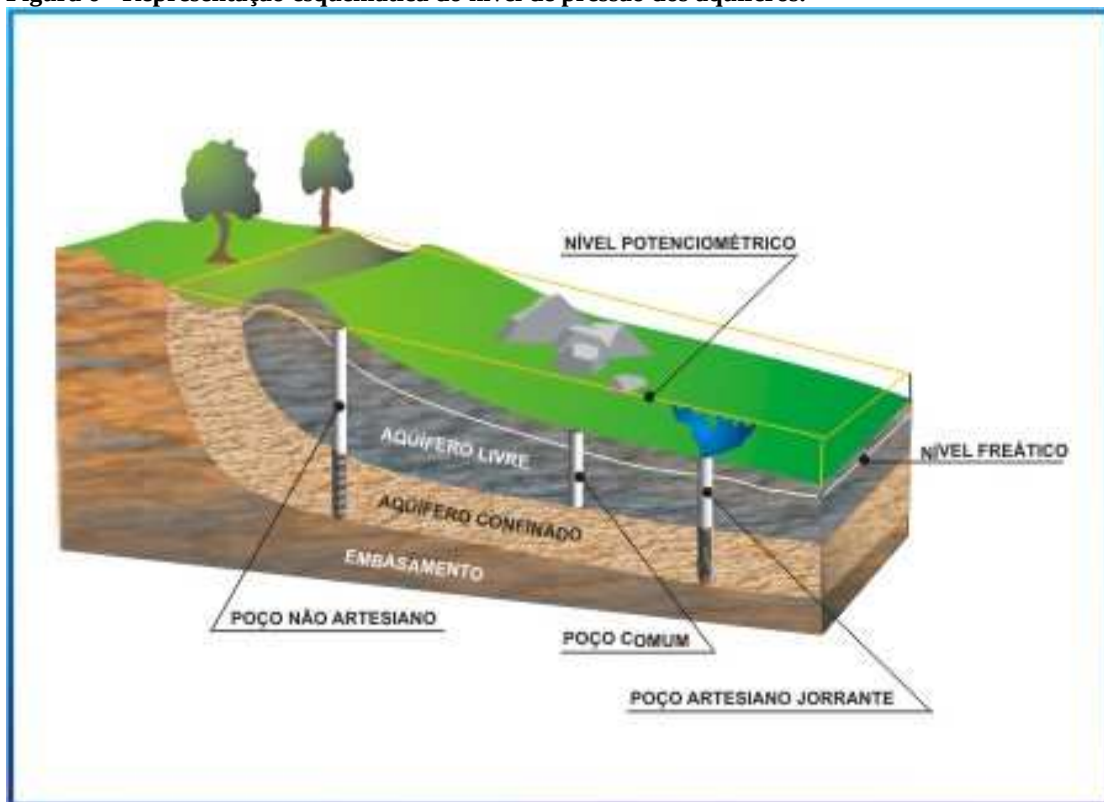
Quanto à superfície superior (pressão da água) os aquíferos podem ser (ABAS, 2015):

- Aquífero livre ou freático – formação geológica permeável e superficial, aflorante em toda a sua extensão e sua base é impermeável. A superfície superior da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica, com a qual se comunica livremente. Têm recarga direta através de chuva. São os aquíferos que apresentam maiores problemas de contaminação.
- Aquífero confinado ou artesianos – formação geológica permeável, confinada entre duas camadas impermeáveis ou semipermeáveis. A pressão da água no topo da zona saturada é maior do que a pressão atmosférica naquele ponto, o que faz com que a água ascenda no poço para além da zona aquífera. O nível da água encontra-se sob pressão. Têm recarga indireta e quase sempre estão em locais onde ocorrem em bacias sedimentares.
- O aquífero semi-confinado - é aquele que se encontra limitado na base, no topo, ou em ambos, por camadas cuja permeabilidade é menor do que a do aquífero em si. O fluxo preferencial da água se dá ao longo da camada aquífera. Zonas de fraturas ou falhas geológicas poderão, também, constituir-se em pontos de fuga ou recarga da água da camada confinada. Em uma perfuração de um aquífero confinado, a água subirá acima do teto do aquífero, devido à pressão (Figura

6) exercida pelo peso das camadas confinantes sobrejacentes. A altura a que a água sobe chama-se nível potenciométrico e o furo é artesiano.

Na Figura 6, está a representação esquemática do nível de pressão dos aquíferos

Figura 6 - Representação esquemática do nível de pressão dos aquíferos.



Fonte: <http://www.abas.org/educacao.php>

4.3 Mecanismo de Transporte dos Contaminantes em meio subterrâneo

O mecanismo de transporte dos solutos na água do subsolo é estudado como transporte de massa em meios porosos, em que a massa considerada é de algum soluto (poluente) que se move com o solvente (água) nos interstícios de um meio poroso, tanto na zona saturada como insaturada. (BOSCOV, 2008).

Para casos de contaminação subterrânea, os contaminantes de maior interesse são os hidrocarbonetos, assim como aqueles relacionados a solventes clorados e não clorados, a desengra-

xantes e a compostos orgânicos crus utilizados em diversos processos de manufatura (LOURENÇO, 2006).

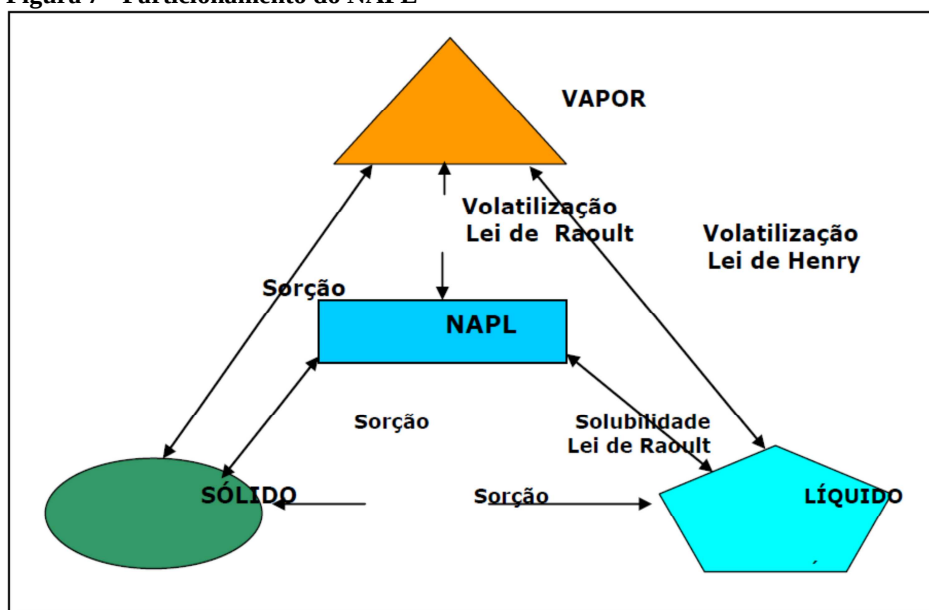
O conhecimento de transporte de contaminantes em aquíferos é importante para o estudo de sistemas de remediação, uma vez que só o sistema de bombeamento não é eficiente em processos de remediação, pelo fato de que o aquífero não libera toda a carga de contaminação ao mesmo tempo, há uma parcela de contaminantes que permanece retida, inacessível ao fluxo advectivo imposto pelo bombeamento, e ainda uma parcela que foi dissolvida na água subterrânea. Este conhecimento se faz necessário para a escolha de técnicas que consigam degradar a parcela inacessível ao bombeamento. (LOURENÇO, 2006).

O processo de transportes dos hidrocarbonetos no solo é caracterizado pela formação de várias fases distintas, onde os contaminantes podem transitar de uma fase para outra e são regulados por fenômenos governados pela fase em que o hidrocarboneto se encontra, pela sua densidade, viscosidade e estabilidade química. (GUIGUER, 1994 *apud* TÁVORA, 2010).

Os contaminantes não miscíveis em água NAPL- *Non-Aqueous Phase Liquids*, podem se apresentar no solo como gás, como fase dissolvida, como fase livre ou residual, ou ainda sorvidos nas partículas do solo. (SCHMIDT, 2010).

A Figura 7 ilustra a partição do NAPL entre quatro fases que potencialmente poderiam ocorrer na zona não saturada do solo.

Figura 7 - Particionamento do NAPL



Fonte: Young, *et al.*, 1992 *apud* Schmidt, 2010

Os NAPL são ainda divididos em densos (DNAPL) - *Dense, Non-Aqueous Phase Liquids* e leves (LNAPL) - *Light Non Aqueous Phase Liquids*, e de acordo com Azambuja *et al.* (2000) *apud* Abdanur (2005), descrevem a existência de várias fases da contaminação:

- Fase Livre – constitui na porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água (LNAPL) fluam sobre o aquífero livre e pode ser mais espessa em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado. A fase livre não é composta exclusivamente por hidrocarbonetos sendo assim, não existe um limite estrito entre a fase livre e as demais fases, mas uma banda de transição que pode ser mais ou menos espessa, de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, magnitude e frequência das oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes;

O volume de produto é estimado em função da espessura da camada sobrenadante.

O contaminante na sua fase livre possui uma diferente condutividade hidráulica, uma vez que passa a se constituir no líquido molhante e a condutividade é uma função conjunta do meio poroso e do fluido que atravessa (OLIVEIRA, 1992).

- Fase adsorvida – também denominada de fase residual, constitui no halo de dispersão entre a fonte e o nível freático e caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais do solo e ou retidos por forças de capilaridade nos poros do solo. Em decorrência das variações freáticas inerentes, a fase adsorvida ocupa uma faixa sobre a extremidade da fase livre. Essa faixa pode ser mais ou menos significativa, dependendo da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático.

A primeira camada da substância é adsorvida por troca iônica e as demais são atraídas por forças de Van der Waals. Na dessorção de cátions e ânions, processo ao contrário ocorre em função de mudanças, por exemplo, de pH (NETO, *et al.*, 2000).

- Fase dissolvida – constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo no nível da água subterrânea, sendo importante para fluídos menos viscosos como a gasolina.

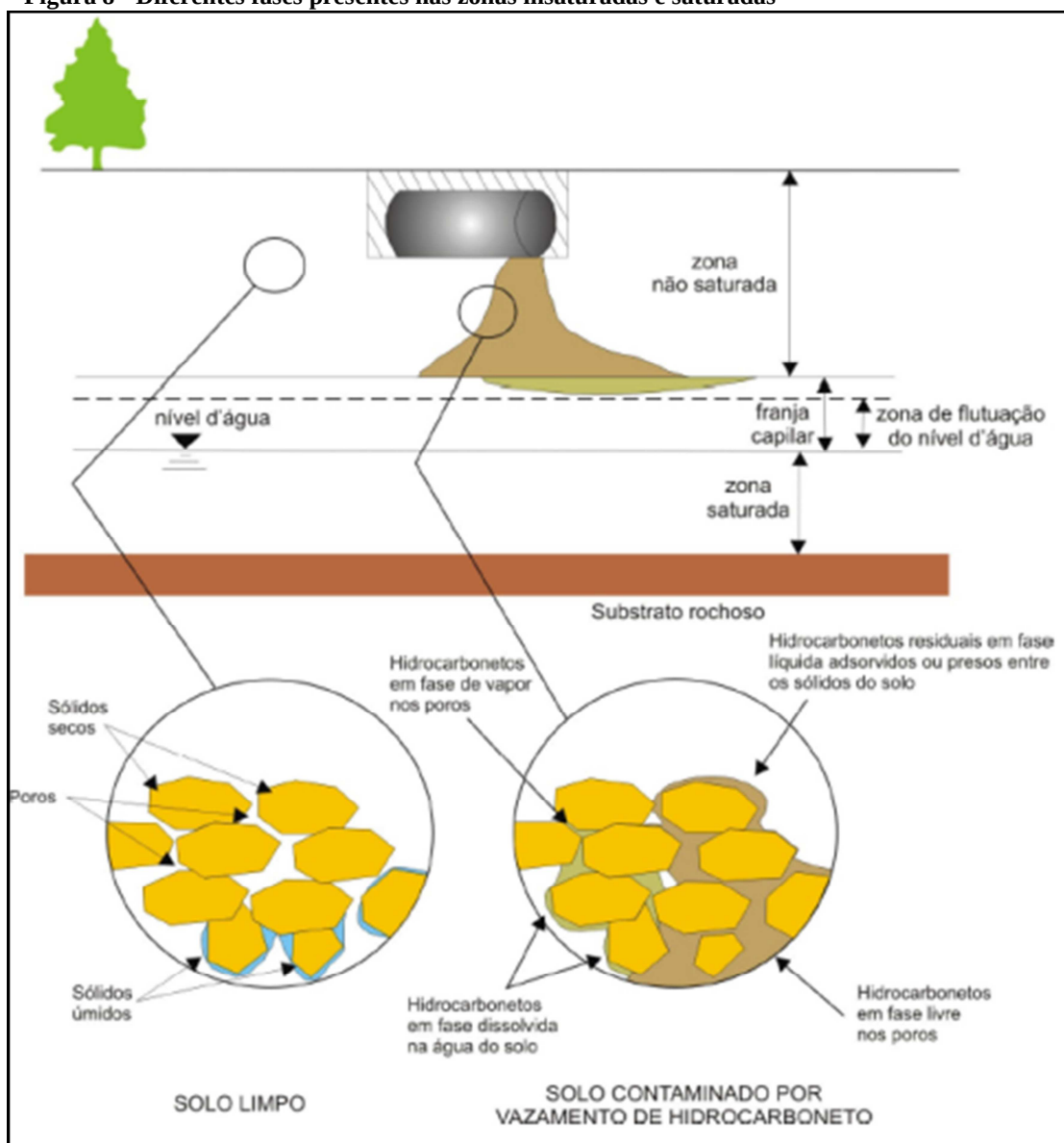
- Fase vapor – constitui uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros solo. A fase vaporizada pode estar presente em meio às demais fases, mas é mais significativa na região não saturada do subsolo.

Na fase vapor os hidrocarbonetos são muito mais móveis e segundo EPA (1996), os contaminantes podem ser espalhados pelo aquífero numa velocidade 10.000 vezes maior que o movimento da água subterrânea.

Quando há derramamento de um LNAPL na superfície do solo, os contaminantes migram na zona não saturada do solo até a zona de capilaridade, acima do nível da água subterrânea, denominado como franja capilar. Os componentes mais solúveis em água caminharão à frente dos componentes menos solúveis e ao atingir a franja capilar, onde a água atinge a maior parte dos poros, as forças capilares reduzirão o movimento vertical do LNAPL, e ao atingir a saturação residual irão começar a caminhar horizontalmente ao longo do topo da franja capilar, na mesma direção do fluxo subterrâneo (NETO, *et al.*, 2000).

De acordo com a Figura 8, estão descritas as diferentes fases de contaminantes nas zonas não saturadas e saturadas (gasosa, sorvido nos materiais da superfície do solo, dissolvida na água subsuperficial ou como líquido imiscível em água (LNAPL)).

Figura 8 - Diferentes fases presentes nas zonas insaturadas e saturadas



Fonte: Guigher, 2000 *apud* Mariano, 2006

No caso de DNAPL, devido a sua alta densidade, baixa viscosidade e pouco solúveis em água, os contaminantes migram através da zona não saturada e cessa seu movimento quando atinge a saturação residual. O DNAPL libera alguns de seus compostos mais solúveis na fase gasosa contida na zona não saturada e pode também liberar alguns de seus componentes mais solúveis na água de infiltração, que os transporta até a zona saturada formando uma pluma de contaminantes dissolvidos no aquífero (LOURENÇO, 2006).

As propriedades dos contaminantes (densidade, pressão de vapor, solubilidade em água, coeficiente de partição de carbono orgânico e meia vida no solo) influenciam nos transportes, pois esses contaminantes podem da zona insaturada, retornar à atmosfera, através da volatilização; ficarem retidos nesta zona, por adsorção, ou passarem para as águas subterrâneas, na zona saturada. (CETESB, 2001).

Uma vez atingida à zona saturada, os contaminantes estarão sujeitos aos processos de advecção, dispersão hidrodinâmica, adsorção e decaimento, sendo então, transportados para outras regiões, através dos fluxos advectivo e difusivo (CETESB, 2001) e (NETO, *et al.*, 2000).

Os mecanismos de transporte e migração dos contaminantes, bem como o conhecimento sobre as propriedades dos compostos, auxiliam na interpretação dos resultados dos estudos investigativos servindo de ferramenta para os planos de ação (THOMÉ, *et al.*, 2007). Na Figura 9, é apresentado um esquema ilustrativo dos mecanismos de migração de substâncias contaminantes através de meios porosos.

Figura 9 - Mecanismo de migração dos contaminantes



Fonte: adaptado de THOMÉ, *et al.*, 2007

Na literatura, encontram-se várias citações sobre a importância da distribuição das fases do contaminante, para a priorização em análises de risco e em projetos de remediação.

Segundo Abdanur (2005), para alguns autores a migração dos contaminantes entre as fases do solo pode ser modelada através do mecanismo de advecção, dispersão e atenuação. Estes processos estão descritos a seguir:

- Advecção: é o processo em que o soluto é carregado pela água em movimento, mantendo-se constante a concentração da solução. A advecção pode ser considerada transporte de contaminante ou soluto junto ao fluxo preferencial da água ou ar (ABDANUR *et al.*, 2005).
O soluto presente na água se desloca com a mesma velocidade média da água sem alterar a concentração na solução (NETTO, *et al.*, 2000).
- Dispersão: é responsável pela diminuição da concentração de compostos, ou seja, diluição do soluto, e à medida que ocorre espalhamento, envolve volumes crescentes podem atingir áreas distantes do local de origem e ocorrem a partir dos processos de dispersão longitudinal hidrodinâmica e difusão molecular. (AZAMBUJA *et al.*, 2000 *apud* ABDANUR *et al.*, 2005; BOSCOV, 2008)
- Atenuação natural: são vários processos de características físicas, químicas e biológicos que, em condições favoráveis, que sem intervenção humana, reduz a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume e a concentração de contaminantes no solo ou nas águas subterrâneas. Esses processos de biodegradação *in situ* incluem dispersão, diluição, sorção, volatilização, decaimento radioativo e estabilização química ou biológica, transformação, ou destruição de contaminantes (EPA, 1999 *apud* BEKINS *et al.*, 2001).

De acordo com Miller (2001) alguns trabalhos quantificam a proporção de hidrocarboneto na fase residual retidos por capilaridade na zona saturada e não saturada, relacionando a variabilidade das espessuras medidas nos poços de monitoramento e a heterogeneidade granulométrica do solo existente ao seu redor. Esses trabalhos utilizam as equações de Brooks e/ou Van Genuchten.

Segundo Eiger (1997) *apud* Miller (2001), a proporção média de contaminantes entre fases é de aproximadamente 90% na fase livre, 8% residual, 2% a 4% na fase vapor, em um solo com 40% de porosidade (gasolina pura).

Em outro estudo, Blake (1965) *apud* Silva (2002), com a simulação de vazamento de gasolina pura num aquífero de areia média com nível d'água com 5 metros de profundidade, a distribuição do contaminante entre as fases fica distribuída conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Distribuição de volumes nas fases dos contaminantes				
FASE	VOLUME CONTAMINADO	% TOTAL	VOLUME CONTAMINANTE	%TOTAL
	m ³		m ³	
LIVRE	7.100	1	18.500	62
SORVIDA	250.000	20	10.000	33
DISSOLVIDA	960.000	79	333	1-5
TOTAL	1.217.000	100	28.833	100

Fonte: Blake, 1965 *apud* Silva, 2002

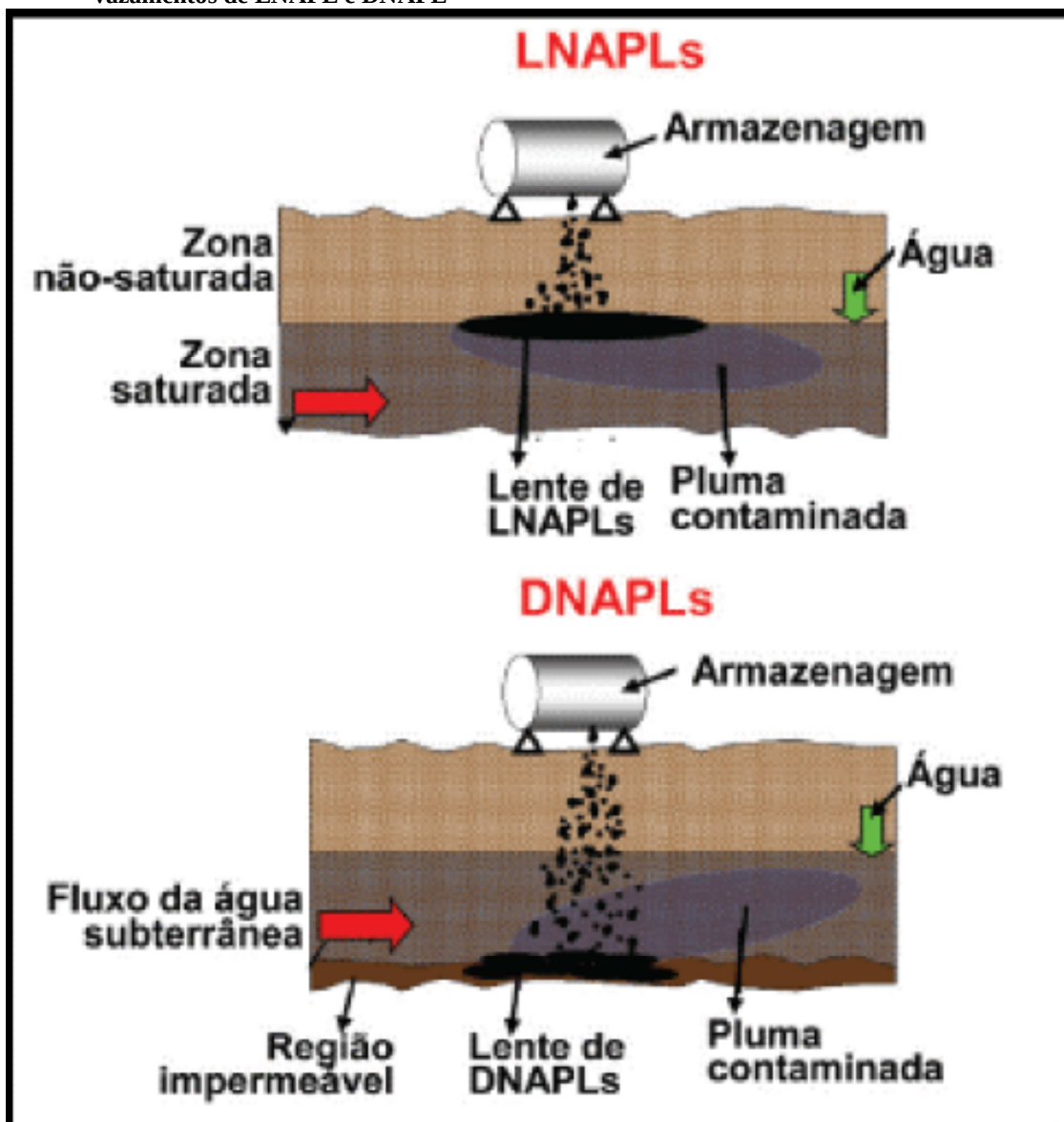
4.4 Plumas de Contaminação

O subsolo e as águas subterrâneas podem ser poluídos diretamente pelo manuseio inadequado, por vazamento de substâncias tóxicas armazenadas em tanques ou sendo transportadas, como é o caso em estudo de combustíveis derivados de petróleo.

Os poluentes podem atravessar as camadas superficiais não saturadas do subsolo e atingir as águas subterrâneas. Uma vez em contato com fluxo subterrâneo, podem se dissolver na água e por ela carregados ou fluírem como uma fase líquida não miscível adicional. Por causa do efeito de dispersão hidrodinâmica, os poluentes vão se espalhando à medida que se movem pelo subsolo e volumes maiores vão sendo atingidos pelos poluentes a jusante da fonte. Forma-se então a pluma de contaminação, que é a região contaminada por um ou mais poluentes a partir da fonte. O conceito de pluma de contaminação é utilizado também em relação ao ar e às águas superficiais. (BOSCOV, 2008).

A Figura 10 mostra o esquema de representação de contaminação do solo e de aquíferos por LNAPL e DNAPL.

Figura 10 - Esquema representando a contaminação do solo e de aquíferos causada por vazamentos de LNAPL e DNAPL



Fonte: <http://scielo.br/scielo>, 2015

O comportamento de contaminantes orgânicos, como os presentes na gasolina, quando dissolvidos em água subterrânea é de grande importância uma vez que o volume do material contaminado na fase dissolvida (79%) é muito maior que os volumes nas fases livre (20%) e sorvida (1%) (OLIVEIRA, 1992).

A definição da pluma é o primeiro passo nos processos de remediação de áreas contaminadas e uma ferramenta para se determinar esta pluma é a modelagem matemática.

O sentido do fluxo das plumas de contaminação é um parâmetro de grande importância para a avaliação de risco na contaminação de águas subterrâneas. Esse parâmetro pode ser obtido através do potencial hidráulico dos poços de monitoramento, as linhas de fluxo devem seguir dos pontos de maior potencial hidráulico para os de menor potencial (FORTE *et al.*, 2007).

O mapeamento da extensão da pluma na fase livre de acordo com EPA (1996) é um processo de tentativa e erro, pois na fase de implantação de poços de monitoramento sua localização é efetuada baseada na localização do poço que o procedeu.

Na fase livre a recuperação de contaminantes depende de diversos fatores entre eles as propriedades físico-químicas, as propriedades de transportes e a viabilidade técnica dos equipamentos e de remoção utilizados. As propriedades físico-químicas determinam como a fase livre irá se manifestar e quão rápido irá se mover e onde irá se acumular em relação ao nível da água subterrânea.

Na fase livre não se consegue recuperar totalmente o produto, pois sempre irá sobrar uma parte de produto em fase residual na água subsuperficial (MILLER, 2001).

Para a estimativa de volumes derramados dentro os diversos métodos podem-se citar:

- Compilação de informações históricas através de controle de estoque;
- Correlação entre a espessura da fase livre existentes nos poços de monitoramento com o volume total da fase livre e,
- Avaliação e projeção (extrapolação) dos volumes de remoção efetuados.

Nenhum dos métodos permite precisão, porém o primeiro permite avaliar o total de hidrocarbonetos presentes em subsuperfície (livre e residual) e as duas últimas, estimativas de volume de hidrocarbonetos em fase livre (EPA, 1996).

Segundo a EPA (1996) o volume recuperável de LNAPL representa 20% a 50% do total vazado. No entanto, em seu trabalho Testa (1994) *apud* Miller (2001) afirma que, quando a recuperação chegar a 30% do volume derramado pode ser considerado um sucesso.

A relação entre a fase livre e residual tende a decair com o tempo em função da migração da pluma. Um fenômeno que se pode observar é a contração e expansão da pluma de contaminação em função do nível de água. Quando nível de água aumenta, a fase livre tende a espalhar-se formando nova fase residual na zona não saturada do solo ao passo que quando o nível de água diminui, a fase residual tende a remobilizar-se, formando fase livre novamente, conforme Figura 11 abaixo (OLIVEIRA, 1992):

Figura 11 - Variação da fase livre em função do nível d'água

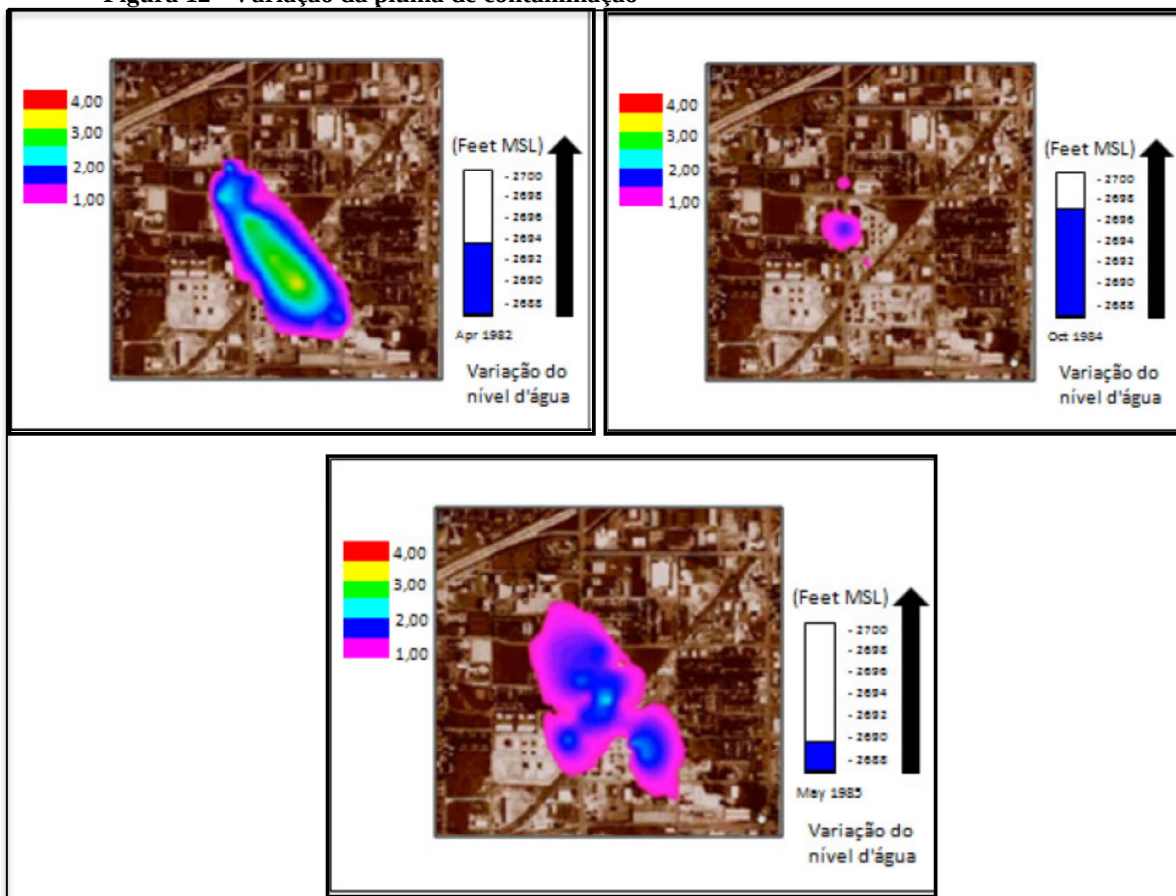


Fonte: OLIVEIRA, 1992

A fase livre consiste em uma fonte permanente de contaminação, pois as substâncias estarão em contínuo processo de adsorção e dissolução (OLIVEIRA, 1992).

Segundo Oliveira (1992), a variação do nível de água pode causar uma remobilização do produto de fase livre. Desta forma, em períodos de intensa pluviosidade existe a tendência da pluma de contaminação sofrer contração e transferência da fase residual, conforme Figura 12.

Figura 12 - Variação da pluma de contaminação



Fonte: CBC Ambiental, 2013

Já nos períodos de precipitação menos intensa, a tendência é de expansão da pluma de contaminação e transferência de fase residual para a fase livre. Essa condição explica a mudança de fase da pluma bem como a concentração dos contaminantes avaliados através das coletas de água nos poços de monitoramento, onde pode-se notar a variação da pluma de contaminação em função do nível de água.

4.5 Normas e Legislações. Ambientais

De acordo com (BRAGA, *et al.*, 2005), poluição ambiental é entendida como alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que prejudicam a saúde, segurança e o bem-estar das populações, ou que possam prejudicar a sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies.

Sugimoto (2014), afirma que a contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis é uma preocupação crescente no Brasil e mais antiga nos Estados Unidos e Europa.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo – ANP (2015), no Brasil existem 38,9 mil postos de combustíveis e destes 38,9 mil postos 8,75 mil postos estão localizados no Estado de São Paulo, sendo que a maioria foi construída na década de 1970. No ano de 2014 o consumo de álcool, gasolina e diesel foi de 11.000, 41.300 e 58.500 (m³), respectivamente.

Considerando que sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais, o CONAMA (2000) publicou a resolução 273, a qual dispõe sobre a instalação e operação de postos de revenda de combustíveis. Segundo o art.3º desta resolução, os equipamentos e sistemas destinados ao armazenamento e a distribuição de combustíveis automotivos, assim como sua montagem e instalação, deverão ser avaliados quanto à sua conformidade, no âmbito do Sistema Brasileiro de Certificação. Previamente à entrada em operação e com periodicidade não superior a cinco anos, os equipamentos e sistemas deverão ser testados e ensaiados para a comprovação da inexistência de falhas ou vazamentos, segundo procedimentos padronizados.

Em decorrência da poluição ambiental provocada por combustíveis derivados de petróleo e álcool, promoveu-se a edição de leis, decretos, resoluções e normas para proteção, como também o monitoramento da qualidade do solo e dos recursos hídricos nas áreas de influência dos postos de combustíveis.

No âmbito federal, a questão de controle de impactos ambientais referentes à poluição causada por postos de combustíveis é normatizada em um amplo amparo legal. Essas leis surgiram para atribuir responsabilidades aos empreendimentos potencialmente impactantes no que se

refere à tomada das devidas precauções cabíveis. A contaminação ambiental é considerada crime ambiental pela Lei Federal 9.605/98, regulamentada pelo Decreto 3.179/99.

A legislação brasileira obriga todos os postos de revenda de combustíveis a serem devidamente licenciados pelos órgãos ambientais competentes após cadastramento do mesmo.

Para a comparação de valores de análises químicas em áreas contaminadas, os valores orientadores para solos e águas subterrâneas têm como base principal os dados CETESB definidos em 2005 pelo documento título Decisão de Diretoria nº 195/2005-E e como este, não engloba todos os possíveis contaminantes, utiliza as normas internacionais, com a Lista Holandesa. Muitos órgãos ambientais brasileiros, a exemplo da CETESB, utilizam atualmente padrões baseados na Lista Holandesa.

As Normas de Segurança utilizadas para Postos Revendedores de Combustíveis - PRC, descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Normas de Segurança para Postos Revendedores de Combustíveis - PRC	
Norma NBR	Descrição
NBR 13312	Estabelece requisitos gerais para fabricação de tanques cilíndricos
NBR 13781 - NBR 13788	Estabelece princípios gerais e condições mínimas para manuseio e instalação de tanques atmosféricos subterrâneos horizontais me postos de serviço, fabricado conforme as NBR 13312 e NBR 13785
NBR13895	Construção de poços de monitoramento
NBR 14605	Estabelece parâmetros para concepção, instalação e operação de sistema de drenagem oleosa para postos de serviço
NBR 14639	Remoção e destinação de tanques subterrâneos
NBR 15118	Define os parâmetros mínimos para desempenho e ensaios de câmaras de contenção do produto derramado instaladas em SASC de posto revendedor
NBR 14722	Tem como objetivo avaliar o desempenho das tubulações e conexões não-metálicas dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis
NBR 14973	Remoção e destinação de tanques subterrâneos
NBR 13875	Tanques novos

Fonte adaptado de Guidoni, 2008 *apud* Magalhães, 2009

Além das normas descritas anteriormente deve-se considerar também, durante a instalação dos postos de revenda de combustíveis, algumas portarias adicionais do INMETRO que doutrinam também essas normas conforme Tabela 4:

Tabela 4 - Portarias do INMETRO - Postos de Revenda	
Portaria nº37	Componentes dos sistemas de descarga e de abastecimento de combustíveis
Portaria nº109	Instalação de sistema de abastecimento subterrâneo de combustíveis
Portaria nº110	Serviços de instalações em posto de combustíveis de GNV (gás natural veicular)
Portaria nº111	Serviços de comissionamento em posto de abastecimento em posto de abastecimento de GNV
Portaria nº185	Tanque de armazenamento subterrâneo de combustíveis
Portaria nº186	Tubulações não metálicas subterrânea para combustíveis automotivos

Fonte: MAGALHÃES, 2009

Em pesquisa na literatura as Leis que de alguma forma se referem a áreas contaminadas são:

- Constituição Federal de 1988 - Cap. VI, Art. 225– que estabelece o princípio: “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado”;
- Lei nº 12.308/2010 - Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos;
- Lei nº 9.605/1998 - Lei de crimes ambientais - Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências;
- Lei nº 6.938/198 - Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências;
- Lei nº 6.803/1980 - Dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição, e dá outras providências.;
- Lei nº 6.766/1979 - Dispõe sobre o parcelamento do solo urbano;

- Resolução Conama nº 420/2009 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas Estadual;
- Resolução Conama nº 396/2008: - dispõe sobre a classificação e as diretrizes ambientais para enquadramento de águas subterrâneas e dá outras providências;
- Constituição do Estado de São Paulo de 1989 – Capítulo IV, Seções I-IV - artigos 193 e 201;
- Lei nº 13.577/2009 - Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas;
- Lei nº 9.509/1997 - Dispõe sobre a Política Estadual do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação;
- Lei nº 7.750/1992 - Dispõe sobre a Política Estadual de Saneamento, e dá outras providências;
- Lei nº 7.663/1991 - Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos;
- Lei nº 6.134/1988 - Dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo, e dá outras providências;
- Lei nº 9.509/1997 - Política Estadual do Meio Ambiente;
- Lei nº 5.005/1986 - Institui o Sistema de Conservação do Solo e Água no Estado de São Paulo;
- Lei nº 997/1976 - Dispõe sobre o controle da poluição do Meio Ambiente;
- Lei nº 898/1975 - Disciplina o Uso do Solo para a proteção dos mananciais, cursos e reservatórios de água e demais recursos hídricos de interesse da Região Metropolitana da Grande São Paulo;
- Lei nº 9.999/98 - Disciplina o uso de áreas industriais;
- Decreto nº 54.544/2009 - Regulamenta o inciso XIII do artigo 4º e o inciso VIII do artigo 31 da Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas;
- Decreto nº 32.955/91 - Regulamenta a Lei nº 6.134, de 02/06/88, que dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo;
- Decreto nº 8.468/1976 - Aprova o regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e sobre o controle da poluição do meio ambiente;

- Resolução Conjunta SS/SMA nº 01, de 6 de junho de 2002 - que define procedimentos para ação conjunta das Secretarias de Estado da Saúde e Meio Ambiente no tocante a áreas contaminadas por substâncias perigosas.

No Brasil os órgãos responsáveis pelo controle e fiscalização são dois:

Federal: Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

Estadual: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e a Gestão de Áreas Contaminadas. A CETESB desenvolveu o Procedimento para Gerenciamento de Áreas Contaminadas (Decisão de Diretoria no 103/2007/C/E), <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-ACs/7>.

4.6 Reabilitação de áreas contaminadas

4.6.1 *Investigação Detalhada*

A Investigação detalhada tem como finalidade gerar dados para subsidiar a Avaliação de Risco e a concepção de um projeto técnico de Remediação e a primeira a ser elaborada no processo de recuperação de áreas contaminadas. A Investigação detalhada só começa a ser elaborada uma vez após a Investigação Confirmatória, etapa esta cujo objetivo principal é confirmar a presença de contaminação na área suspeita; na etapa da Investigação Detalhada o objetivo é quantificar esta contaminação determinando as dimensões das áreas e volumes afetados, os tipos e concentrações dos contaminantes presentes, determinando as características das plumas de contaminação, como seus limites e sua taxa de propagação (FOGAÇA, 2015).

4.6.2 *Avaliação de Risco*

A avaliação de risco é uma ferramenta científica que utiliza a informação sobre a concentração de substâncias tóxicas do contaminante de um determinado local para a estimativa do risco que as pessoas poderão estar expostas a estas substâncias. As avaliações de risco são feitas atra-

vés de planilhas de avaliação de risco para áreas contaminadas sob investigação, publicadas pela CETESB (FIESP, 2014).

No Brasil, a CETESB, após avaliação e comparação entre várias legislações para solos e águas subterrâneas e entre metodologias para derivação de listas genéricas, elegeu a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

São utilizados dados existentes sobre a geologia, pedologia, hidrogeologia e outros, visando indicar as características do fluxo das águas nas zonas não saturada e saturada na área a ser investigada, com o objetivo de definir os meios pelos quais os prováveis contaminantes irão se propagar, além de se definir os métodos de perfuração e amostragem que poderão ser utilizados para coleta de amostras de solo e/ou água (superficial ou subterrânea) (CETESB, 2014).

Nos Estados Unidos, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) homologou em 1995 um método chamado Ação Corretiva Baseada em Risco, RBCA (*Risk Based Corrective Action*), que foi desenvolvida especificamente para hidrocarbonetos de petróleo. Este método utiliza ferramentas de tomadas de decisões desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas de remediação. Tem como prioridade a remoção total da fonte de contaminação e em seguida, os dados analíticos coletados em campanhas de amostragem de solos e águas subterrâneas no local, devem ser comparados com valores orientadores, os chamados *Risk Based Soil Level* – RBSL. Os valores de riscos são pontuados em níveis. Valores altos correspondem ações corretivas a serem executada no local da contaminação (CETESB, 2014).

4.6.3 Investigação Confirmatória

As áreas com probabilidade de contaminação relevantes serão classificadas como áreas prioritárias e deverão seguir a investigação confirmatória. Confirmada a contaminação, deve-se seguir o procedimento estabelecido pela Lei Estadual 13.577 (FIESP, 2014).

Segundo a Lei Estadual 13.577, de 08 de julho de 2009 e o Decreto nº 59.263, de 05 de junho de 2013, os valores orientadores são instrumentos de proteção e gerenciamento da qualidade dos solos e das águas. As análises de amostras de solo e água subterrânea devem ter sua composição comparada com o estabelecido nesse relatório para identificar concentrações excessivas de contaminantes e classificar áreas.

Os Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo (VOR), descrita na tabela (Anexo 1), de acordo com a Decisão da Diretoria Cetesb 045/2014/E/C/I de 20 de fevereiro de 2014, correspondendo à 85 substâncias químicas separadas em grupos.

Os Valores Orientadores correspondem a um critério numérico para indicar;

Valor de Referência de Qualidade - VRQ - é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas;

Valor de Prevenção ou Valor de Alerta - VP ou VT - é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea;

Valor de Intervenção - VI - é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico.

4.6.4 *Remediação de Áreas Contaminadas*

A remediação de área contaminada de acordo com a Lei Estadual 13.577/09, consiste na adoção de medidas para a eliminação ou redução dos riscos em níveis aceitáveis para uso declarado.

De acordo com USEPA (1999), as técnicas de remediação são condicionadas pelo tipo de contaminante e pela forma com que este se apresenta. A movimentação da pluma de contaminação e o processo de remediação são condicionados pelas propriedades dos compostos e pelas características do ambiente:

- Condições do solo: granulometria, porosidade, fração de argila, estrutura, teor de matéria orgânica, tipo de solo, permeabilidade, presença de microrganismos;
- Características hidrogeológicas: condutividade hidráulica, transmissividade, coeficiente de armazenamento, direção do fluxo da água subterrânea;
- Outras características: temperatura, condições aeróbias/anaeróbias, tempo de exposição do contaminante;
- Compostos contaminantes;

- Solubilidade, densidade relativa, concentração, constante de Henry, coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}).

A remediação do local se faz necessária em virtude de dois aspectos: contenção ou isolamento da contaminação e o tratamento dos meios contaminados, visando a eliminação ou redução dos níveis de contaminação a níveis aceitáveis ou previamente definidos. Basicamente, três abordagens são utilizadas no planejamento da remediação em uma área contaminada (USEPA, 1999):

- mudança do uso definido da área para minimizar o risco;
- remoção ou destruição dos contaminantes para a eliminação do risco e, redução da concentração dos contaminantes ou contenção desses para eliminar ou minimizar risco.

A aplicabilidade de um método de remediação depende de vários fatores, tais como, o tipo de contaminante, da área contaminada, e dos recursos técnicos disponíveis, podendo-se optar pela técnica de remediação *in situ*, ou seja quando aplica-se o tratamento no local da contaminação ou *ex situ*, quando remove-se o material contaminado para ser tratado em outro local, porém a técnica *ex situ* geralmente apresenta maior custo em relação ao *in situ* (SILVA, 2007).

Por outro lado, a remediação *in situ*, tem como principal vantagem a facilidade na sua implementação, o que torna o processo economicamente mais viável, pois não são necessárias escavações, nem disposição final em aterro sanitário ou estações de tratamento do material contaminado, quando comparado com sistema que necessitam de escavação e tratamento (EWEIS *et al*, 1998 *apud* ABDANUR, 2005).

A Tabela 5 ilustra as técnicas baseadas nas propriedades químicas de substâncias e/ou processos físicos que serão utilizados para a retenção, mobilização ou destruição de um determinado contaminante presente no solo (MOERI & SALVADOR, 2003 *apud* SILVA, 2007).

Tabela 5 - Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos no solo

Tecnologias	Tipo	Processo	Descrição	Contaminantes	Referências
Biorremediação	<i>In situ</i>	Biológico	Altera as condições bioquímicas naturais do solo para acelerar a degradação por microrganismo.	CHC e BTEX	Betangur-Galvis <i>et al</i> 2005 Taylor & Jones, 2001 Guerin, 1999
Atenuação Natural	<i>In situ</i>	Biológico	Monitoramento inteligente de parâmetros indicadores de atenuação natural para validar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas.	CHC, BTEX e HPA	Guerin, 1999
Desorção térmica	<i>Ex situ</i>	Térmico	Materiais escavados são incinerados para extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis.	HPA, PCB e pesticidas	Pinã <i>et al.</i> , 1999, Anthony & Wang, 2006;
Lavagem de solo	<i>In situ</i> / <i>Ex situ</i>	Físico-químico	A lavagem do solo através de fluidos apropriados promove a extirpagem e a biodegradação. Compostos químicos como surfactantes podem ser adicionados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes.	CHC e BTEX	Peterson <i>et al.</i> , 1999; Ouyang <i>et al.</i> , 1996; Simonnot & Croze, 2007
Fitorremediação	<i>In situ</i>	Biológico	Plantas apropriadas são utilizadas para promover a extinção/biodegradação de compostos orgânicos e metais do solo.	HPA, pesticidas e metais pesados	Schwartz <i>et al.</i> , 2006; Ouvrard <i>et al.</i> , 2006 Jonet <i>et al.</i> , 2006
Bioventilação	<i>In situ</i>	Biológico	Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através da aeração da zona vadosa.	CHC e BTEX	Moreira, 2002
Air Sparging	<i>In situ</i>	Físico	Remoção física de contaminantes voláteis e semi-voláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada.	CHC, BTEX e HPA	Marley <i>et al.</i> , 1992
Solidificação/estabilização	<i>In situ</i> / <i>Ex situ</i>	Químico/físico	São processos que promovem a imobilização do resíduo através de processo químico e/ou térmicos.	CHC, metais pesados e Radionuclídeos	Moeri & Salvador, 2003; Barna <i>et al.</i> , 2006
Extração por solvente	<i>Ex situ</i>	Químico/físico	Remove a porção afetada do solo e lavagem do mesmo com solventes adequados tais como detergentes, tensoativos ou solventes orgânicos para óleo ou petróleos.	CHCs, BTEX e HPA	Silva <i>et al</i> , 2005

Fonte: Moeri & Salvador, 2003 *apud* Silva, 2007

Conforme Nascimento (2011), com a confirmação da contaminação deve-se levantar a extensão da área contaminada, identificar a origem e efetuar estudos para escolher a melhor técnica de remediação a ser utilizada, reunindo praticidade, economia e eficiência. O autor, partindo deste princípio, abordou em sua pesquisa a técnica de remediação *in situ* utilizando microemulsão fabricada com óleo de coco para remover o óleo diesel do solo, aproveitando-se da abundância desta matéria-prima na região nordeste. Nesta pesquisa, os sistemas microemulsionados mostraram-se eficazes em seu uso como instrumento de lavagem para extrair óleo diesel do solo numa contaminação simulada, com uma taxa de extração de 95%. A desvantagem está relacionada à restrição ao tipo de solo, sendo o solo arenoso o mais propício para aplicação do método.

Os processos de remediação envolvem altos custos, são demorados e levam anos para que os padrões de potabilidade da água sejam atingidos, o que muitas vezes inviabiliza a recuperação de áreas contaminadas. A exemplo dos Estados Unidos que apesar de investimentos de milhões

de dólares na recuperação de solos e águas subterrâneas, não conseguiu atingir um nível satisfatório na maioria dos locais remediados (CORSEUIL, 1997).

Conforme o Tabela 6, o tempo decorrente da remediação apresenta duração média de 10 anos representando situações de tratamento de grandes volumes dos contaminantes do solo e da água subterrânea. No entanto, depende dos fatores de complexidade (ABDANUR, 2005).

Tabela 6 - Comparações entre sistemas de remediação

Local /e ou fonte	Sistema de Remediação Utilizado	Período e/ou tempo de remediação e/ou monitoramento	Solo e/ou água subterrânea	Contaminantes presentes no solo e/ou água subterrânea	Extensão da pluma, Massa e/ou concentração obtida antes da remediação	Resultados obtidos após o período de remediação
Crescent, City EUA (FRTR,2004)	Bombeamento e <i>Air sparging</i>	Remed: 1990 a 1997 Mont: 2003	Água subterrânea	VOC	40000 mg/l ext. da pluma: 1115 m ²	DCP - 5000 mg/l ext. pluma: 465 m ²monit.2003: 2400 mg/l a 6600 mg/l
Tacoma, EUA (FRTR,2002)	Bombeamento e SVE	1988 a 2000	Solo e Água Subterrânea	VOC	PCA (17 a 300 g/l) DCE (30 a 100 g/l) TCE (54 a 130 g/l) PCE (1,6 a 5,4 g/l)	Remoção VOC: Bomb: 6800 kg; SVE: 25 kg
South Hope, EUA (FRTR, 2002)	Bombeamento, <i>Air stripping</i> ; SVE/AS e oxidação química	1996 a 2000	Solo e Água Subterrânea	VOC	TCE (84 g/l) TCA (73 g/l) 1,1-DCE (2,5 g/l) 1,1-DCA (12 mg/l) 1,1,1- TCA (74 mg/l)	Remoção VOC: SVE/AS Bomb/ <i>Air stripping</i> ::4.354 kg ; Oxidação química: TCE 89% 1,1 DCE: 47%
Iowa, EUA (EPA,1988)	Bombeamento e <i>Air stripping</i>	1988 a 1996	Água Subterrânea	VOC	Volume Total líquidos tratados:18.500 m ³	Remoção de massa: 13000 kg
Gresham, EUA (FRTR,2004)	Bombeamento e SVE/AS	1991 a 2004	Solo e Água Subterrânea	VOC e LNAPL	Solo: PCE: (0,09 mg/kg) TCE: (5,5 mg/kg) 1,2-DCE (10 mg/kg) ;Água: PCE (920 mg/l) TCE (11000 mg/l) 1,2-DCE (13000 mg/l)	Remoção de massa: 434 kg de VOC (sendo que 254 kg de água subterrânea, 171 kg do solo e 9 kg pluma de LNAPL)
Eatesgate (FRTR,2004)	SVE	1994 a 1996	Solo e Água Subterrânea	VOC	Benzeno (0,0017 mg/l); Tolueno (0,00063 mg/l)	Níveis de[] abaixo dos limites de detecção para ambos contaminantes.

Fonte: Adaptado de ABDANUR, 2005.

De acordo com a técnica de remediação o tempo do processo é variável. Conforme apresenta Abdanur (2005), em 2004 a FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable) descreveu um estudo relatando que o SVE/AS (Sistema de Extração de Vapores/ Air Sparging) exigiu 13 anos para remediar um local contaminado com VOC (Compostos Orgânicos Voláteis). Para alguns casos, este estudo demonstrou que o processo SVE/AS pode exigir períodos maiores de operação para alcançarem os níveis de concentrações abaixo dos estabelecidos pela legislação.

No Brasil as tecnologias de remediação, Injeção de Ar e a Extração de Vapores do Solo ou Soil Vapor Extraction (SVE) vêm se destacando, por ser uma alternativa de baixo custo e relativa eficiência, podendo ser integradas a outros métodos de remediação. O tempo de tratamento é relativamente curto – entre 1 e 3 anos, sendo que em condições favoráveis este período pode chegar a menos de 1 ano (ROCHA, 2012).

As técnicas mais utilizadas no tratamento de solo contaminado (Tabela 7), divulgado pela agência americana de proteção ambiental (EPA), são:

Tabela 7 - Técnicas de Remediação de Solos Contaminados

<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Extração de vapor (SVE)	Separação física
Biorremediação	Incineração (on-site)
Solidificação/estabilização	Biorremediação
Lavagem	Dessorção térmica
Tratamento químico	Tratamento químico
Outros	Solidificação/estabilização
	Incineração (off-site)
	Outros

Fonte: EUA (2007) *apud* Nascimento (2011)

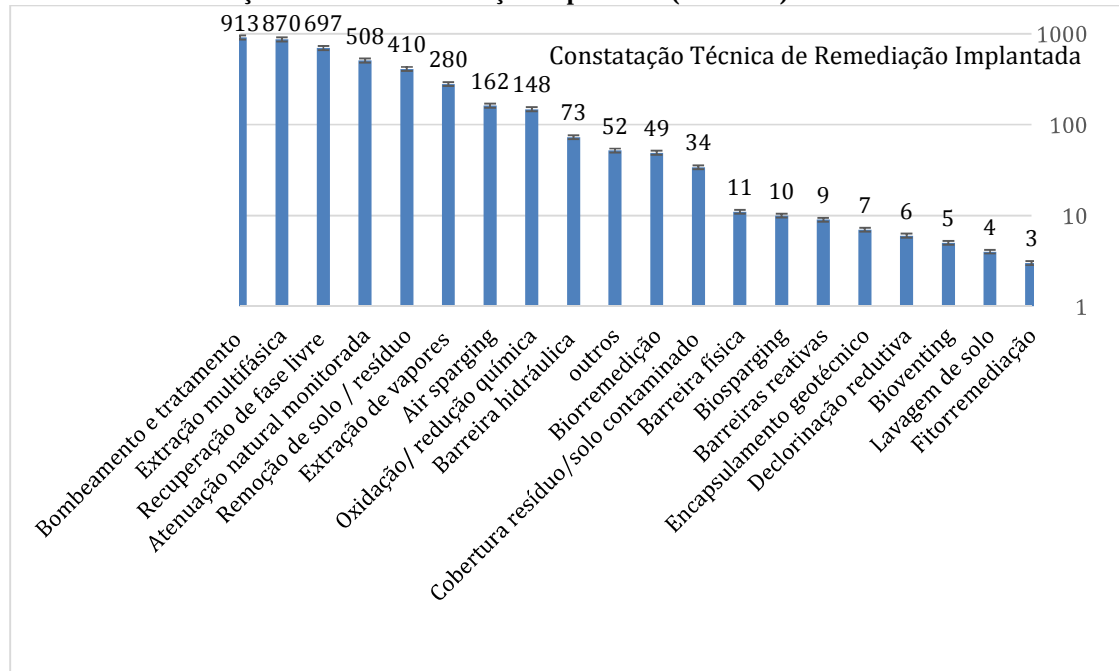
Em 1996 segundo a EPA (*United States Environmental Protection Agency*, 1996) bombeamento e tratamento de água subterrânea contendo NAPL, consiste na técnica mais utilizada para a remediação de aquíferos.

Geralmente a presença de LNAPL em poços de monitoramento está associada à remediação da fase livre, porém mesmo em poços de monitoramento onde a espessura de fase livre observada era superior a um metro, o método escolhido apresentou baixas taxas de recuperação de óleo. Isto demonstra que a caracterização hidrogeológica inadequada, a falta de conhecimento das características físicas do LNAPL e da amplitude de variação de nível d'água levam a falsos diagnósticos baseados na espessura da fase livre (PEDE, 2009).

Já de acordo com Silva (2007), no Estado de São Paulo dentre as técnicas mais utilizadas está a de bombeamento e tratamento.

De acordo com o Gráfico 2, das áreas que se encontram em remediação, ou nas quais a remediação foi finalizada, ou seja, em 2674 áreas, pode-se constatar que o sistema de bombeamento e tratamento, a extração multifásica e a recuperação na fase livre foram as técnicas mais empregadas no tratamento de águas subterrâneas. Para os solos, as Extrações de Vapores (MPE) e a Remoção de solo/resíduo destacam-se como as mais utilizadas (CETESB, 2014).

Gráfico 2 - Constatação técnica de remediação implantada (Dez.2013)



Fonte: Adaptado de CETESB, 2014

Ressalta-se no Gráfico 2, que a tecnologia de extração multifásica (MPE), objeto de estudo deste trabalho aparece como a segunda mais utilizada para remediação, com 870 dos casos sob um total de 913, o que representa 95,2% das técnicas utilizadas.

A biorremediação, pela sua versatilidade e custos operacionais, é um processo que tem sido utilizado para a degradação de BTEX.

Um dos componentes do petróleo mais difícil de degradar sob condições anóxicas é o benzeno. Estudos sobre a biodegradação de poluentes voláteis – como benzeno, xilenos e tolueno em reatores sequenciais anóxicos/microaeróbios tem mostrado que tolueno e p-xilenos são tratáveis sob condições anóxicas, enquanto o benzeno, orto e para-xilenos somente são biodegradáveis sob condições microaeróbias (MAG *et al* , 2001 *apud* TIBURTIUS, *et al.*, 2004)

Nos últimos anos a remediação natural vem ganhando aceitação para a descontaminação do solo e águas subterrâneas, principalmente em locais contaminados por derramamento de derivados de petróleo.

Estudos para avaliar atenuação natural em derramamentos de petróleo, contendo etanol, diesel puro e diesel com etanol, realizados na Fazenda Experimental de Ressecada, Florianópolis SC, demonstram que a atenuação reduz a contaminação pelo efeito de degradação biológica. Contudo as plumas desaparecem somente após 1000 dias de tratamento (TIBURTIUS, *et al.*, 2004).

A remediação natural em áreas contaminadas por hidrocarbonetos se mostra eficiente. Porém, para a escolha correta da técnica a ser utilizada, são necessários alguns estudos que envolvem: caracterização dos meios hidrogeológicos, determinação da extensão da contaminação, propriedades físico-químicas dos contaminantes envolvidos. A avaliação da eficiência consegue-se através do monitoramento periódico dos resultados obtidos na redução da pluma de contaminação (SILVA, 2002).

4.6.5 **Monitoramento**

O sistema de monitoramento tem o papel de acusar a influência de uma determinada fonte de poluição na qualidade da água subterrânea. As amostragens são efetuadas num conjunto de

poços distribuídos estrategicamente, nas proximidades da área de localização dos tanques de armazenamento, oferecendo subsídios para o diagnóstico da situação. A localização estratégica e a construção racional dos poços de monitoramento, aliadas aos métodos eficientes de coleta, condicionamento e análise de amostras, permitem resultados bastante precisos sobre a influência da atividade, na qualidade da água subterrânea (CETESB, 2004).

No caso de postos de combustíveis normalmente são monitorados os compostos BTEX e PAH's, a fim de se verificar contaminações por gasolina, diesel e óleo lubrificante.

Deve-se ter atenção aos poços de monitoramento construídos para investigar LNAPLs, pois os filtros devem se estender acima da franja capilar até abaixo do nível d'água (FETTER, 1993 *apud* MILLER, 2001).

Encerrado o período de monitoramento e mantidas as concentrações dos contaminantes abaixo das metas de remediação, a área é classificada como (AR) Área Reabilitada para o Uso Declarado (CETESB, 2014).

As Licenças de Operação (LO) tem validade de 5 anos, quando a mesma pode ser renovada por igual período mediante solicitação do interessado e atendimento das exigências contidas na licença a ser renovada. A renovação deve ser requerida com antecedência de 120 dias, contados da data expedição de seu prazo de validade. Quando serão então, exigidos alguns documentos e atendimento, dentre eles, os laudos de testes de estanqueidade das linhas e tanques, que devem ser efetuados anualmente. Se na época da renovação não for apresentado os 05 laudos, a mesma deverá apresentar o estudo de passivo ambiental (investigação confirmatória), para a renovação da LO (CONAMA, 2000).

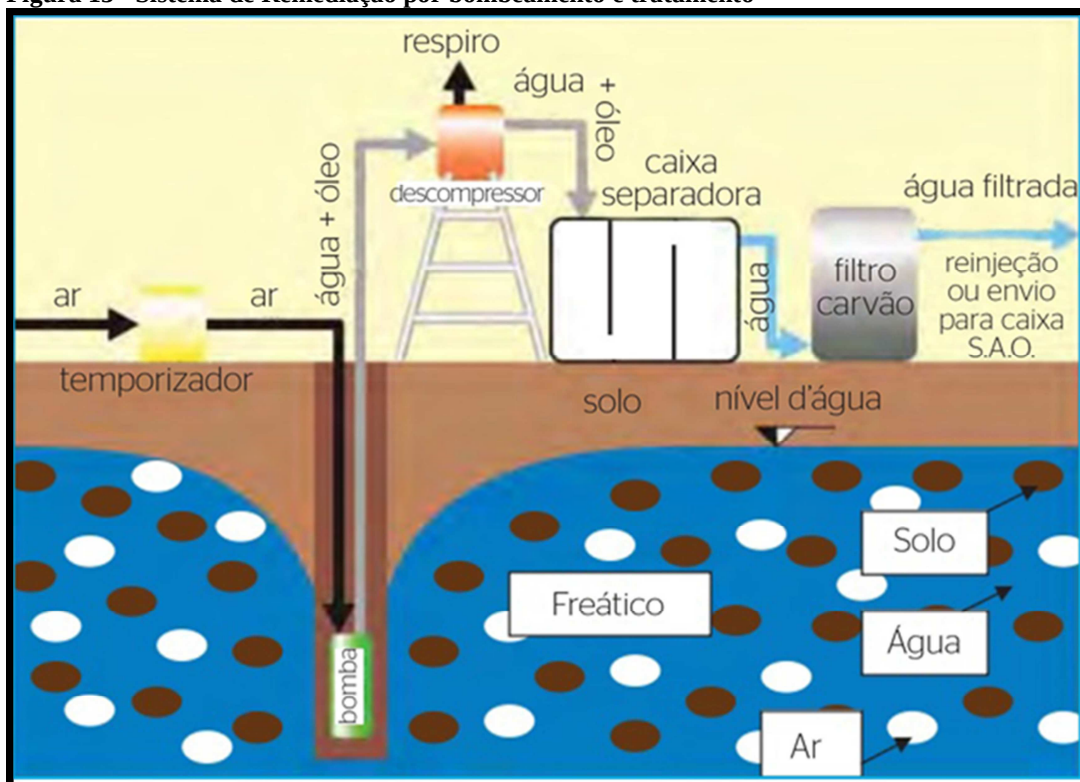
4.7 Sistemas de Remediação

4.7.1 ***Bombeamento e Tratamento - Pump And Treat (PT)***

O sistema de remediação por bombeamento (PT) é um dos sistemas de tratamento de aquíferos mais antigos e consiste no bombeamento da água subsuperficial até a superfície para posterior

tratamento externo de remoção de contaminantes. A unidade externa de tratamento é composta de caixa separadora de óleo, tanques de filtração e tratamento. Como demonstra a Figura 13, o sistema consiste em instalar poços de bombeamento de maneira a interceptar a pluma de LNAPL de modo a conter a migração e reduzir as concentrações do contaminante através da água subterrânea (USEPA, 1996).

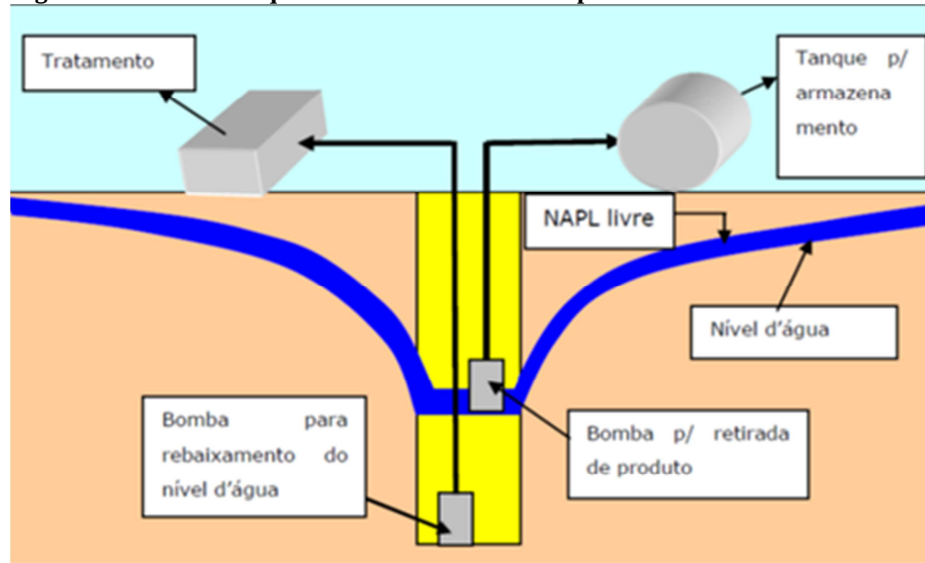
Figura 13 - Sistema de Remediação por bombeamento e tratamento



Fonte: FREIRE, et al., 2014

O Sistema de bombeamento atualmente é utilizado como medida imediata para diminuir o volume de acúmulos de NAPLs em fase livre, como nas piscinas (“pools”) de DNAPLs e nas plumas sobrenadantes de LNAPs (SCHMIDT, 2010). Como no caso da Figura 14, que mostra um sistema esquemático de uma pluma de LNAPL livre sobre o nível de água.

Figura 14 - Desenho esquemático de um sistema duplo de bombeamento de LNAPL.



Fonte: SCHMIDT, 2010

O projeto e construção dos poços são peculiares a cada região e seu posicionamento depende do objetivo a ser alcançado (CETESB, 2001), a saber:

- Eliminar o máximo de contaminantes – os poços são locados imediatamente a jusante ou no núcleo da fonte de contaminação e,
- Conter avanço da pluma – os poços são locados nos limites das plumas.

Fatores como a permeabilidade do solo, impedimentos físicos e extensão da pluma, bem como sua profundidade, são alguns dos principais fatores que devem ser observados na caracterização do local de remediação. O sistema perde a eficiência em solos de baixa permeabilidade contaminados por LNAPL (líquido leve menos denso que a água), pois o transporte dos contaminantes é muito lento (FREIRE, 2011).

No caso de áreas contaminadas com DNAPL's o sistema é utilizado por ser indispensável no controle de migração de plumas de contaminação, porém este processo sozinho pode levar dezenas de anos de operação para atingir níveis de descontaminação aceitáveis dentro dos padrões estabelecidos por critérios de saúde humana e/ou ambientais (OLIVEIRA, 1992).

Os sistemas de bombeamento e tratamento são eficientes na contenção das plumas de contaminação, porém sempre deixam concentrações residuais de contaminantes no aquífero.

Mostra-se eficiente no início do processo, removendo grandes volumes de contaminantes do aquífero, porém como os níveis de concentração tendem a se estabilizar ou decrescem a uma taxa muito baixa, esses sistemas podem operar por anos e não haver novas alterações no quadro. Poços de monitoramento são instalados conjugados aos poços de bombeamento, para monitorar os cones de depressão dos poços de bombeamento a fim de verificar a qualidade da água dentro e fora e verificar se a pluma está avançando, diminuindo ou se esta já se estabilizou. Os resultados da amostragem auxiliam a avaliação do volume de contaminante removido (CETESB, 2001).

Vários estudos realizados comprovam que é muitas vezes difícil reduzir contaminantes dissolvidos abaixo dos padrões de água potável em prazos menores de que 10 anos (EPA, 1994 *apud* ABDANUR, *et al.*, 2005).

Principais Vantagens e Desvantagens da Tecnologia *Pump and Treat* são descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Vantagens e Desvantagens da Tecnologia *Pump and Treat*

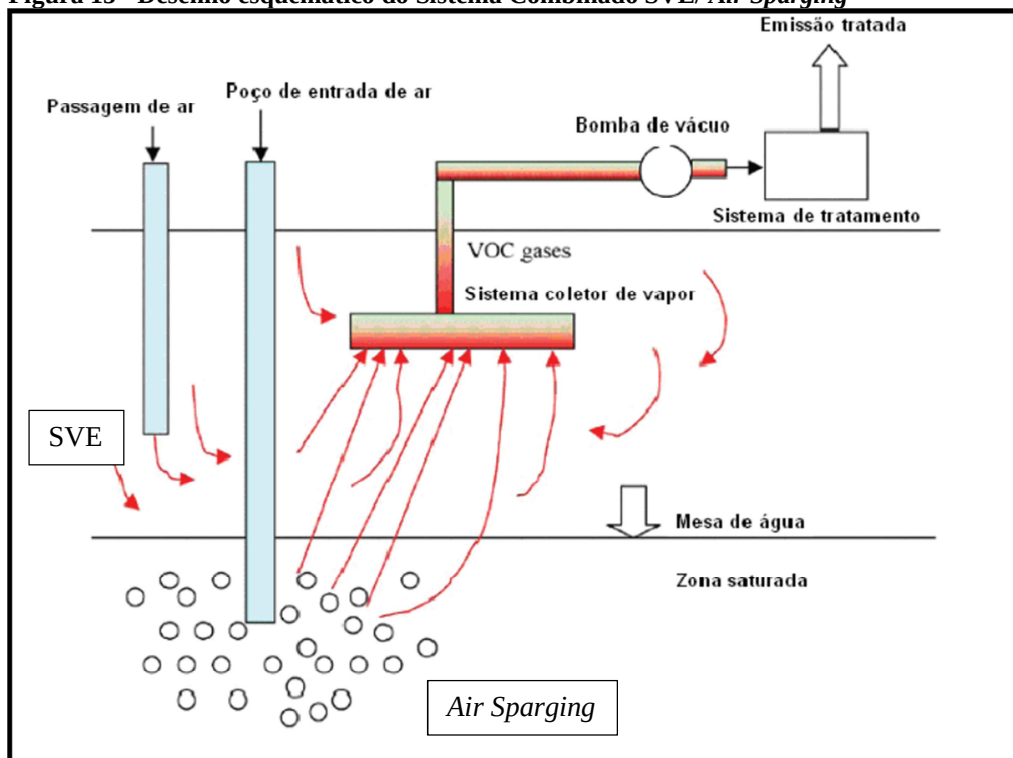
Vantagens	Desvantagens
Flexibilidade do Projeto: os poços podem ser adicionados posteriormente	Se a condutividade é baixa e/ ou a geologia local é complexa e heterogênea, a tecnologia pode não ser a mais adequada para a descontaminação do aquífero
Pode se usar água tratada para a recarga do aquífero	Custos elevados com operação, manutenção e com sistema de monitoramento
Os custos para sua implantação são menores do que para a implantação de barreiras físicas	Requer uso de sofisticados modelos matemáticos para avaliara sua eficiência
Pode-se utilizar os poços de extração para o monitoramento da tecnologia	Requer tempos longos para atingir níveis de contaminação aceitáveis (<i>cleanup</i>)
A água bombeada pode ser tratada por métodos já disponíveis para tratamento de efluentes	Geralmente a tecnologia só é eficiente quando utilizada em conjunto com outras
Evita a migração das plumas de contaminação dissolvidas na água subterrânea para áreas de abastecimento potável em rios, lagos, etc.	Geralmente usadas para aquíferos altamente contaminados, pois a tecnologia possui menor eficiência em concentrações menores

Fonte: adaptado de Santos, 2000 *apud* Tavares, 2013

4.7.2 Extração de Vapores do Solo – Soil Vapor Extraction (SVE)

O sistema é conhecido desde a década de 70, não como tecnologia de tratamento de solo, mas como técnica para impedir que compostos voláteis do solo migrassem até o interior dos edifícios, os mesmos empregados em aterros sanitários. O sistema consiste basicamente de uma coleção de tubos locados ao longo das fundações dos edifícios, onde através de vácuo coletavam vapores orgânicos reduzindo assim a concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs) presentes na zona não saturada de solos. (SILVA, 2009). Conforme demonstra a Figura 15 abaixo:

Figura 15 - Desenho esquemático do Sistema Combinado SVE/ Air Sparging



Fonte: Cruz, 2006 apud Silva, 2009

É uma técnica de biodegradação *in situ* aplicada à zona não saturada e franja capilar que consiste na implantação de poços de injeção de ar (quente ou frio) e poços de extração à vácuo na área contaminada, a fim de acelerar o processo de biodegradação dos compostos de baixa

volatilidade que possam estar presentes. Os vapores extraídos também necessitam ser tratados (FETTER, 1999 *apud* SILVA, 2002).

Os contaminantes derivados de petróleo (BTEX), por serem mais solúveis e voláteis são os mais adequados para o uso deste sistema. (SCHMIDT, 2010).

No início do processo ocorrem as taxas mais altas de remoção dos voláteis, que vão decrescendo ao longo do tempo. Os compostos menos voláteis resistentes e adsorvido nas partículas sólidas são removidos pela biodegradação nos estágios finais (SCHMIDT, 2010).

Os sistemas apresentam as seguintes vantagens:

- Possibilidade de remoção da fase residual no solo na área não saturada e saturada do solo (SVE e *Air Sparging* respectivamente);
- Redução da concentração dos contaminantes nas águas subterrâneas;
- Simplicidade dos equipamentos;
- Baixo custo operacional;
- São adicionadas outras tecnologias de remediação, como a biorremediação aeróbia *in situ*.

Extração de Vapores no solo (SVE)

De acordo com Schimidt (2010), esta técnica de remediação é apropriada a remoção de contaminantes, na zona não saturada do solo onde a técnica consiste na aplicação de grandes quantidades de ar no que passa pelo poro do solo para promover a volatilização dos contaminantes, presentes como fase livres ou residual, e posteriormente puxados pelos poços de extração por sistema de vácuo. A escolha do tratamento dos vapores depende do tipo e concentração do contaminante. O mais utilizado é a adsorção por carbono que trata uma grande quantidade de compostos voláteis.

Na Figura 15, mostrado anteriormente, o poço de extração de vapores na zona não saturada está posicionado acima da franja capilar a fim de impedir que o contaminante atinja a água subterrânea.

De acordo com EPA (1990) *apud* Schmidt (2010), o sucesso do sistema SVE depende de três fatores:

- a) A composição química do LNAPL;
- b) As taxas de fluxo de vapor da zona não saturada;
- c) Percurso dos voláteis em relação a zona de contaminação.

***Air Sparging* (AS)**

O sistema é aplicado em compostos orgânicos voláteis e combustíveis derivados de petróleo.

O sistema de remediação *Air Sparging* estende a aplicação do SVE a solos saturados e águas subterrâneas *in situ*. O sistema consiste na injeção de um gás (ar ou oxigênio) sob pressão, por meio de poços na zona saturada. Na migração através do solo, o ar, volatiliza os contaminantes dissolvidos e favorece a biodegradação de determinados compostos orgânicos. Os contaminantes então migram para a zona vadosa e são removidos pelos poços de extração. Como pode ser demonstrado na Figura 15, a depender do projeto, condições de campo e ajuste das taxas de injeção/extração a utilização do tratamento dos gases poderá não ser necessário (SCHMIDT, 2010).

Alguns fatores que influenciam a sua utilização:

- A permeabilidade do solo na zona saturada;
- A profundidade do lençol freático;
- O tipo de contaminante.

Para IBP (2000) *apud* Schmidt. (2010), o processo *Air Sparging* não é eficiente na remoção na fase residual, uma vez que, nesta fase, os poros estão bloqueados, fazendo com que o ar flua através de caminhos preferencias. Assim, ao impedir que as bolhas ar atinjam grandes áreas de contato com a fase residual, a volatilização do contaminante fica prejudicada.

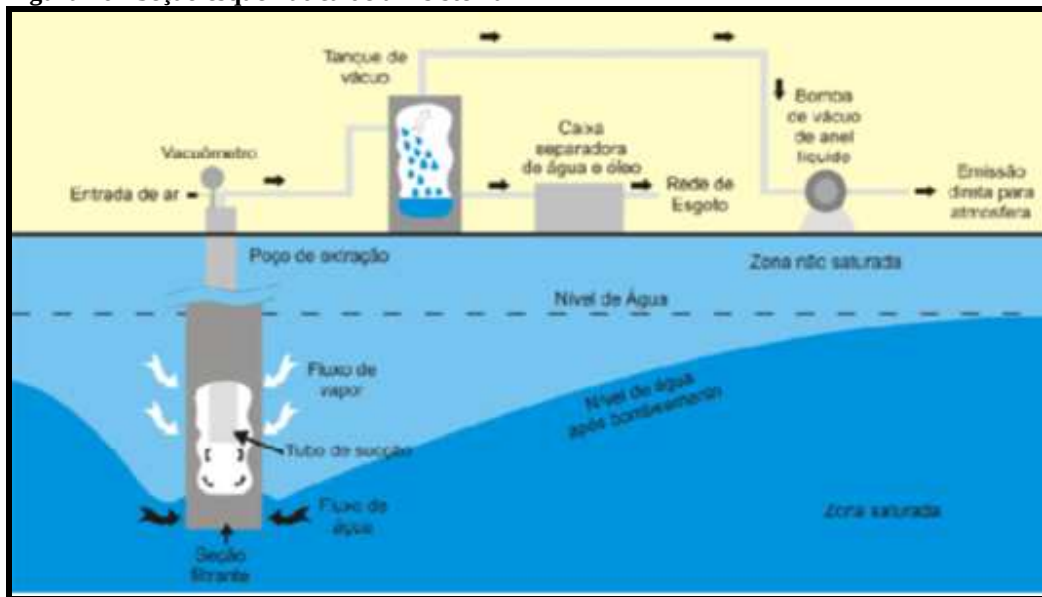
4.7.3 ***Extração Multifásica - Multi-Phase Extraction (MPE)***

Ressalta-se que a tecnologia MPE, objeto de estudo aparece como a segunda técnica mais utilizada conforme Gráfico 2, mostrado anteriormente, a técnica MPE é a segunda técnica mais utilizada para a remediação de áreas.

Segundo Silva (2009), a MPE é uma técnica de remediação *in situ* desenvolvida para extração de fase livre de óleo na fase inicial do processo e, posteriormente, de fase dissolvida na água e de fase vapor presente no solo. É aplicada em áreas contaminadas com produtos químicos líquidos, com menor densidade que a água, os chamados LNAPL ou seja, hidrocarbonetos de petróleo.

Esse processo consiste de aplicação de vácuo em poços de extração locados na região de ocorrência da pluma de contaminação para indução de um fluxo multi-fásico em subsuperfície. A extração da parte líquida causa rebaixamento do nível de água local e consequentemente aumenta a camada não saturada e alguma fase de óleo, extraída através da extração de vapores também associada ao sistema. O vácuo então aplicado induz a migração de vapores através dos poços de extração que, por sua vez, através da disponibilização de oxigênio na zona não saturada acelera a degradação biológica da fase residual dos compostos presentes no solo (SILVA, 2009). A Figura 16 demonstra o processo.

Figura 16 - Seção esquemática de um sistema MPE



Fonte: adaptado de EPA, 1988 *apud* Silva, 2009

De acordo com Silva (2009), a garantia da eficiência do sistema e diminuição de impacto do bombeamento no aquífero, o controle do vácuo ou pressão negativa depende de:

- Conhecimento da característica geológica, hidrogeológica e permeabilidade da área a ser tratada;
- Seleção da posição vertical do tubo de extração;
- Ajuste das válvulas de controle de fluxo do sistema.

A tecnologia MPE é altamente eficaz, desde que se aplicada dentro de um cenário ideal de hidrogeologia e de contaminação. As principais características do sistema são (USEPA, 1999):

- Atua nas três fases de hidrocarbonetos (líquida, vapor e dissolvida);
- Remove contaminante em solos com baixa permeabilidade;
- Utilizada em zonas não saturada, franja capilar e saturada;
- Como a zona de captura por poço é maior, a necessidade de instalação de poços diminui;
- Menor tempo de duração da remediação comparada a outras técnicas similares e;
- Atua na biodegradação natural na zona não saturada.

A condutividade hidráulica é o parâmetro de maior interesse, uma vez que indica a capacidade de uma formação transmitir água. É uma tecnologia apropriada em formações de granulometria fina, apresentando bom rendimento no campo, que vai desde areias finas até silte arenosos (condutividade hidráulica, $K = 10^{-3}$ até 10^{-5} cm/s) (USEPA, 1999).

A Tabela 9, relacionam os parâmetros que determinam a aplicabilidade do sistema MPE.

Tabela 9 - Aplicabilidade da Tecnologia MPE

Parâmetro	Intervalo e Características de Aplicação MPE
Condutividade Hidráulica	Moderada a baixa ($k=10^{-3}$ a 10^{-5} m/s)
Transmissividade	Baixa
Cenário Geológico	Areias e Argilas
Permeabilidade do Ar na Zona Vadosa	Moderada a baixa ($k=10^{-8}$ cm ²)
Características das Formações Abordadas	Sistemas Fraturados e de baixa permeabilidade; Camadas de areia e argila alternadas; Espessura saturada limitada; Nível d'água raso; Franja capilar espessa; Ocorrência de NAPL
Rebaixamento/Taxas de Recuperação	Condições produzindo alto rebaixamento; Baixa recuperação de água subterrânea atingida por bombeamento tradicional
Localização da Contaminação	Zona Vadosa, Zona Saturada, franja Capilar.
Contaminantes	VOCs halogenados; VOCs aromáticos e/ou hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH); Fase livre sobrenadante (LNAPL)
Pressão do Vapor do Contaminante	>1 mm Hg a 20°C
Volatilidade do Contaminante	H>0,01 a 20°C

Fonte: Adaptado de EPA,1999

Uma das suas vantagens está relacionada à capacidade de eficiência em formações de baixa a moderada permeabilidade, além de ser empregada para a remediação de múltiplas fases de contaminação, fases vapor, residuais, dissolvidas, e fases livre, enquanto o bombeamento tradicional trata somente as duas últimas (EPA, 1999).

Algumas vantagens e limitações potenciais estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Sumário de Vantagens e Desvantagens da Tecnologia

Vantagens	Desvantagens
Efetividade em solos de permeabilidade moderada a baixa.	Requer bomba à vácuo ou soprador.
Remoção efetiva de contaminantes em áreas de baixa permeabilidade, onde a única opção diferente para remediação envolva escavação.	Requer técnicas de separação e tratamento de fases diversificadas.
Remediação efetiva de contaminação em fase dissolvida, vapor, residual e não aquosa.	Requer períodos de partida e períodos de ajustes mais longos do que verificados em bombeamentos convencionais.
Aumento do raio de influência e da zona de captura de poços de extração.	Custos de capitais mais elevados do que de bombeamentos convencionais.
Aumento do total de fluidos recuperados, rebaixamento do nível d'água e espalhamento de LNAPL minimizados e transmissividade do aquífero maximizada.	Limitações de profundidade para algumas configurações de MPE.
Remediação efetiva da zona da franja capilar.	
Remediação mais rápida do que verificada em bombeamentos tradicionais	

Fonte: Adaptado de EPA, 1999.

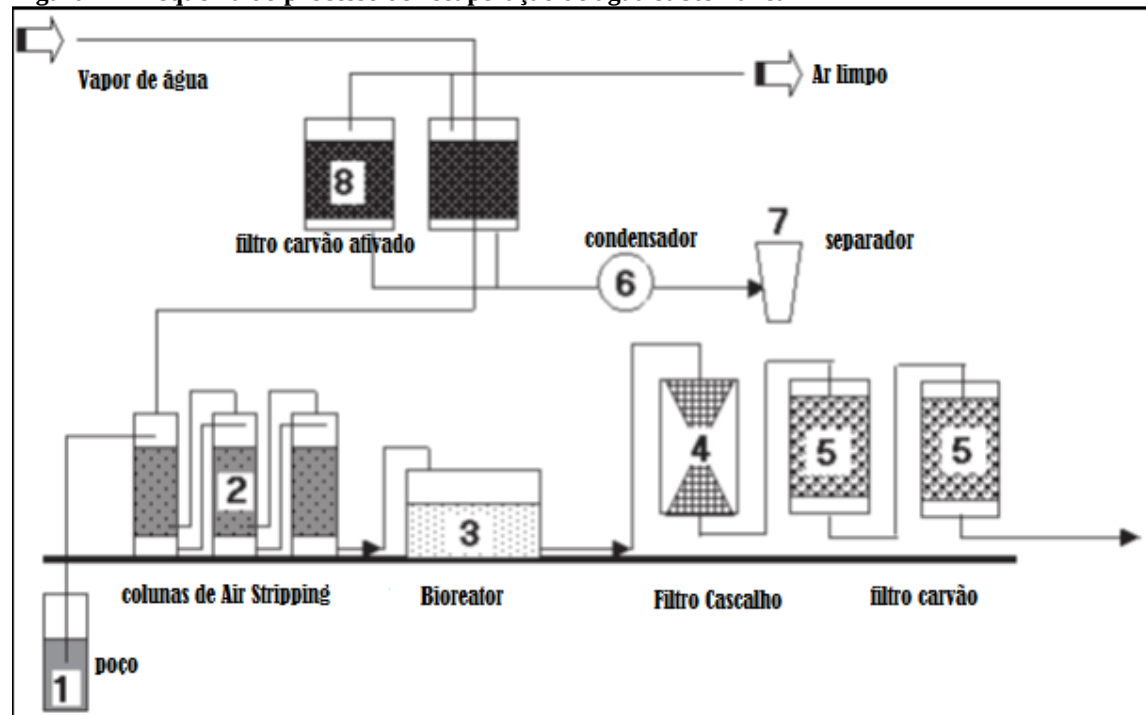
4.7.4 ***Air Striping (AS)***

O *Air Stripping* (AS) é uma tecnologia de remoção do contaminante orgânico por aeração onde a água bombeada contaminada mistura-se a uma corrente de ar descontaminado; o ar faz com que os compostos químicos dissolvidos na água passem para o estado de vapor; esse gás é então coletado e posteriormente tratado (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

O processo *Air Stripping* é o processo mais utilizado na remediação de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos e usualmente está associado ao processo de “*pump and treat*” (PT).

A Figura 17, demonstra o processo.

Figura 17 - Esquema do processo de recuperação de água subterrânea



Fonte: Adaptado de Shianetz (1999) *apud* Tiburtius, *et al.*, (2004)

Legenda: 1- Poço de retirada de água; 2- colunas de “stripping”; 3- biorreator; 4- filtro de cascalho; 5- Filtro de carvão ativado; 6- condensador; 7- separador; 8- filtro de carvão ativado.

A água contaminada é bombeada (1) até o topo da torre e flui por um sistema interno de colunas de “stripping” (2), projetadas para espalhar a água em uma superfície grande. Conforme a água percorre a torre, um ventilador circula o ar pela torre, e as chicanas fazem com que o ar entre em contato com a água. Durante esse contato, o ar remove as substâncias orgânicas dissolvidas na água. Uma torre de fluxo contracorrente recupera o vapor liberando ar limpo à atmosfera (8). Os contaminantes não destruídos passam por um processo de tratamento (3, 4, 5, 6 e 7). (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Segundo Neto, *et al.*, (2000) pode ser utilizada para compostos solúveis e com alta volatilidade, como BTEX. Tem sido eficiente para concentrações acima de 10.000 ppb. Águas com alto teor de ferro (acima de 3mg/l) exigem pré tratamento. Como vantagens e desvantagens podem ser elencadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Vantagens e Desvantagens do sistema

Vantagens	Desvantagens
Sistema simples a ser operado	É uma tecnologia que produz resíduo e precisa ser disposto
Ocupa pouco espaço	O gás removido deve ser tratado
Comprovada confiabilidade	Os padrões de qualidade de água para consumo humano podem ter dificuldade de ser atingido
Pouca especialização na manutenção	O crescimento de bactérias e precipitação de ferro podem colmatar o sistema e exigir mais gastos com manutenção
Aplicada em ampla variações de concentrações de efluente	

Fonte: (NETO, *et al.*, 2000)

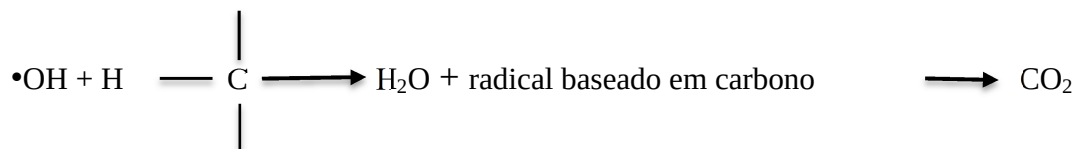
Os custos anuais podem variar entre US\$ 0,10 e US\$ 0,15 para cada 1000 litros de água tratada. Podem chegar a uma eficiência de remoção, dependendo do projeto, de 90 a 99,9% (NETO, *et al.*, 2000).

4.7.5 Processo Oxidativo Avançado (POA)

O processo de degradação de um hidrocarboneto ocorre através de reações oxirredução, nas quais o hidrocarboneto é oxidado (doa elétrons) e um aceptor de elétrons é reduzido (recebe elétrons). Vários compostos atuam como aceptores de elétrons, entre eles podem destacar o O₂, o íon nitrato (NO₃), os óxidos de ferro III, o íon sulfato (SO₄⁻²), entre outros (LOURENÇO, 2006).

De acordo com Andrade, *et al.*, 2010, dentre os processos químicos emergentes para o tratamento de solo, os processos oxidativos avançados (POA), vem se destacando, como uma alternativa para a mitigação de problemas ambientais. Sua eficiência na degradação de petróleo e seus derivados são comprovados, pois envolvem a geração de espécies químicas radicalares e altamente oxidantes, como o radical de hidroxila (OH). Esses radicais hidrolizam contaminantes considerados de difícil degradação, como os hidrocarbonetos, em curto espaço de tempo. A oxidação química consiste na injeção de produtos químicos reativos diretamente no local contaminado, cujo objetivo é degradar os contaminantes por meio de reações químicas que promovem a redução das espécies de interesse presentes em uma determinada área. Os POAs possuem como principal característica a geração de grandes quantidades de radicais livres

(hidroxila:•OH). Os radicais hidroxí são responsáveis pela iniciação de reações de oxidação, atacando o composto orgânico (no caso o hidrocarboneto). Os resultados dessas reações são os compostos CO₂ e H₂O, como representado no esquema:



Dentre os oxidantes disponíveis, o mais empregado é o peróxido de hidrogênio, pois apresentam vantagens em relação aos demais: reatividade elevada, custos baixos, facilidade no manuseio e na aplicação. Dentre as técnicas químicas relacionadas com os POA, as mais utilizadas são: Reagentes de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/H⁺), persulfato, permanganato, ozônio e fotocatalise heterogênea. (LOURENÇO, 2006), (TIBURTIUS, *et al.*, 2005).

O peróxido de hidrogênio possui excelente capacidade de limpeza, agindo como agente de desincrustação, ou seja, atua no desprendimento de descontaminantes adsorvidos na zona não saturada do solo, favorecendo o deslocamento dos contaminantes para a área de interesse.

O potencial redox dos principais oxidantes estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Potencial Redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial Redox (V)
Fluor	3,03
Radical de Hidroxila	2,80
Ozônio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte TEIXEIRA, *et al.*, 2004

Em seus estudos, Tiburtius *et al* (2005), mostraram que águas contaminadas com contaminantes BTEX foram oxidadas pelo processo foto-Feton, obtendo degradação de 95% dos componentes orgânicos anóxica.

No caso 2, objeto de estudo, o composto químico utilizado foi o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com teor a 5%, o qual se decompõe, liberando hidroxilas ($\bullet$ OH), responsáveis pela oxidação dos hidrocarbonetos.

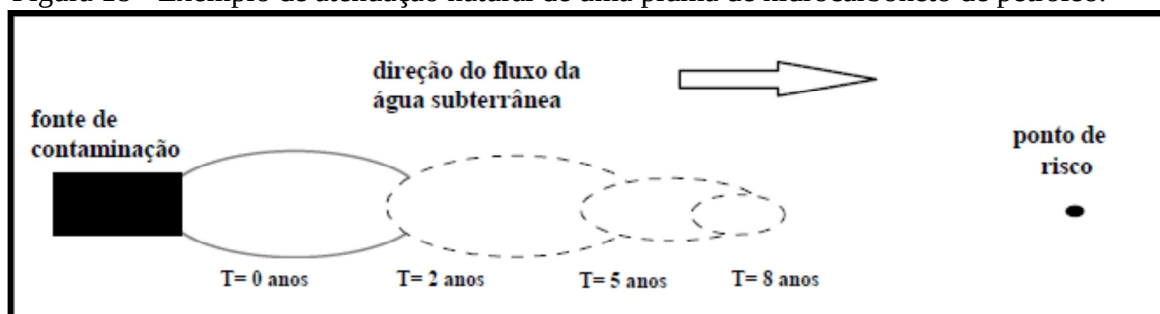
4.7.6 **Biorremediação**

A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia nos mecanismos naturais da atenuação natural para minimizar riscos à saúde. A atenuação natural compreende processos físicos, químicos e biológicos naturais que através da degradação natural causam a transformação ou destruição dos contaminantes, portanto reduz a extensão da contaminação do meio ambiente (CORSEUIL *et al.*, 1997).

De acordo com Tiburtius, *et al.*, 2004, o processo de degradação de um hidrocarboneto ocorre através da oxidação biológica por microrganismos, decompondo a matéria orgânica em substâncias mais simples como CO₂ e H₂O, a custos relativamente baixos. De acordo ainda com o autor, a capacidade de degradação dos microrganismos é bem documentada e existem pesquisas desenvolvidas em regiões frias ou temperadas, mostraram que diversos grupos de bactérias e fungos tem habilidade de degradar componentes de petróleo. Um dos componentes do petróleo mais difícil de degradar sob condições anóxicas, é o benzeno.

De acordo com Corseuil *et al.* (1997), a taxa de biodegradação do contaminante poderá ser mais lenta ou mais rápida dependendo das condições hidrogeológicas do local contaminado. Se a taxa de biodegradação for igual ou maior à taxa de deslocamento dos contaminantes, a pluma deixará de se deslocar e diminuirá de tamanho, conforme demonstrado na Figura 18. A remediação natural torna-se econômica desde que a atenuação natural por si só consiga evitar o deslocamento da pluma, caso contrário, será necessário a implementação outras tecnologias de remediação que acelerem a transformação dos contaminantes.

Figura 18 - Exemplo de atenuação natural de uma pluma de hidrocarboneto de petróleo.



Fonte: CORSEUIL *et al.* (1997)

De acordo com literatura estudada, a Biorremediação é uma técnica aplicada para a remoção de compostos adsorvidos na zona não saturada do solo, uma vez que apenas o bombeamento não consegue a eficiência esperada.

De acordo com Corseuil (1994), baixas populações de microrganismos tipicamente presentes em sistemas subsuperficiais podem resultar em significantes períodos de retardo antes do início da biodegradação, mesmo em condições favoráveis de oxigênio e nutrientes. Os compostos de Nitrogênio, Fosforo e Potássio (NPK) são nutrientes inorgânicos capazes de estimular a proliferação de tais microrganismos que promovem a degradação do hidrocarboneto.

De acordo com USEPA, 1992 *apud* Mariano, 2006, os processos hidrogeológicos que influenciam a biorremediação são:

- Permeabilidade do solo e materiais de subsuperfície;
- Tipo de solo: areia e o cascalho favorecem o transporte de nutrientes;
- Profundidade do nível d'Água;
- Concentração de minerais;
- Potencial Redox;
- pH;
- Temperatura.

A ausência de fase livre é um fator determinante no sucesso da biorremediação. A presença de fase livre impede a regressão da mesma (MARIANO, 2006).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo, foram selecionados dados dos relatórios técnicos da remediação efetuados por empresas de consultorias denominadas empresa A e B, em dois postos de revenda de combustíveis próximos a região de Avaré - SP.

Os postos de revenda de combustíveis, objeto do estudo foram caracterizados como áreas contaminadas pela CETESB, devido à presença hidrocarbonetos no solo, ocasionados pelo vazamento de tanques de armazenamento de combustível.

Através dos resultados obtidos nos planos de monitoramentos, efetuados de acordo com a DD no 263/2009/P da CETESB, efetuados pelas consultorias contratadas (A e B) responsáveis pela execução e operação da remediação das áreas contaminadas dos postos de revenda de combustíveis foram possíveis atingir os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

Com a leitura dos relatórios de investigação, análise de risco, implantação e operação do sistema de remediação e compilação dos dados pertinentes foram elaboradas um relato dos sistemas de remediação aplicados nos dois postos de revenda de combustíveis localizados nos municípios Taguaí e Itaporanga no Estado de São Paulo, aqui denominados Caso 1 e Caso 2 respectivamente:

- Caso 1- o sistema de remediação utilizado foi bombeamento e tratamento (*Pump And Treat*) (PT) para a remoção de contaminante na fase livre combinado com Processo Extração Multifásica (MPE) para as demais fases;
- Caso 2- o sistema de remediação utilizado foi Bombeamento e Tratamento (PT) combinado com o processo *Air Sparging* concomitante com biorremediação e processo da oxidação avançada (POA).

Na fundamentação teórica foram efetuadas pesquisas bibliográficas sobre o assunto abordado.

Para a discussão dos resultados foram utilizados os resultados obtidos na aplicação das tecnologias de remediação para a descontaminação do solo e água subterrânea dos postos objeto de estudo, efetuados em duas etapas:

- Para aplicabilidade dos sistemas de remediação foram verificados o atingimento das metas nos PCs e HS, efetuados através dos resultados de coletas de água subterrânea nos poços de monitoramento para as análises dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol durante o processo de remediação. As metas foram estipuladas no Plano de Intervenção efetuadas pelas consultorias durante o estudo de investigação detalhada, durante a qual foram identificadas concentrações de hidrocarbonetos acima dos Valores de Intervenção da CETESB (2005) nas amostras de solo e água subterrânea, bem como, a presença de fase livre
- Na avaliação da eficiência e comparativo dos dados foram utilizados os resultados das análises obtidas nas campanhas de monitoramento. Com os dados compilados, aplicou-se a equação 1, SHARMA, *et al.*, (2004):

$$\varepsilon(\%) = 1 - (C_f / C_0) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- ε : é a eficiência da remediação;
- C_f : concentração final do contaminante;
- C_0 : concentração inicial de contaminante

No comparativo de resultados foram utilizados trabalhos efetuados na mesma região. A tabela de comparativo traz dados compilados de eficiência na remoção de contaminantes e suas respectivas técnicas aplicadas, informações quanto ao tempo de duração da remediação, matriz remediada (solo/água subterrânea), contaminantes presentes e suas concentrações de início e término da remediação.

5.1.1 *Localização das Áreas de Estudo*

Os postos se localizam na região sudoeste do Estado de São Paulo, nos Municípios de Taguaí e Itaporanga, ficam a cerca de 350 km da Capital Paulista (Figura 19), podendo ser utilizada a Rodovia Castelo Branco, até Avaré, seguindo então pelas rodovias SP-255 João Mellão e SP-249 Alfredo Oliveira de Carvalho até Taguaí (Caso 1), e também pela a Rodovia Castelo Branco, até Avaré , seguindo a Rodovia João Melão até Coronel Macedo seguindo pela BR 272 até ao município de Itaporanga(Caso 2).

Figura 19 - Localização dos Municípios

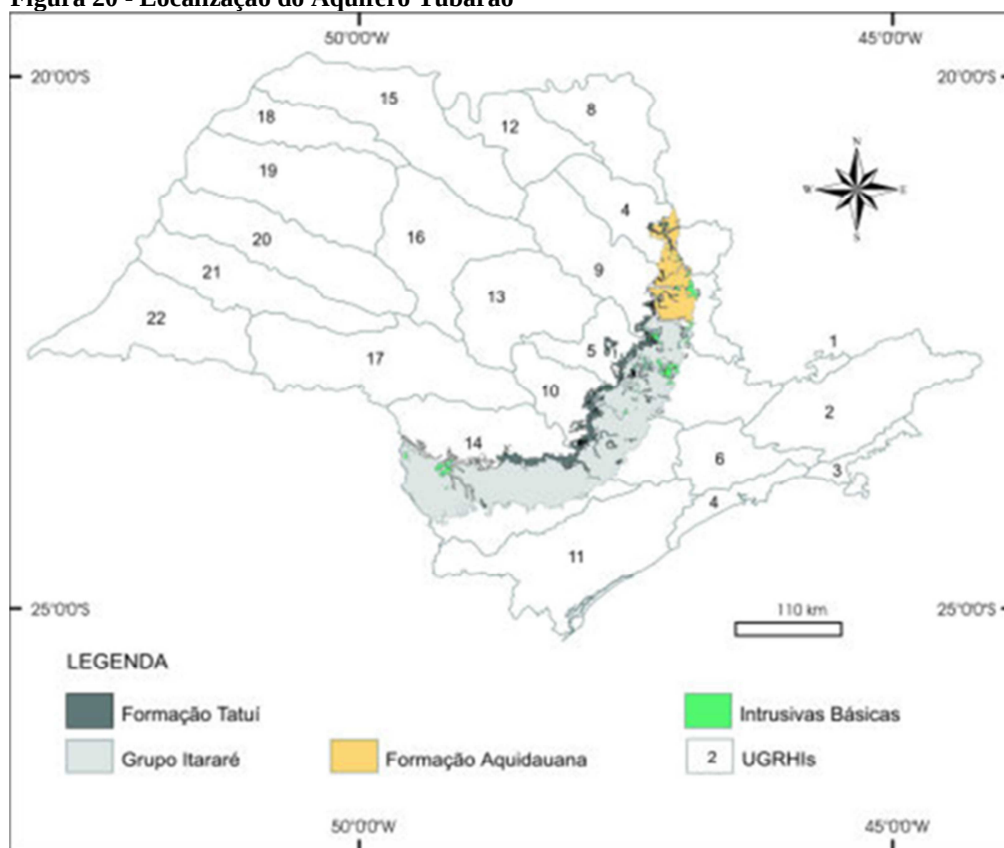


Fonte: "<https://commons.wikimedia.org/>

5.1.2 *Características Geológicas e Hidrogeológica das Áreas*

Os dois municípios situam-se na Bacia Hidrográfica do Alto Paranapanema – UGRHI 14, sobre o Aquífero Tubarão (Figura 20), o qual é constituído por unidades geológicas do grupo Itararé, Formação Aquidauana e grupo Guatá, que contém as Formações Tatuí, Rio Bonito e Palermo.

Figura 20 - Localização do Aquífero Tubarão



Fonte: Geologia e delimitação do aquífero com base no mapa geológico do Estado de São Paulo –CPRM / SGB – (Perrota *et al*, 2005)

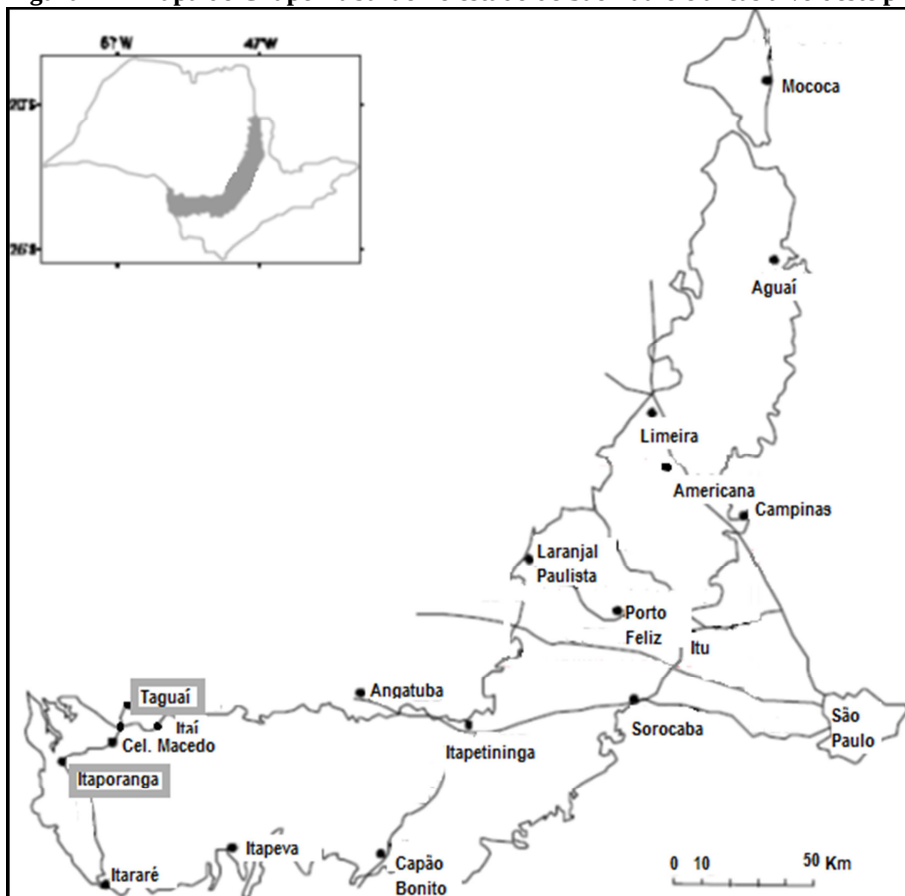
O Grupo Tubarão é formado por sedimentos neopaleozóicos da Bacia do Paraná, sendo 22.000 m² no Estado de São Paulo, sendo divididos em dois pacotes, o inferior constituído de rochas do Subgrupo Itararé e Formação Aquidauana; e o superior representados pela Formação Tatuí (VIDAL, 2002).

As características geológicas e hidrogeológicas dos municípios de Itaporanga e Taguaí estão inseridas no domínio da Província da Depressão Periférica Paulista, as quais se caracterizam pela predominância de rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Os solos da região são compostos, principalmente, por Argissolos Vermelho-Amarelos, Latossolos Vermelhos e Vermelho-Amarelos.

A Litologia das áreas estudadas é composta por solo argilo siltoso.

Na Figura 21, está a localização das principais cidades do Estado de São Paulo que compõe o Grupo Tubarão e assinaladas as cidades objeto de estudo.

Figura 21 - Mapa do Grupo Tubarão no estado de São Paulo e áreas alvo deste projeto



Fonte: Adaptado de (VIDAL, 2002)

As águas do Aquífero Tubarão são fracamente salinas, bicabornatadas sódicas (Grupo Itararé) e secundariamente bicabornatadas cálcicas (Formação Aquidauana) ou mistas (DAEE 1981, 1982). O pH varia de 4,8 a 8,9.

As faixas de vazão explorável para o aquífero Tubarão foram determinadas a partir de um conjunto de 765 poços selecionados, os quais apresentam variações de 0 a 40 m³/h, com predominância de 0 a 10 m³/h (DAEE, 2005).

5.1.3 *Histórico das Áreas*

CASO 1

O posto de revenda de combustível iniciou suas atividades em julho de 1984.

A região do entorno do auto posto é composta por estabelecimentos comerciais, residenciais, uma área de pasto e um poço tubular profundo.

Está instalado em um terreno com área total de 2.219,47 m², dividida em área de abastecimento, borracharia, lavador de autos, barracão, depósito, restaurante, conveniência e escritório. Suas instalações originais eram compostas por 06 tanques de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC), sendo 01 para gasolina comum, 01 para gasolina aditivada, 01 para álcool e 03 para óleo diesel.

Em 2005, o auto posto foi convocado pela CETESB, com base na Resolução Conama 273 e Resolução SMA nº 05/01 para reforma completa de suas instalações. Neste caso, de acordo com a CETESB dentre outras exigências técnicas, os postos são obrigados a substituir todos seus tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis com idade de 15 (quinze) anos ou por apresentarem vazamentos e ainda solicitar a Licença Prévia de instalação (antes da reforma) e a Licença de Operação (depois de realizada a adequação das instalações).

Após a reforma, o posto passou a operar com 2 tanques bicompartimentados com capacidade de 30 m³ (15/15) cada, sendo um tanque para gasolina e álcool e o outro para óleo diesel, (Figura 22).

Os tanques antigos foram desativados, desgaseificados, inertizados e preenchidos com argamassa mista de cal e areia. Os efluentes dos serviços passam por caixa de areia e caixa separadora de água/óleo antes de serem lançados na rede pública de esgoto operada pela SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

O sistema de abastecimento de água do posto em questão é composto por um poço tipo cacimba, um poço subterrâneo e uma ligação de água na rede de abastecimento público operada pela SABESP.

Em dezembro de 2004 para a Investigação de Passivo ambiental foram instalados 04 poços de monitoramento. Foram locados e perfurados 04 poços de monitoramentos (PM 01 a PM 04), onde foi detectado a presença de produto sobrenadante no lençol freático.

O auto posto em 12 de maio de 2005 recebeu o auto de infração (CESTEB) com Penalidade de Advertência, a qual faz exigência de investigação detalhada e avaliação de risco à saúde humana de acordo com o Procedimento para a Identificação de Passivos Ambientais em Sistemas de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC), (CETESB, 2015), no seu item 3.2.2.

“Caso as concentrações observadas sejam superiores aos valores de NABR considerados, deve ser realizada a investigação detalhada e a avaliação de risco específica para a área”.

A partir desta data, após a descoberta da contaminação, começam os trabalhos de remediação para a recuperação da área.

Iniciaram-se em julho de 2005 os trabalhos de investigação detalhada. Foram executadas mais 04 sondagens (ST 05 a ST 08). A pluma foi então, delimitada próxima aos poços de monitoramento onde houve o derramamento (PM01, PM02, PM3 e PM04); detectada fase livre do produto no PM 02 (40 cm) e inferido que a pluma de fase livre estava migrando para SW-NE.

Em julho de 2008, foram executadas mais 11 sondagens ambientais e instalados 11 poços de monitoramento. Delimitou-se a pluma de fase livre nos poços PM-06, PM-07, PM-08, PM-09, PM-11 e PM-12 e a Análise de Risco.

Conforme a análise de risco, a ocupação do ambiente no entorno num raio a partir de 200 metros de perímetro, é caracterizada pela existência de: Comércio diversos (2), Residências (1), Terrenos vagos (3), Barracão (4), Velório (5), Oficina (6), Chácaras, Pasto (7) e Poço tubular profundo Figura 23.

Figura 23 - Ocupação no entorno do posto



Fonte: Relatório Consex Engenharia, 2015

O posto estudado, de acordo com o prescrito na NBR/ABNT 13.786, que classifica as instalações da análise do ambiente do entorno, enquadrando-se na Classe 2 no raio considerado.

Em 27 de fevereiro de 2009, por exigência da CETESB foram efetuadas análises da água do poço cacimba, localizado a 300 m do empreendimento (dados não disponível do resultado).

O Posto revendedor de combustível obteve a Licença de Operação em 19 de março de 2009.

Em 23 de março de 2009, o posto recebeu uma nova notificação da CETESB, a qual faz a exigência da recuperação completa da fase livre e apresentação da Investigação Detalhada e Plano de Intervenção. Foram executadas mais 09 sondagens ambientais e instalados 09 poços de monitoramento (PM 17–PM27), onde foi detectada a presença de fase livre de produto sobrenadante no (PM-04) com espessura de 53 cm;

Já em 23 de outubro de 2009, devido a presença de fase livre no poço (PM-04), foi implantado na área do posto um sistema de bombeamento e tratamento para a remoção de FL (fase livre), o qual operou até 29 de março de 2010, onde foram recuperados nesse período 3,80 litros do produto;

Em 18 de agosto de 2010, o auto posto recebeu o Auto de Infração – Imposição de Penalidade Multa. As exigências foram:

- Apresentar relatório de Investigação Detalhada e Plano de Intervenção;

- Realizar a recuperação completa da FL.

- Implantar medidas de intervenção de acordo com o cronograma apresentado no relatório de Investigação Detalhada e Plano de Intervenção com as exigências a serem cumpridas de acordo com a DD 103/2007 de 27 de julho de 2007.

No período de 11 de setembro a 10 de novembro de 2010, foram realizadas amostragens da água subterrânea dos 18 poços de monitoramento existentes, 2 poços de captação de água subterrânea e 2 novos poços de monitoramento instalados (PM-26 e PM-27). Foram coletadas, no total, 22 amostras de água para análise em laboratório dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol. Os resultados analíticos revelaram que o composto benzeno nos poços: PM-02, PM-03, PM-05, PM-09, PM-13, PM-16, PM-22, PM-24 e PM-26 apresentaram concentrações acima dos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB. Foram ainda detectados produtos sobrenadantes (FL) no lençol freático, nos poços PB-01, PM-01 e PM-04, com espessuras de 3 cm, 1 cm e 5 cm respectivamente. Nesta fase foi delimitada a pluma de fase dissolvida de benzeno e definidas as metas de remediação a serem atingidas durante o processo de remediação.

Em dezembro de 2010 foi concluído o relatório de Investigação Detalhada e Plano de Intervenção.

Na Investigação Detalhada e Plano de Intervenção, foram definidas as metas de remediação a serem atingidas e determinadas os HS's (Hot Spots) e os POE's (Ponto de exposição). Os HS's são os PM-01, PM-04 e PB-01, pois todos apresentaram Fase Livre durante o monitoramento ambiental. Os POE's definidos foram:

1. O POE's para IVAFA (inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea) e para IVAAA (inalação de vapores em ambientes abertos a partir da água subterrânea) é a primeira propriedade externa e a jusante da área do posto, localizada na Rodovia. É uma propriedade rural, mas considerado neste estudo como residencial. As distâncias dos HS's ao POE's são: PM-01 = 100,89 m, PM-04 = 92,56 m e PB-01 = 86,20 m.

2. O POE_{com1} para IVAFA é um receptor localizado dentro do prédio do posto. As distâncias dos HS's ao POE_{com1} são: PM-01 = 10,74 m, PM-04 = 17,10 m e PB-01 = 15,34 m.

3. O POE_{com2} para IVAAA é um receptor localizado sobre a pluma de FL e junto ao HS. A distância do HS ao POE_{com2} é igual a zero para todos.

Como existe FL de produto imiscível sobrenadante no lençol freático a Meta de Remediação é sua total remoção. Para a fase dissolvida, as metas de remediação a serem atingi-

das nos HS's foram as mais restritivas, que corresponde ao cenário de IVAFA. As metas de remediação definidas atingidas no HS para IVAFA comercial, estão descritas na Tabela 13.

Tabela 13 - Metas de Remediação no HS e IVAFA comercial

Contaminante	µg/l
Benzeno	892
Etilbenzeno	2730
Xilenos	22200
Naftaleno	2630

Fonte: Adaptado de Relatório Consex Engenhaia, 2015

Para as demais SQIs, não existem metas de remediação nas tabelas de CMAs constantes da DD no 263/2009/P da CETESB.

A primeira fase do sistema de Bombeamento operou de 09/09/2006 a 31/05/2008, onde foram 2.116.470,9 litros bombeados de água no total e recuperados 573 litros de óleo diesel. A segunda fase do sistema de bombeamento teve início em outubro de 2009, devido à presença ainda da fase livre no PM -04 (0,53 m), o mesmo, continuou operando até 29 de março de 2010. Durante este período foram recuperados 3,80 litros do produto.

Em 15 de setembro de 2011 foi implantado o sistema de remediação MPE, onde foram instalados 05 poços de extração (PE02, PE03, PE04, PE05 e PE06), e o poço de bombeamento PB1 foi adaptado para poço de extração (PE01).

Em agosto de 2013, foi encerrado o sistema de remediação.

O sistema de remediação operou por 2245 dias, aproximadamente 06 anos.

Com os dados e estudos concluídos, foram escolhidos os sistemas de remediação, dentre os vários existentes, levando em consideração o mais eficiente de acordo com as características da região. Para a remoção da fase livre foi utilizado o sistema *Pump and Treat* (PT), e a fim de melhorar a eficiência na remoção do contaminante das demais fases, o sistema *Multi-Phase Extraction* (MPE), uma vez que só o sistema de bombeamento não alcançaria o objetivo definido no plano de intervenção.

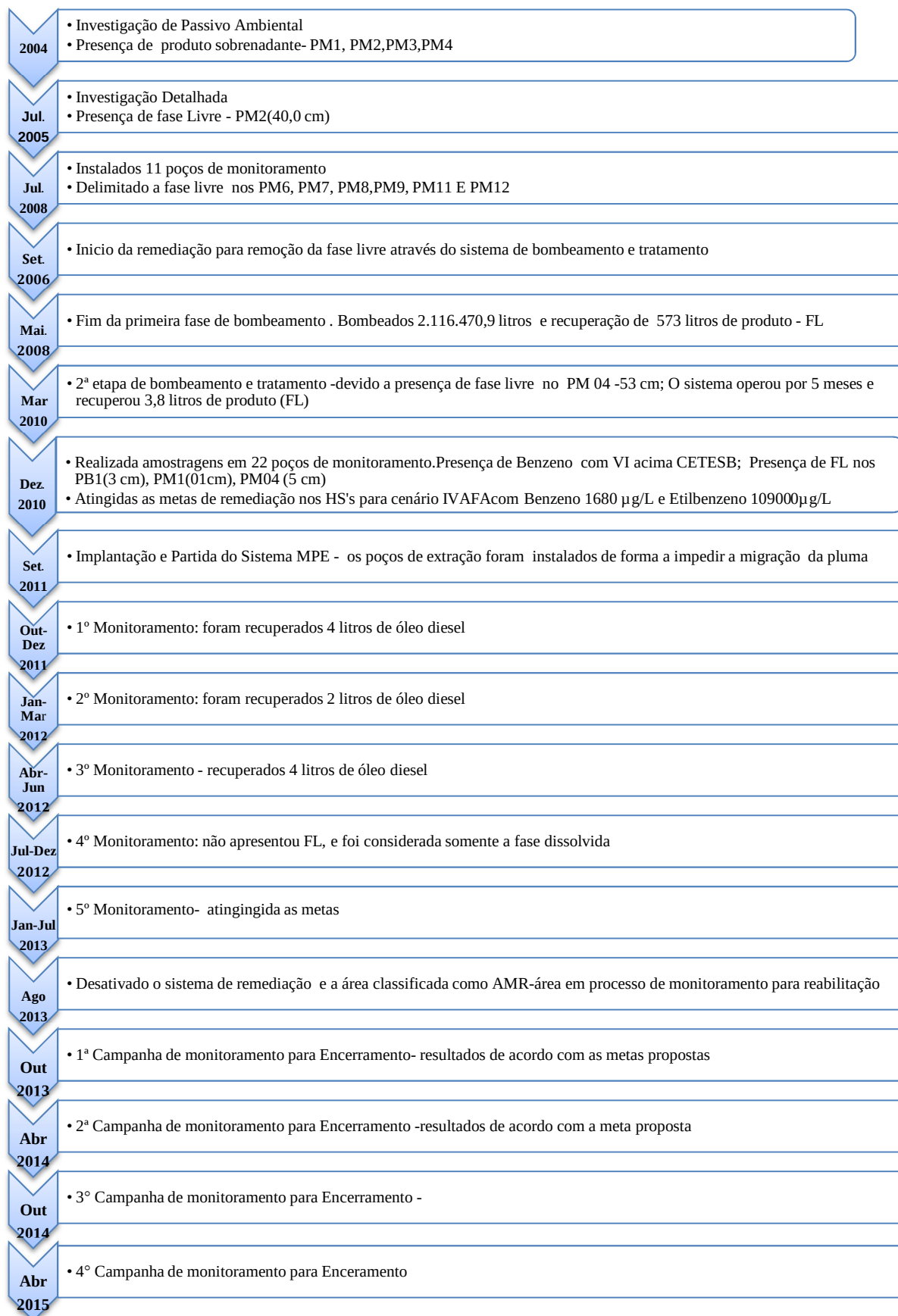
Ao final da implantação foi emitido o relatório técnico de implantação do sistema de remediação, operação e monitoramento. Após cada campanha mensal e trimestral do monitoramento analítico foi emitido um relatório técnico de avaliação do sistema e ao final da remediação foi emitido também o relatório técnico de conclusão.

Com informações obtidas ao longo do processo de monitoramento da remediação foi possível acompanhar a eficiência do processo de remediação através das análises da qualidade ambiental do solo e da água subterrânea.

De acordo com os resultados analíticos dos poços PM-01, PB-01 e PM-04 há presença de fase livre de produto sobrenadante com espessuras de 0,03 m, 0,01 m e 0,05m respectivamente.

As principais ações do processo de remediação na área estão descritas na Figura 24.

Figura 24 - Resumo do histórico do processo de remediação



CASO 2

O auto posto foi convocado pela CETESB, com base nas Resolução Conama 273 e Resolução SMA nº 05/01 para adequação do sistema.

Em fevereiro de 2009, o Posto de Combustível passou por um processo investigativo de Passivo Ambiental executado pela empresa A, no qual os resultados analíticos das amostras de solo e água não indicaram concentrações de BTEX e PAH acima dos Valores de Intervenção da CETESB (2005).

Em virtude de um vazamento de um tanque de combustível, em março de 2010, executado então o estudo de Investigação Detalhada, durante a qual foram identificadas concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores de Intervenção (CETESB, 2005). As fases detectadas encontram-se resumidas na Tabela 14.

Tabela 14 - Resumo das fases detectadas na Investigação Detalhada

Local	Fase	Parâmetro
PT11 e PT16	Fase dissolvida	Benzeno, Xilenos Totais, Naftaleno, Fenantreno
PT16	Fase Retida	Benzeno
PT11, PT10, PT11, PT12, PT16	Fase Livre	-----

Ainda em março de 2010, delimitada as plumas de contaminação (PT13, PT14, PT15, PT17, PT19 e PT20) e iniciado o processo de remediação, aplicado o sistema PT, cujo objetivo inicial foi a remoção da fase livre, concomitantemente, ao tratamento da potencial fase dissolvida remanescente.

Em 09/06/2010 foram detectadas a presença de fase livre PT1-2,358 m, PT4-0,499 m, PT10-0,016 m, PT11-0,350 m, PT12-3,520 m, PT16-0,018 m.

Já em setembro de 2010, foi realizada a Análise da Cava de 05 tanques (TQ1 a TQ5) e removidos da área do auto posto, cujos resultados analíticos das amostras de solo indicaram a presença de Benzeno (TQ1) acima dos valores de intervenção da CETESB (2005).

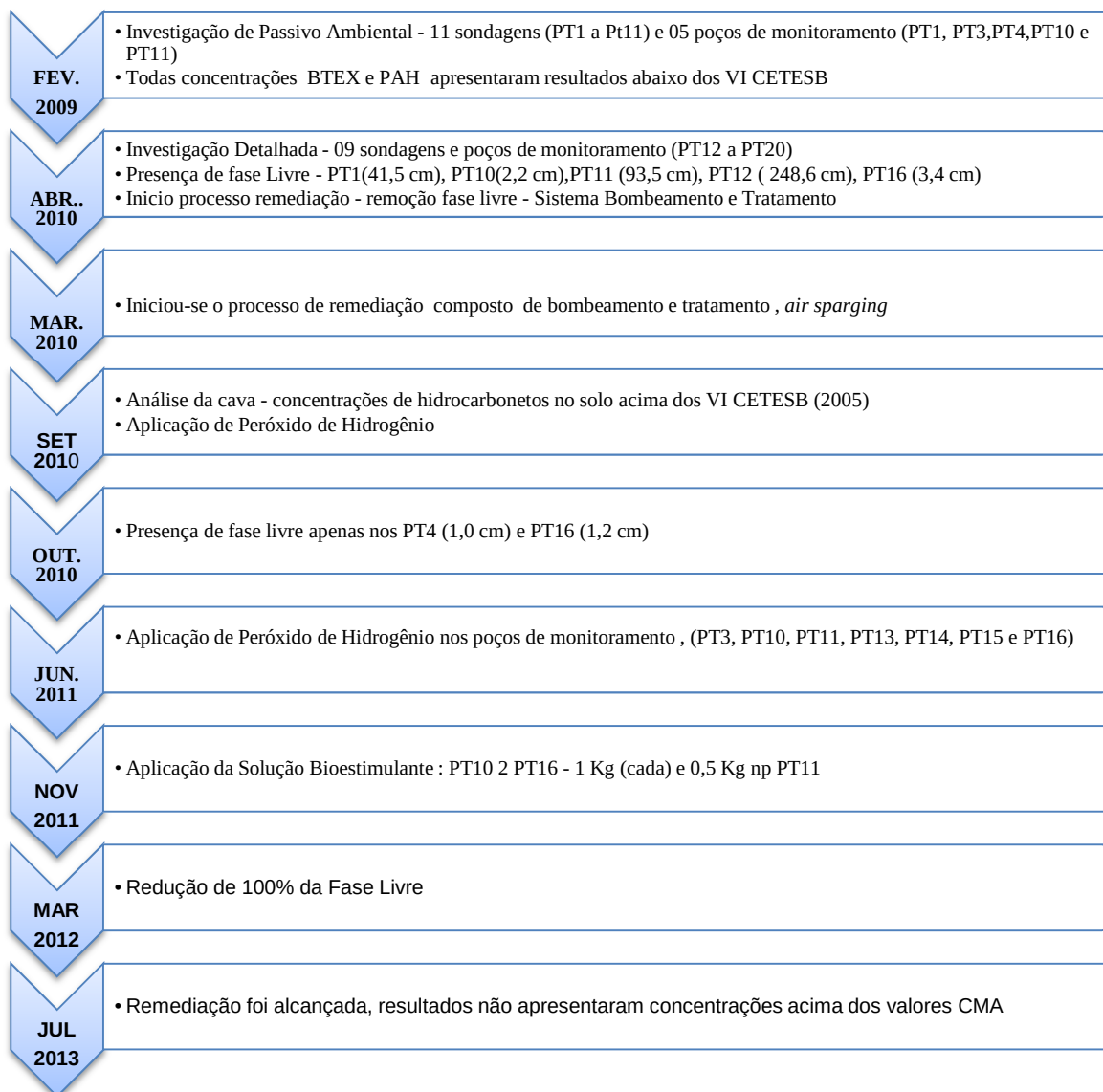
No monitoramento de 06/10/10, apresentaram fase livre apenas os poços de monitoramento PT4-0,010 m e PT16-0,012 m.

Aplicado nos poços de monitoramento (PT3, PT10, PT11, PT13, PT14, PT15 e PT16), peróxido de hidrogênio em 09/06/2011.

Em 08/11/2011, início da aplicação da solução nutritiva de bioestimulante nos poços de monitoramento PT10 e PT16 (1 Kg cada) e PT11 (0,5 Kg).

Redução de 100% da quantidade de fase livre detectada inicialmente e apesar presença de fase livre apenas no PT16 (0, 1 cm) ocorreu em 20/03/2012. Segue na Figura 25 o esquema com resumo do histórico.

Figura 25 - Resumo do histórico da contaminação do auto posto



5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 *Caso 01*

Qualidade do Solo e Água Subterrânea

Na investigação detalhada foram identificadas as seguintes fases:

1- Fase Livre

A Fase livre, identificada nos poços de monitoramento PM2 e PM4, estão descritas na Tabela 15.

Tabela 15 - Fase Livre

Data	Fase Livre (cm)	
	PM2	PM4
Julho/2005	40	
Março/2009		53

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

2- Fase Dissolvida

Foram analisados os parâmetros de BTEX e PAH nas amostras dos poços de monitoramento: PM1, PM2, PM3, PM4, PM5, PM6, PM7, PM8, PM9, PM11, PM12, PM22, PM23, PM24, PM26, PM27. Para os parâmetros de BTEX nas amostras coletadas em PM1, PM2, PM4, PM8 e PM22 a presença de Benzeno em concentrações que ultrapassam os Valores de Intervenção da CETESB (2005), conforme resumo descrito na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise dos Parâmetros BTEX e PAH –Água

Parâmetros		LQ (µg L ⁻¹)	Amostras 27/03/2013					V.I CETESB - Água
			PM1	PM2	PM4	PM8	PM22	
BTEX	Benzeno	0,703	<0,900	5,983	207,00	7,525	5,983	5,00
	Tolueno	1,00	<0,900	<0,900	<4,500	91,33	<0,900	700,00
	Etilbenzeno	1,00	<0,900	<0,900	15,09	29,33	<0,900	300,00
	Xilenos Totais	2,750	13,320	<0,900	330,10	276,9	<0,900	500,00
	BTEX total		13,320	5,983	553,00	7,525	5,983	
PAH	Naftaleno	0,155	2,13	2,24	66,1	19,8	2,24	140,00
	Fenantreno	0,238	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	140,00
	Benzo (a) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,70
	Indeno (1,2,3) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,17
	Dibenzo (a,h) Antraceno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,18
	PAH's Total		2,13	2,24	66,1	19,8	2,24	

L.Q – Limite de Quantificação Laboratorial

V.I – Valores de Intervenção de CETESB (2005) para águas subterrâneas

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

O cenário inicial da contaminação é compreendido por uma pluma de fase livre e dissolvida de hidrocarbonetos de petróleo, caracterizado com óleo diesel, compreendendo a antiga área de tancagem com migração SW-NE.

Remediação da área

A técnica de remediação por Extração Multifásica (MPE) foi escolhido devido ao quadro de contaminação identificado na Investigação Detalhada e Plano de Intervenção, bem como as características hidrogeológicas e geológicas da área, as quais atendem a implantação desta técnica de remediação, sendo:

- Presença da pluma de contaminação em fase livre de óleo diesel;
- Presença de pluma de contaminação de fase dissolvida de hidrocarbonetos de petróleo;
- Litologia composta por solo argilo-siltoso.

Como pode-se notar os itens acima atendem a aplicabilidade da técnica MPE na área conforme descrita na Tabela 9.

O MPE é uma técnica de remediação aplicada à recuperação de hidrocarbonetos de petróleo. É aplicado *in situ* e, tem o objetivo a recuperação simultânea da fase livre, dissolvida, vapor e adsorvida de contaminantes, na zona saturada e não saturada.

Para a remoção da fase livre do contaminante foram instalados na área um sistema conhecido como Bombeamento e Tratamento - *Pump And Treat* (PT). A fase livre orgânica foi captada pelo sistema e destinada em tambores. Esse sistema operou por um período (09/09/2006 a 31/05/2008), onde foram bombeados 2.116.470,9 litros de água no total, a uma vazão média de 174,80 l/h e, recuperados 573 litros de produto, a uma média de 0,69 l/dia;

A fase gasosa passa por sistema de filtro por adsorção de carvão ativado para ser liberado na atmosfera. Tanto para lançamento na atmosfera ou lançamento na rede pública as concentrações de contaminantes deverão estar abaixo dos limites estabelecidos pela CETESB e/ou PLA's. Devido à circulação de ar proporcionada pela extração a vácuo, de forma indireta atua na biorremediação, pois proporciona condições favoráveis para a atividade microbiana.

Juntamente com a fase de implantação do sistema de remediação, foi realizada uma amostragem inicial da água subterrânea dos pontos de coletas nos poços de monitoramento, para análise dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol, que serviu como base de comparação com campanhas futuras de amostragem.

Após o “*start up*” foi realizado monitoramento analítico mensal dos parâmetros físicos, químicos e campanhas amostrais trimestrais de água para análise de compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais), PAH e Etanol.

A Tabela 17, apresenta as campanhas que foram realizadas durante a operação do sistema de remediação.

Tabela 17 - Campanhas de Amostragem de Água Subterrânea		
Campanhas	Águas Subterrâneas	Parâmetros
Inicial	8 amostras	BTEX, PAH e Etanol
	27 amostras	Físico Químico
		Nutrientes e Microbiológicos
Mensal	16 amostras	BTEX, PAH e Etanol
	27 amostras	Físico Químico
Trimestral	16 amostras	BTEX, PAH e Etanol
Final	16 amostras	BTEX, PAH e Etanol

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

As rotinas operacionais consistiram em: medições mensais do nível de água; amostragem de água subterrânea, e manutenção preventiva e corretiva do sistema de remediação.

O sistema MPE, começou a operar em setembro de 2011. Foram instalados 5 poços de extração e o poço de bombeamento PB-01 foi adaptado para poço de extração.

Para a Implantação do sistema MPE foram realizados os seguintes serviços:

- Instalação de 05 poços de extração: PE-02, PE-03, PE-04, PE-05 e PE-06, além da adaptação do poço de bombeamento, PB-1 em poço de extração PE-01;

- Instalação de infraestrutura subterrânea;

- Instalação do container contendo o sistema de remediação (MPE);

- Ligação da infraestrutura subterrânea ao container;

- Monitoramento dos níveis d'água dos poços;

- Coleta de amostras de água subterrânea nos poços de monitoramento para análise dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol;

A Figura 26, ilustra as instalações do posto, o sistema de remediação, os poços de monitoramento (PM) e os poços de extração (PE).

Para avaliar a eficiência do sistema de remediação, bem como comprovar a remoção dos contaminantes e a consequente redução nas plumas de contaminação de fase livre e dissolvida foram realizados monitoramentos mensais dos parâmetros físicos químicos e campanhas amostrais trimestrais e dos monitoramentos mensais, os quais possibilitaram ajustes à técnica durante o período de operação do sistema.

Comportamento dos Compostos Orgânicos Voláteis

O monitoramento teve objetivo de observar a recuperação da contaminação em fase vapor.

Foram observadas leituras de VOC nos poços PM-01, PM-04 e PM08, conforme Tabela 18.

Tabela 18

Tabela 18 – Compostos Orgânicos Voláteis

Poço	2011	2012				
	Out.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Dez.
PM-01	19	40	40		0	0
PM-04	0	40	40	42	0	0
PM-08	111	0	0	0	0	0

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

Pode-se verificar em dezembro de 2012, uma redução na massa dos vapores de compostos orgânicos em 100%.

Comportamento da Fase Livre

Comparando a fase livre detectada na Investigação Detalhada, (em julho de 2005) nos poços de monitoramento PM2(40,00 cm), com as campanhas de monitoramento efetuadas, podemos observar que a FL não é detectada desde setembro de 2011 nos poços PM 02 e PM 04, e desde fevereiro de 2012 no PM1. Em julho de 2005 foi detectada fase livre em PM4 não apresentou fase livre, entretanto, o em julho de 2009 apresentou fase livre de 53,00 cm. E não é mais identificada desde setembro de 2011. O mesmo aconteceu nos PM1 e PB1.

Pode-se verificar nos Gráfico 3 e Gráfico 4, que em setembro de 2011, após a completa eliminação da fase livre teve início o sistema de remediação – MPE.

Gráfico 3 - Comportamento Fase Livre (2005 a 2015)

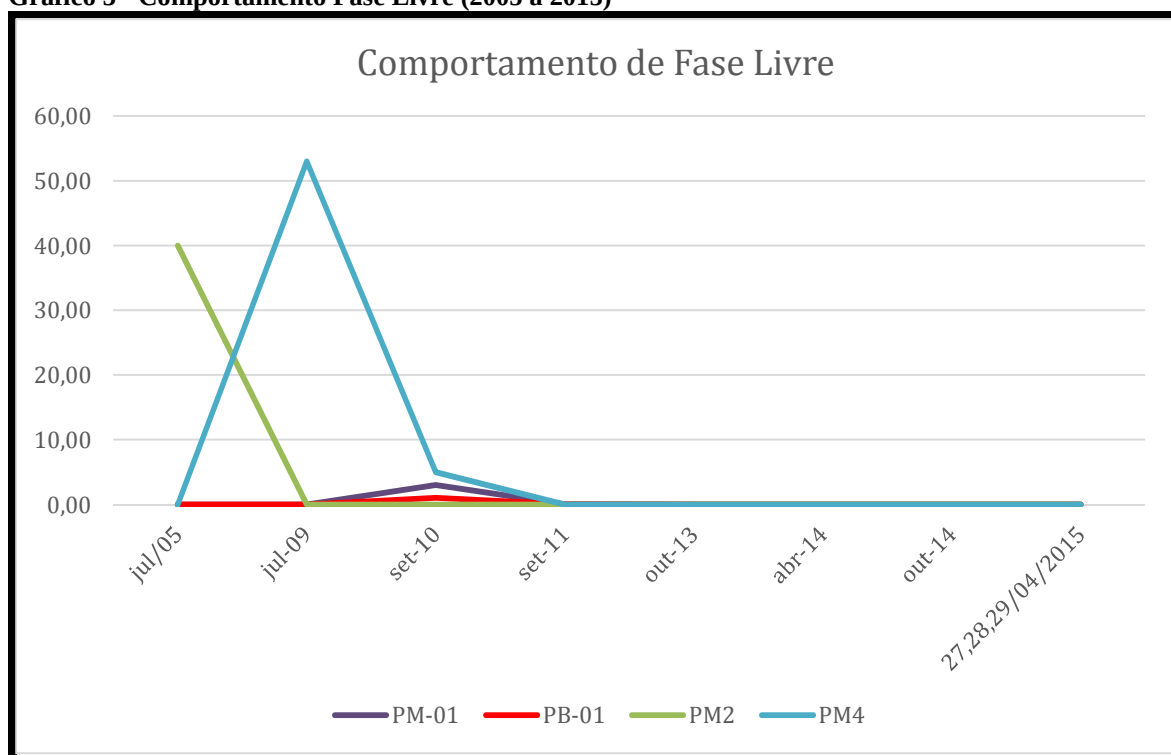
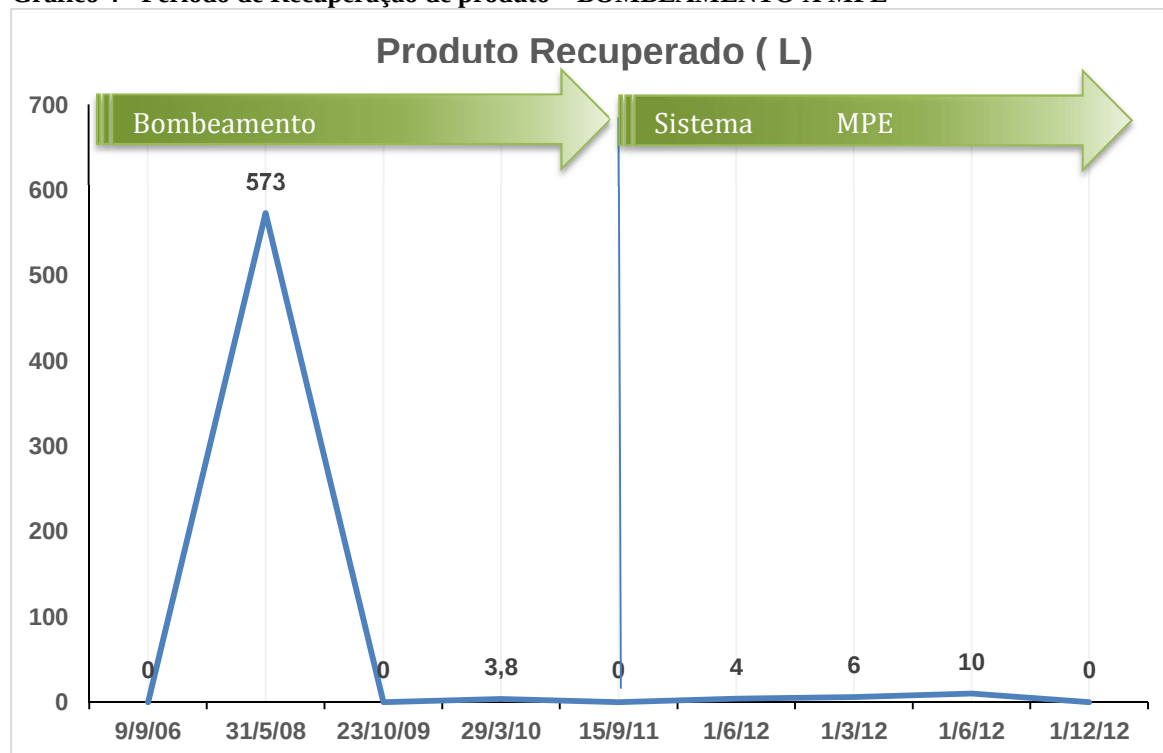


Gráfico 4 - Período de Recuperação de produto – BOMBEAMENTO X MPE



De modo geral, o sistema de bombeamento e tratamento instalado no posto foi eficiente na remediação da pluma em fase livre e atenuação das concentrações em fase dissolvida.

Na fase livre, o sistema de bombeamento apesar de ser eficiente na eliminação do contaminante, não apresentou a eficácia esperada como relatados em outros trabalhos. A exemplo, do estudo de Abdanur (2005), o sistema de bombeamento implementado para remediar o aquífero freático contaminado com hidrocarbonetos (LNAPL) operou no período de agosto de 2003 a junho de 2004, ou seja, menos de 01 (um) ano, atingindo redução na espessura da pluma em aproximadamente 98% do valor encontrado no início da remediação.

Comportamento da fase dissolvida nos poços de monitoramento

Comparando os resultados analíticos obtidos na campanha de monitoramento para encerramento, em 29/04/2015, podem-se observar os seguintes cenários:

1- Cenário IA – Ingestão de Água Subterrânea

Podem-se verificar na Tabela 19, os poços de monitoramentos, PM01(22,08 µg/ l), PM02 (23,13µg/ l), PM04(35,11 µg/ l), PM22 (24,89 µg/ l) e PM23(45,45 µg/ l) foram detectados presença de benzeno acima dos valores permitidos na água.

Em função dessas concentrações acima da CMA para IA, deve-se manter MCI -Medida de Controle Institucional, com restrição de uso de água subterrânea do aquífero livre identificado na área de estudo.

Tabela 19 - Redução das concentrações de poluentes na água subterrânea (Benzeno)

Amostragem Benzeno	PM1 µg/ l	PM2 µg/ l	PM3 µg/ l	PM4 µg/ l	PM5 µg/ l	PM8 µg/ l	PM9 µg/ l	PM22 µg/ l	PM23 µg/ l
23/07/2013	3,04	< 0,900	< 0,900	2,909	< 0,900	< 0,900	< 0,900	< 0,900	< 0,900
09/10/2013	< 0,900	5,983	< 0,900	207,00	< 0,900	7,525	5,60	126,8	169,9
11/04/2014	< 0,900	6,828	6,053	249,90	7,195	5,736	4,682	251,4	279,3
08/10/2014	10,61	40,14	< 0,900	360,40	< 0,900	< 0,900	< 0,900	< 0,900	< 0,900
29/04/2015	22,08	23,13	< 0,900	35,11	< 0,900	< 0,900	< 0,900	24,89	45,41

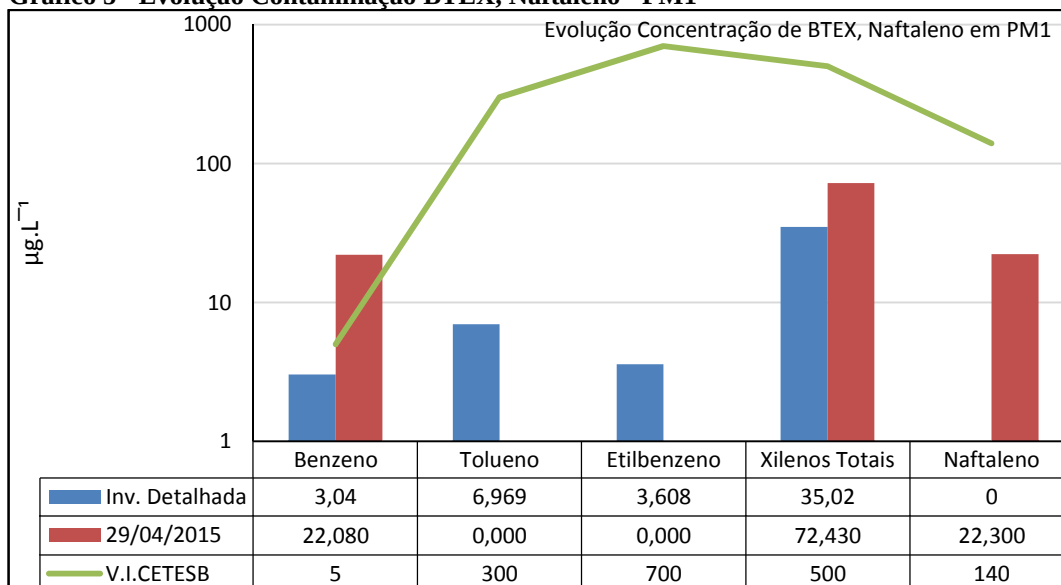
Demais SQI's, as concentrações ficaram com os valores abaixo da CMA para IA;

2- Cenário IVAFA_{com}

Os resultados analíticos indicaram que as concentrações de todas as SQIs analisadas ficaram abaixo das CMAs.

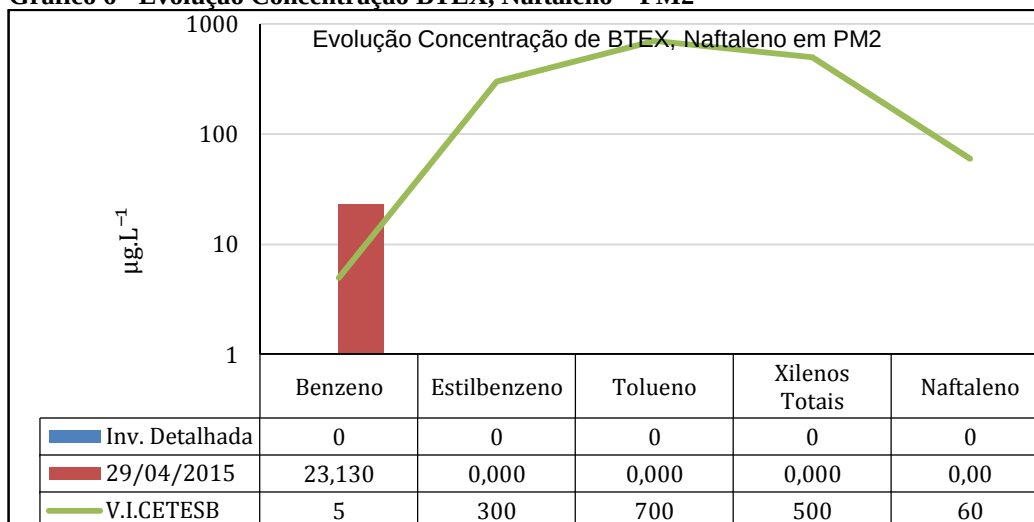
Os gráficos abaixo demonstram o comportamento da fase dissolvida nos poços PM1, PM2, PM22, PM4 e PM23 de maiores relevâncias.

Houve aumento da concentração do composto Benzeno no PM1, conforme Gráfico 5.

Gráfico 5 - Evolução Contaminação BTEX, Naftaleno - PM1

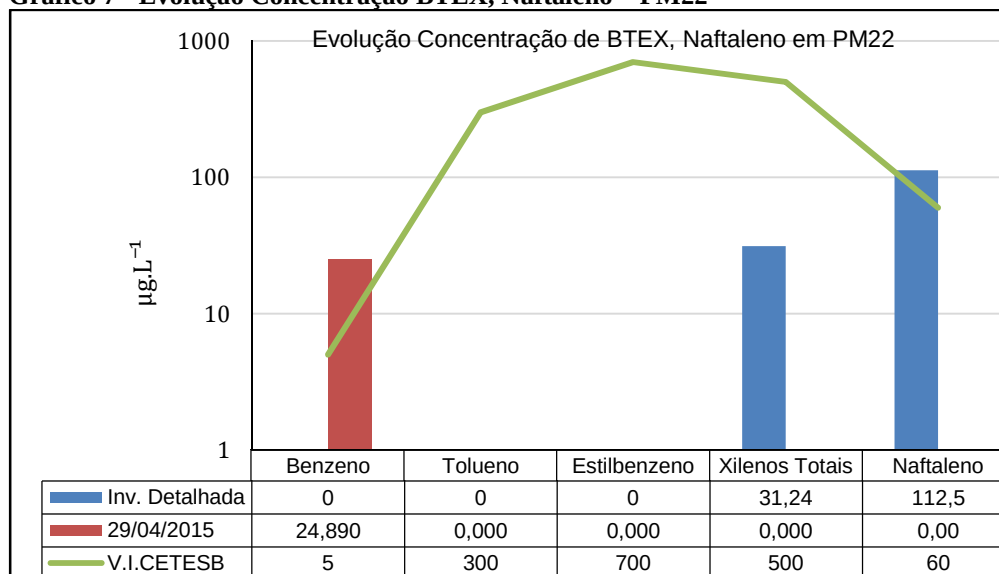
Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

No poço de monitoramento PM2, onde não haviam presença de compostos BTEX e PAH, houve em 29/05/2015 a presença de Benzeno acima de valor de IV CETESB, conforme pode-se verificar no Gráfico 6.

Gráfico 6 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno – PM2

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

Analisando-se o composto Naftaleno e Xilenos Totais, no Gráfico 7, pode-se observar redução de 100% do composto Naftaleno no poço PM22, o que não ocorreu com o composto Benzeno onde houve o aumento da concentração.

Gráfico 7 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno – PM22

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

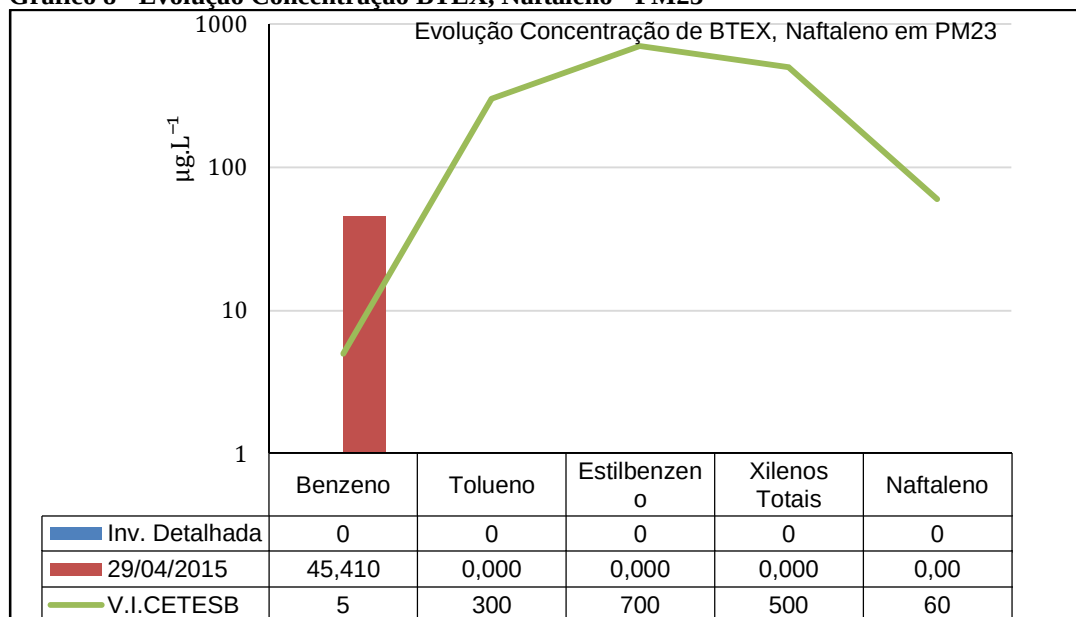
Na Tabela 20, nota-se a redução de 100% do composto Naftaleno no PM 22.

Tabela 20 - Redução das concentrações de poluentes na água subterrânea (Naftaleno)

Amostragem	PM01 µg/l	PM02 µg/l	PM03 µg/l	PM04 µg/l	PM05 µg/l	PM08 µg/l	PM09 µg/l	PM22 µg/l	PM23 µg/l
23/07/2013	<0,05	< 0,050	< 0,050	1,430	< 0,050	< 0,050	2,18	112,5	< 0,050
09/10/2013	2,13	5,983	< 0,050	66,10	< 0,050	19,8	1,39	1,45	< 0,050
11/04/2014	< 0,050	6,828	< 0,050	34,1	< 0,050	1,38	< 0,050	< 0,050	< 0,050
08/10/2014	8,02	40,14	< 0,050	1,17	< 0,050	5,67	< 0,050	< 0,050	3,25
29/04/2015	22,30	23,13	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050

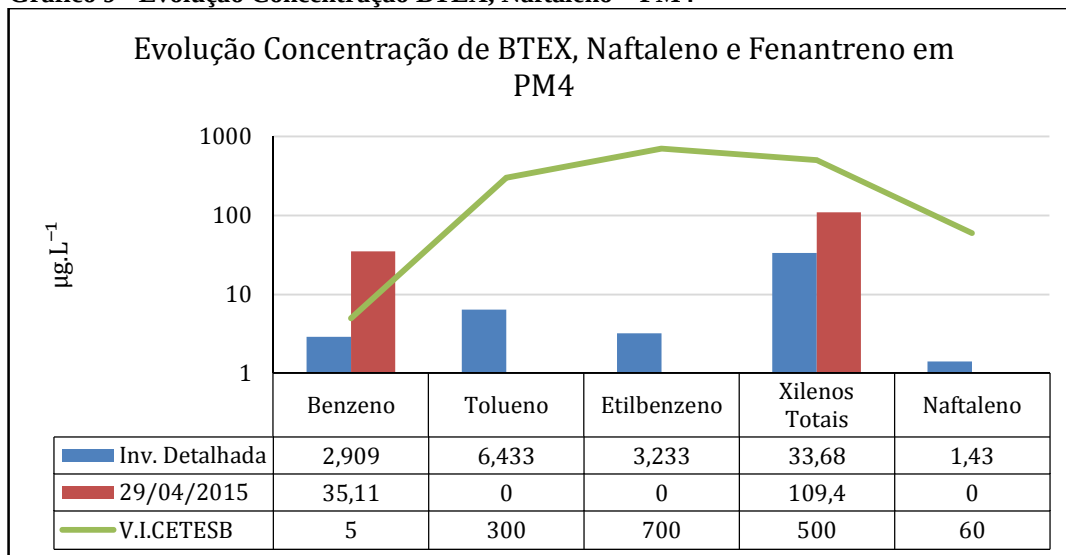
Fonte: ^a Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

No Gráfico 8, pode-se verificar a redução de 100% dos contaminantes exceto a concentração de Benzeno que ficou acima do CMA.

Gráfico 8 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno - PM23

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

No PM4, comparando-se os resultados obtidos na 5ª Campanha de monitoramento para encerramento em (29/04/2015), pode-se notar que a concentração de Benzeno ($35,11\mu\text{g.L}^{-1}$) ficou acima do CMA e presença de Xilenos Totais ($109,10\mu\text{g.L}^{-1}$), porém abaixo CMA, conforme Gráfico 9.

Gráfico 9 - Evolução Concentração BTEX, Naftaleno – PM4

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

Em virtude dos resultados obtidos das campanhas de monitoramento, para encerramento, a área pode ser classificada como AR – Área Reabilitada para Uso Declarado, podendo a mesma ser considerada reabilitada pela CETESB.

Pelos dados acima, o poço de água subterrânea utilizada para consumo encontra-se com restrições de uso, devido à presença benzeno e xileno, produtos estes altamente tóxicos e prejudiciais à saúde.

Comportamento do Lençol Freático e Pluviometria

Os monitoramentos dos parâmetros físico-químicos – pH, condutividade elétrica (CE), Oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (Eh) e temperatura (T) estão diretamente relacionados à existência de contaminantes dissolvidos na água subterrânea. Tais dados são importantes na interpretação da área, sugerindo alterações antes da campanha de amostragem analítica.

Os parâmetros físico-químico são medidos diretamente na água subterrânea dos poços de monitoramento, destacando que não foram realizadas medidas na água subterrânea dos poços que contém indícios de hidrocarbonetos em fase livre ou residual (Tabela 21).

Tabela 21 - Monitoramento dos Parâmetros Físico- Químicos - Água (dez/2012)

Poço	O.D. mg/l	Eh (mV)	pH	Condutividade μS/cm	Temperatura °C
PM1	*	*	*	*	*
PM2	1,94	310	6,37	161	26,8
PM3	1,67	261	5,71	151	26,7
PM4	*	*	*	*	*
PM5	2,14	276	7,01	90	26,7
PM6	1,98	263	6,34	340	28,9
PM7	1,78	210	6,34	126	28,7
PM8	1,15	281	6,35	366	28,5
PM9	1,17	275	6,6	118	29,5
PM10	1,06	245	6,32	57	26,8
PM11	1,34	265	6,73	92	26,9
PM12	1,77	316	6,4	96	27
PM13	1,22	281	6,05	19	28,6
PM14	3,1	273	6,06	82	28,8
PM16	2,66	312	6,44	76	29
PM17	1,74	274	6,44	35	28,1
PM18	2,8	266	6,37	58	28,6
PM19	3,14	282	6,06	115	28,8
PM20	1,11	247	5,97	87	23,1
PM21	2,19	279	6,72	121	27,8
PM22	1,73	144	5,58	131	27
PM23	1,77	121	5,48	117	27,4
PM24	2,07	194	6,41	112	28,8
PM25	1,37	291	6,49	118	29,4
PM26	2,83	256	6,21	140	28,5
PM27	2,82	256	6,45	162	28,9

* Poço com Fase Livre (iriscidência)

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2015

Baseado na Tabela 21, tem-se:

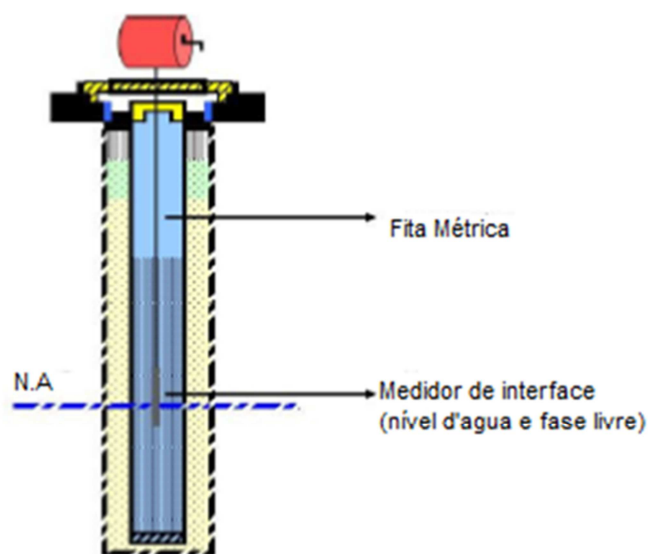
- Valores de pH e condutividade elétrica indicando as condições naturais da área, favorecendo a existência de degradação por microorganismos;
- Concentrações de oxigênio dissolvido indicando disponibilidade de oxigênio no meio, favorecendo assim reações de oxidação e ainda processos degradativos provenientes da atividade microbiológica;
- Predominância de um ambiente oxidante.

Os resultados analíticos nesta campanha apresentaram concentrações máximas aceitáveis para o cenário IVAFAcom.

Para pleno funcionamento da técnica de extração multifásica, faz-se necessário o acompanhamento do nível d'água, de modo que o *slurp tube* seja posicionado de acordo com o nível.

A medição do nível d'água é efetuada através de fita métrica, e quanto maior o valor do nível d'água registrado, menor será a coluna de água presente no poço, isto porque a medição ocorre da abertura do poço até atingir a coluna d'água, conforme esquema da Figura 27.

Figura 27 - Medição do nível d'água dos poços de monitoramento



Fonte: Relatório Consex Engenharia, 2015

O monitoramento do nível d'água teve como objetivo caracterizar também eventuais indícios de contaminação.

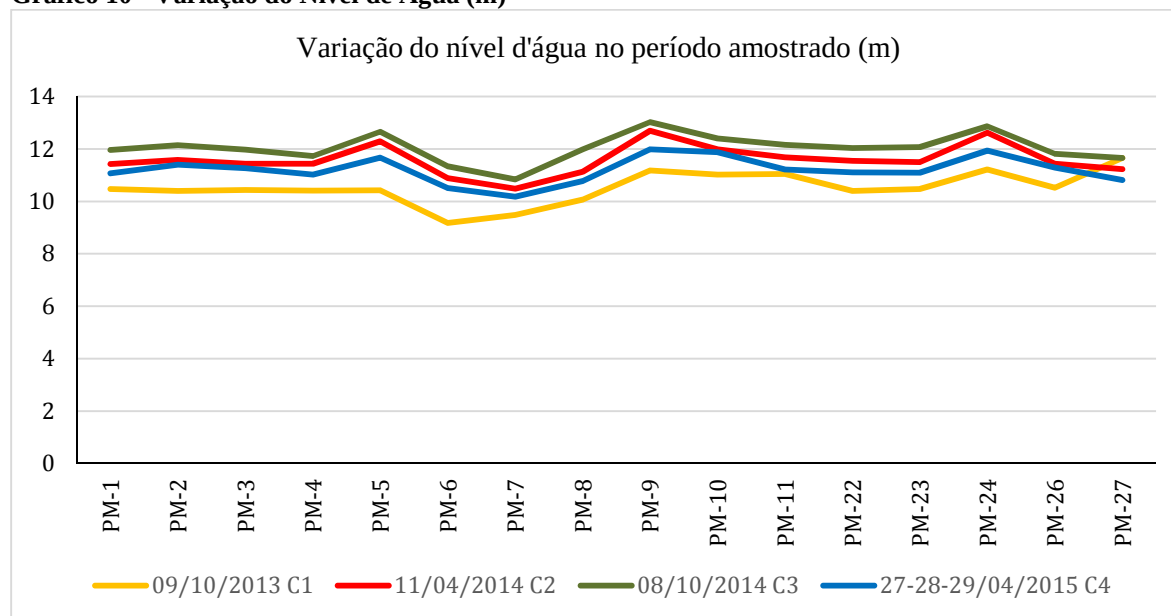
Na Tabela 22, estão compilados os dados do monitoramento do nível d'água e não detecta a presença de fase livre do contaminante.

Tabela 22 - Dados de níveis de água e presença de fase livre nas campanhas de monitoramento

POÇOS	09/10/13		11/04/14		08/10/14		29/04/15	
	C1		C2		C3		C4	
	NA (m)	FL	NA (m)	FL	NA(m)	FL	NA	FL
PM-01	10,47	0	11,42	0	11,96	0	11,07	0
PM-02	10,40	0	11,58	0	12,15	0	11,40	0
PM-03	10,43	0	11,43	0	11,97	0	11,27	0
PM-04	10,41	0	11,44	0	11,73	0	11,02	0
PM-05	10,42	0	12,29	0	12,66	0	11,67	0
PM-06	9,18	0	10,88	0	11,34	0	10,51	0
PM-07	9,48	0	10,48	0	10,84	0	10,18	0
PM-08	10,07	0	11,13	0	11,98	0	10,77	0
PM-09	11,18	0	12,69	0	13,02	0	11,98	0
PM-11	11,02	0	11,99	0	12,40	0	11,88	0
PM-12	11,04	0	11,68	0	12,16	0	11,22	0
PM-22	10,40	0	11,54	0	12,03	0	11,10	0
PM-23	10,47	0	11,50	0	12,07	0	11,09	0
PM-24	11,22	0	12,62	0	12,87	0	11,94	0
PM-26	10,52	0	11,44	0	11,81	0	11,29	0
PM-27	10,66	0	11,23	0	11,66	0	10,81	0

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2013

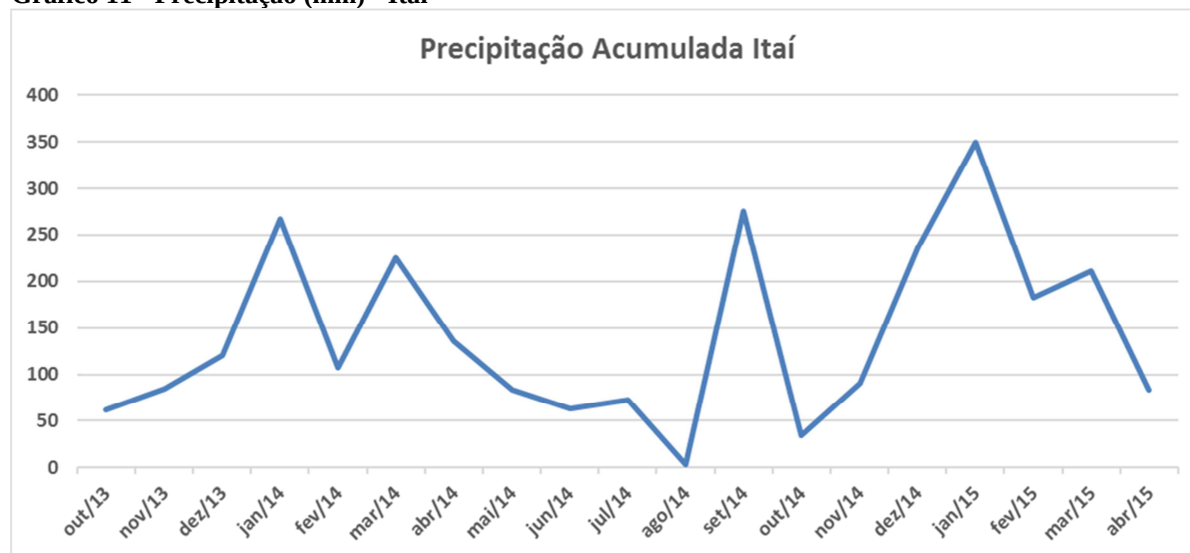
O Gráfico 10, mostra a variação do nível d'água nas campanhas de monitoramento.

Gráfico 10 - Variação do Nível de Água (m)

Fonte: Adaptado do Relatório Consex Engenharia, 2013

Os dados meteorológicos serão utilizados o da cidade de Itaí –SP, devido este ser o município mais próximo de Taguaí, com informações disponíveis no Sistema de Monitoramento Agrometeorológico – AGRITEMPO. O Gráfico 11, demonstra os dados da média de precipitação em mm

Gráfico 11 - Precipitação (mm) - Itaí



Fonte: Agritempo, 2015 (<http://www.agritempo.gov.br>)

Comparando o nível d'água medido no período de abril a outubro de 2014 tem-se um rebaixamento do lençol freático local, ocasionado pelas variações da pluviometria. Pode-se observar que como em setembro de 2014 houve aumento considerável da precipitação também ocorreu o aumento do lençol freático em relação ao período anterior.

Produto Recuperado

Em setembro de 2010 com delimitação das plumas de contaminação e metas de remediação foram instalados mais novos poços de monitoramento (PM-26 e PM-27) e realizadas 22 amostras de água para análise em laboratórios dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol. De acordo com os resultados (análises) os poços PM-01, PB-01 e PM-04 apresentaram ainda fase livre de produto sobrenadante com espessuras de 0,03 m, 0,01 m e 0,05m respectivamente.

O sistema de remediação por bombeamento para a remoção da fase livre teve início em 09/09/2006, onde o sistema operou até 31/05/2008. Foram bombeados 2.116.470,9 litros de água no total, a uma vazão média de 174,80 l/h e, recuperados 573 litros de produto, a uma média de 0,69 l/dia.

O sistema de remediação Extração Multifásica (MPE) foi iniciado em 15 de setembro de 2011 com a instalação de 5 poços de extração (PE-02, PE-03, PE-04, PE-05 e PE-06), e o poço de bombeamento PB-01, foi adaptado para poço de extração (PE-01). Foram realizadas coletas de água subterrânea nos poços de monitoramento para análise dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol.

Entre outubro e dezembro de 2011 foi realizado o primeiro monitoramento e constatou-se a recuperação de 4 litros de óleo diesel. Entre janeiro a março de 2012 foram realizados o segundo monitoramento do sistema de remediação. Neste período foram recuperados 2 litros do óleo diesel. Entre abril e junho de 2012 foi realizado o terceiro monitoramento e neste período foram recuperados mais 4 litros de óleo diesel.

O quarto monitoramento foi realizado entre julho e dezembro de 2012 e neste período não houve recuperação mensurável do óleo diesel. A partir de novembro de 2012 a fase livre não apareceu em forma de película somente em forma de iridescência, portanto a partir desta data só foi considerada a fase dissolvida.

De setembro de 2006 a novembro de 2012 foram recuperados no total de 586,80 litros de óleo diesel.

A Tabela 23 resume os dias de operação e volume de produto recuperado.

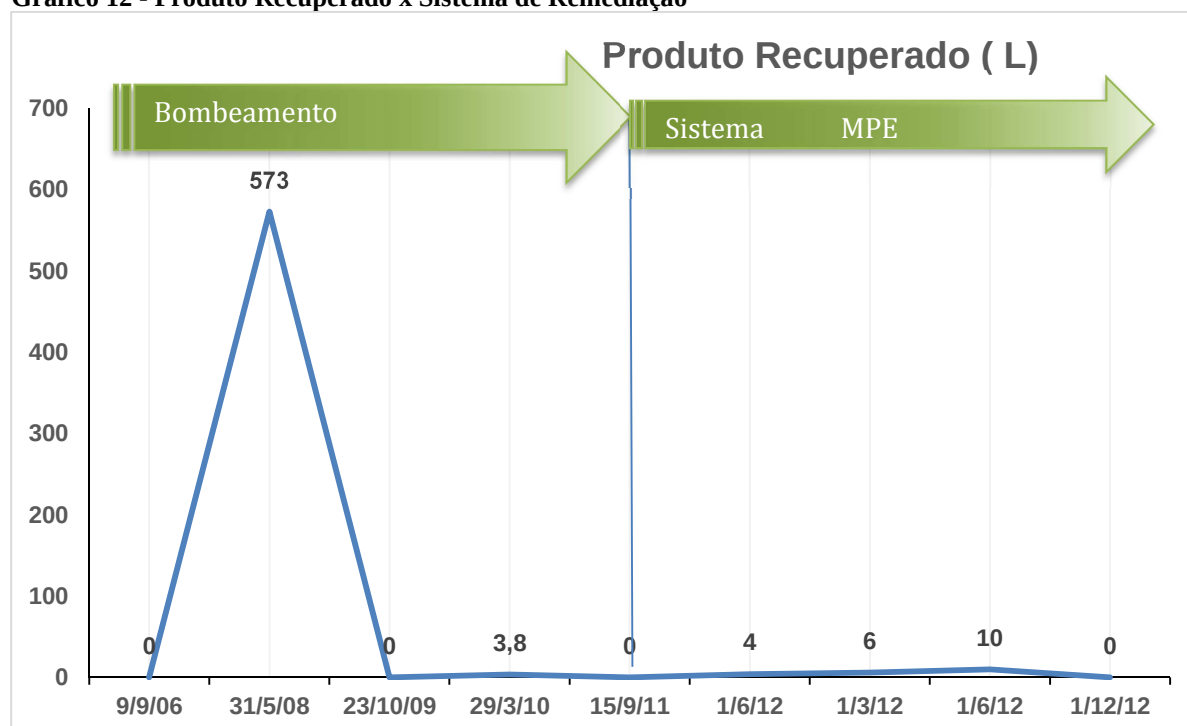
Tabela 23 - Resumo dos dados de dias de operação e volume de produto recuperado na Remediação

Sistema	Operação (dias)	Volume bombeado (m3)	Vol. Bombeado Vazão Média (l/h)	Produto Recuperado (l)	Produto Recuperado (l/dia)
Bombeamento	630	2116,470	174,80	573	0,69
	157	ND	ND	3,80	0,02
Extração Multifásica (MPE)	1458	ND	ND	10,00	145,80
Total	2245	-	-	586,80	-

ND- Dados não disponível

Quanto ao volume recuperado, aproximadamente 98,66% foi recuperado pelo sistema de bombeamento (fase livre) e 1,34% pelo sistema MPE, como pode ser demonstrado no Gráfico 12.

Gráfico 12 - Produto Recuperado x Sistema de Remediação



5.2.2 *Caso 2*

Qualidade do Solo e da Água Subterrânea

Na Investigação Detalhada (04/2010) foram identificadas as seguintes fases:

1-Fase livre:

A fase livre foi identificada nos poços PT1, PT10, PT11, PT12 e PT16; e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Quantidade de fase livre identificada nos poços de monitoramento

Data	Quantidade de fase livre (cm)				
	PT1	PT10	PT11	PT12	PT16
Investigação Detalhada	41,5	2,2	93,5	248,6	3,4

Fonte: CBC Ambiental. 2013

2-Fase dissolvida:

Foram analisados os parâmetros de BTEX e PAH nas amostras dos poços de monitoramento: PT11, PT13, PT14, PT16, PT17, PT18, PT19 e PT20 e ETANOL das amostras: PT11 e PT16, detectaram a presença para o parâmetro de BTEX nas amostras coletadas em PT11 e PT16 a presença de Benzeno e Xileno em concentrações que ultrapassam os Valores de Intervenção da CETESB (2005).

Em relação à análise dos parâmetros de PAH em água, novamente, PT11 e PT16 apresentaram concentrações de Naftaleno e Fenantreno acima do Valor de Intervenção da CETESB (2005). A Tabela 25, demonstram os dados resumidos.

Tabela 25 - Análise dos Parâmetros BTEX e PAH –Água (04/2010)

Parâmetros		LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Amostras		V.I CETESB Água
			PT11	PT16	
BTEX	Benzeno	0,703	101,932	133,287	5,00
	Tolueno	1,00	< L.Q	< L.Q	700,00
	Etilbenzeno	1,00	< L.Q	< L.Q	300,00
	Xilenos Totais	2,750	751,240	1338,734	500,00
	BTEX total		853,172	1472,021	
PAH	Naftaleno	0,155	3763,969	2301,330	140,00
	Fenantreno	0,238	1277,552	654,420	140,00
	Benzo (a) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,70
	Indeno (1,2,3) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,17
	Dibenzo(a,h) Antraceno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,18
	PAH's Total		5041,521	2955,750	

L.Q - Limite de Quantificação Laboratorial

V.I - Valores de Intervenção de CETESB (2005) para águas subterrâneas

Fonte: Adaptado CBC Ambiental, 2013

3-Fase retida:

Analisadas as SQI's das amostras de solos nos PT12- 6 m, PT12- 9m, PT13-10m, PT13-11m, PT14-1m, PT14-6m, PT15-4m, PT15-5m, PT16-9m, PT16-9,7m, PT17-4m, PT17-7m, PT18-1m, PT18-2m, PT19-1m, PT19-2m, PT20-1m, PT20-2m.

Os resultados de BTEX indicaram que todas as concentrações obtidas em PT16 apresentaram-se acima dos Limites de Quantificação do Laboratório (L.Q), entretanto apenas o parâmetro Benzeno ($190,309 \mu\text{g kg}^{-1}$ em PT1-6,9 m e $93,623 \mu\text{g kg}^{-1}$ em PT16-9,7m), acima dos Valores de Intervenção da CETESB (2005).

Para os parâmetros de PAH, apenas em PT16-9 m e PT16-9,7 m apresentaram alterações, porém abaixo dos Valores de intervenção da CETESB (2005) para o cenário residencial. Conforme apresentado na Tabela 26.

Tabela 26 - Análises dos Parâmetros BTEX e PAH – SOLO

Investigação do Solo		04/2010	
Parâmetros		Amostras	
		PT16 - 9 m	PT16 - 9,7m
BTEX	Benzeno	190,309	93,623
	Tolueno	165,731	74,129
	Etilbenzeno	322,564	115,771
	Xilenos Totais	< L.Q	< L.Q
	BTEX total	-	-
PAH	Naftaleno	18866,285	7494,423
	Fenantreno	4938,446	2140,318
	Benzo (a) Pireno	< L.Q	< L.Q
	Indeno (1,2,3) Pireno	< L.Q	< L.Q
	Dibenzo(a,h)Antraceno	< L.Q	< L.Q
	PAH's Total	-	-

Fonte: Adaptado CBC Ambiental, 2013

Delimitada as plumas de contaminação pode-se observar, através de monitoramentos, que alguns poços instalados durante a investigação detalhada (PT13, PT14, PT15, PT17, PT18, PT19 e PT20), não apresentaram indícios de contaminação tanto em solo como em água.

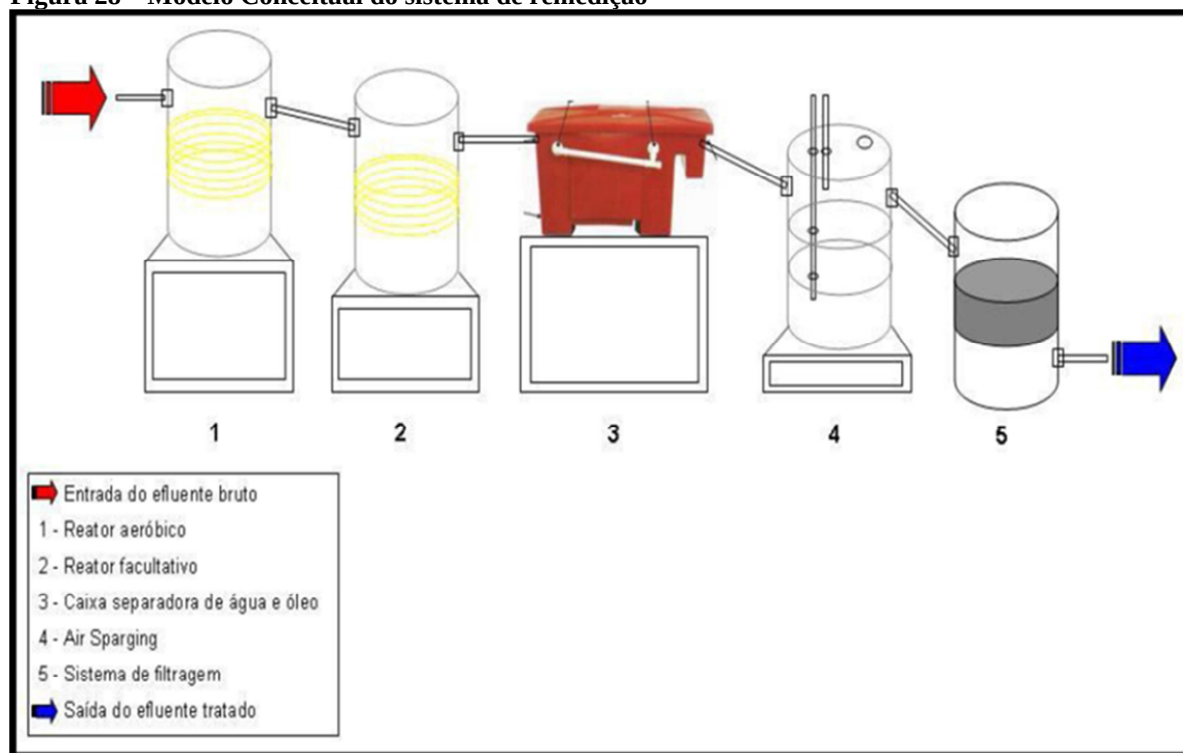
As análises permitiram concluir que havia risco carcinogênicos para Ingestão de água subterrânea para os receptores Trabalhador RME, Criança e Adulto Residente Típico em relação a SQI Benzeno, e ainda riscos baseados em efeitos toxicológicos associados a “ingestão de água subterrânea” para os receptores Trabalhador Típico e RME, Criança e Adulto Residente em relação à SQI Naftaleno.

Interpretando os dados da avaliação detalhada e análise de risco chega-se a seguinte situação do auto posto:

Havia pluma de fase livre de óleo diesel que atingiria o poço de abastecimento público a um raio de 200 m e concentrações de compostos dissolvidos e retidos no solo na área do posto.

Remediação da Área

Em março de 2010, foi iniciado o processo de remediação da área com o Sistema de Remediação conforme Figura 28, cujo objetivo inicial é a remoção da fase livre, concomitantemente, ao tratamento potencial da fase dissolvida remanescente.

Figura 28 – Modelo Conceitual do sistema de remediação

Fonte: Adaptado CBC Ambiental, 2013

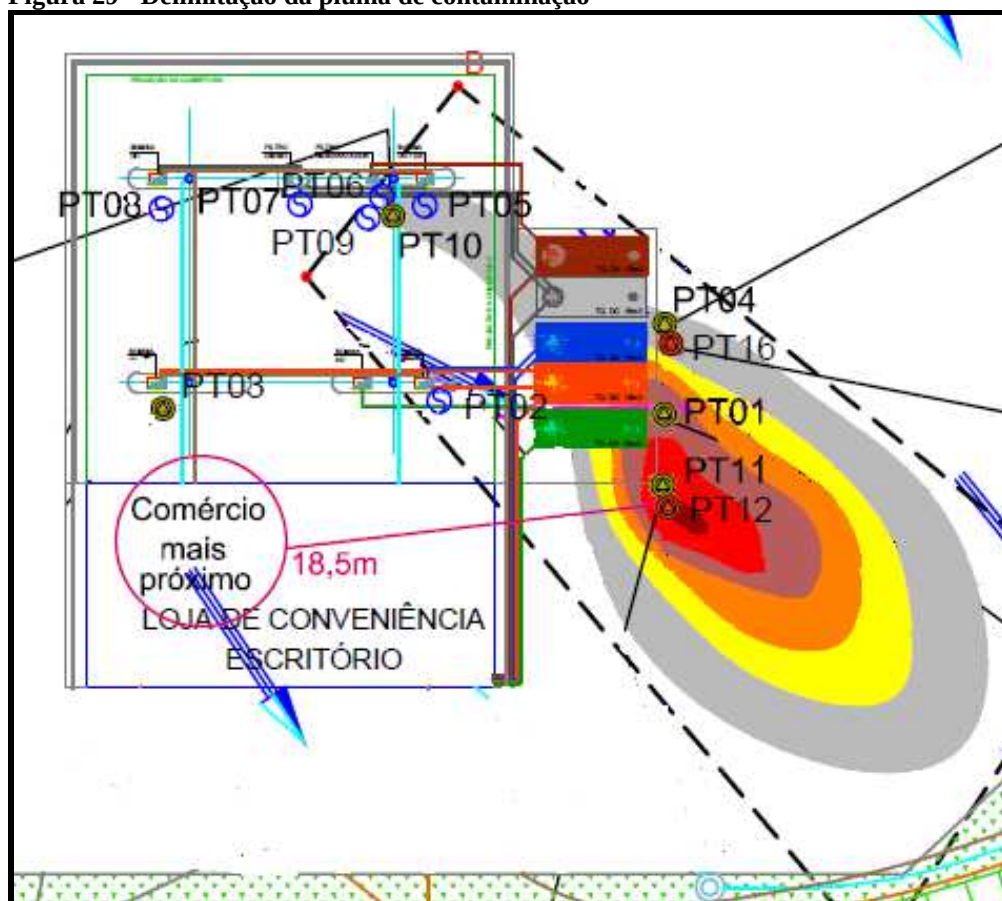
O sistema de remediação é baseado na tecnologia Air Sparging, POA, concomitante a técnica de biorremediação, onde através de aplicações de soluções nutritivas de bioestimulantes, aceleram a biodegradação dos hidrocarbonetos.

Durante a instalação do sistema de remediação foi observado fase livre nos poços de monitoramento (PT1 e PT4). Foram instalados mais 02 poços de monitoramento próximos a estes e, com o intuito de agilizar o processo de remoção da fase livre foi instalado uma bomba de captação no PT 12. O bombeamento foi executado nos PT1, PT4 e PT 12.

Os resultados analíticos obtidos nas amostragens realizadas na ocasião dos estudos de análise de risco indicaram que a pluma de contaminação por fase dissolvida se encontrava, até então, restrita aos limites do posto, portanto a área alvo considerada para implantação do sistema de remediação correspondeu à extensão da ocorrência da fase livre de combustível.

As plumas foram delimitadas nos poços (PT1, PT4, PT10, PT 11, PT12 e PT16), conforme demonstrado na Figura 29.

Figura 29 - Delimitação da pluma de contaminação



Fonte: Adaptado CBC Ambiental, 2013

O efluente bombeado foi direcionado ao sistema de tratamento, composto por um reator anaeróbio seguido de um reator facultativo onde são tratados e encaminhados a uma caixa separadora de óleo. Óleo separado é coletado em tambores, a água transferida para um tanque *Air Sparging* e após esse tratamento, a água é armazenada num tanque de 200 L. São então efetuadas análises de pH e OD (oxigênio dissolvido), que deve estar dentro dos padrões de lançamento da exigidas pela legislação e lançada na caixa separadora de óleo do posto.

A biorremediação iniciou-se após a remoção da fase livre.

O processo de oxidação avançada foi aplicado com a finalidade de desprender os compostos contaminantes adsorvidos na zona não saturada. Neste caso o composto químico utilizado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com teor a 35%, o qual se decompõe, liberando hidroxilas (OH), responsáveis pela oxidação de hidrocarbonetos.

Para de acelerar a degradação de contaminantes adsorvidos no solo foi aplicada solução nutritiva bioestimulante (NPK).

A aplicação de peróxido de hidrogênio foi aplicada conforme Tabela 27.

Tabela 27 - Aplicações de Peróxido de Hidrogênio

Data	Poços de Monitoramento Aplicado	Quant. (L)	Total (L)
09/06/2011	PT3, PT10, PT11, PT13, PT14, PT15, PT16	5	35

Fonte: Adaptado Fonte: CBC Ambiental, 2013

A solução nutritiva de bioestimulante (NPK) foi aplicado conforme Tabela 28.

Tabela 28 - Aplicações de Produto Bioestimulante

Data	Poços de Monitoramento Aplicado	Quant. (g)	Total (g)
08/11/2011	PT10 e PT16	1000 g	2000 g
	PT11	500 g	500 g
17/05/2012	PT3,PT10,PT11,PT16	200 g	800 g

Fonte: Adaptado CBC Ambiental, 2013

Os serviços operacionais do sistema de remediação consistiram em:

- Medições de níveis de água e profundidade dos poços de monitoramento;
- Medições dos parâmetros físico-químicos na entrada e saída do sistema de remediação;
- Manutenção e inspeção dos equipamentos que compõe o sistema de remediação e limpeza dos mesmos;
- Teste de vazão dos poços bombeados;
- Limpeza e drenagem do compressor;
- Manutenção e limpeza das bombas de captação de água subterrânea;
- Verificação da quantidade do produto recuperado;
- Aplicação da solução bioestimulante para acelerar o processo de proliferação de bactérias degradadoras de possíveis contaminantes.

O monitoramento teve o objetivo de verificar a contaminação presente na água subterrânea (fase livre e dissolvida), após a implantação do sistema de remediação, ou seja, verificar a eficiência do sistema de remediação implantada.

As campanhas de monitoramento foram efetuadas periodicamente e consistiram em: - medições de nível d'água e espessuras de fase livre, medições dos parâmetros físico-químicos; pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, temperatura e potencial redox.

De acordo com o relatório efetuado pela empresa B, foram instalados poços de monitoramentos, cujos propósitos foram obter amostras de águas dos aquíferos, para análise dos parâmetros BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), PAH e Etanol. As amostragens foram efetuadas num conjunto de poços distribuídos estrategicamente nas proximidades da área a ser investigada de acordo com a norma NBR 13.895 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Os testes de vazão nos poços bombeados são efetuados afim de obter informações sobre o efluente direcionada para a Estação de Tratamento.

Na Tabela 29, estão relacionados os dados de vazão efetuados durante o processo de remediação.

Tabela 29 - Resultados dos testes de vazão dos poços bombeados			
Visita Técnica	Vazão Total (em litros /hora)		
	PT1	PT4	PT12
27/10/2010	35,00	25,00	35,00
04/05/2011	20,00	10,00	34,00
09/06/2011	15,00	13,00	40,00
13/10/2011	12,00	8,00	32,00
10/01/2012	9,00	N.R	11

NR- não realizado

Fonte: Adaptado de CBC Ambiental, 2013

Comportamento da Fase Livre

Comparando a fase livre detectada na Investigação Detalhada, nos poços de monitoramento PT1(41,50 cm), PT10 (2,20 cm), PT11(93,50 cm), PT12(248,60 cm) e PT16 (3,40 cm), com as campanhas de monitoramento efetuadas, podemos observar que a mesma não foi detectada desde setembro de 2012 nos poços PT10 e PT12, e desde fevereiro de 2013 no PT1. Em 09/06/2010 foi detectada fase livre em PT4 (49,90cm), entretanto, a mesma não foi mais identificada desde maio de 2011. Além disso, PT11 deixou de apresentá-la em março de 2013 e PT16 em junho de 2012. Conforme se pode verificar na Tabela 30 e no Gráfico 13.

Tabela 30 - Quantidade de fase livre identificada nos poços de monitoramento

Data	Quantidade de fase livre (cm)				
	PT1	PT10	PT11	PT12	PT16
Investigação Detalhada	41,500	2,200	93,500	248,600	3,400
30/03/2010	0,001	NR	NR	NR	NR
06/05/2010	0,415	0,022	0,935	2,486	0,034
09/06/2010	2,358	0,016	0,350	3,520	0,018
23/07/2010	NR	NR	NR	NR	NR
06/10/2010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012
04/05/2011	0,100	6,800	8,000	40,400	0,100
09/06/2011	3,400	1,100	0,000	12,100	0,000
13/10/2011	0,000	0,100	0,100	3,000	0,900
08/11/2011	1,400	0,400	0,000	3,000	0,900
10/01/2012	0,000	1,200	0,800	1,600	0,000
29/03/2012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,100
17/05/2012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,200
26/06/2012	0,400	0,000	0,000	0,000	0,000
07/08/2012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18/09/2012	0,000	0,100	0,000	0,300	0,000
30/10/2012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
11/12/2012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20/02/2013	2,400	0,000	0,000	0,000	0,000
03/04/2013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
05/06/2013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
11/07/2013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Fonte: Adaptado CBC Ambiental, 2013.



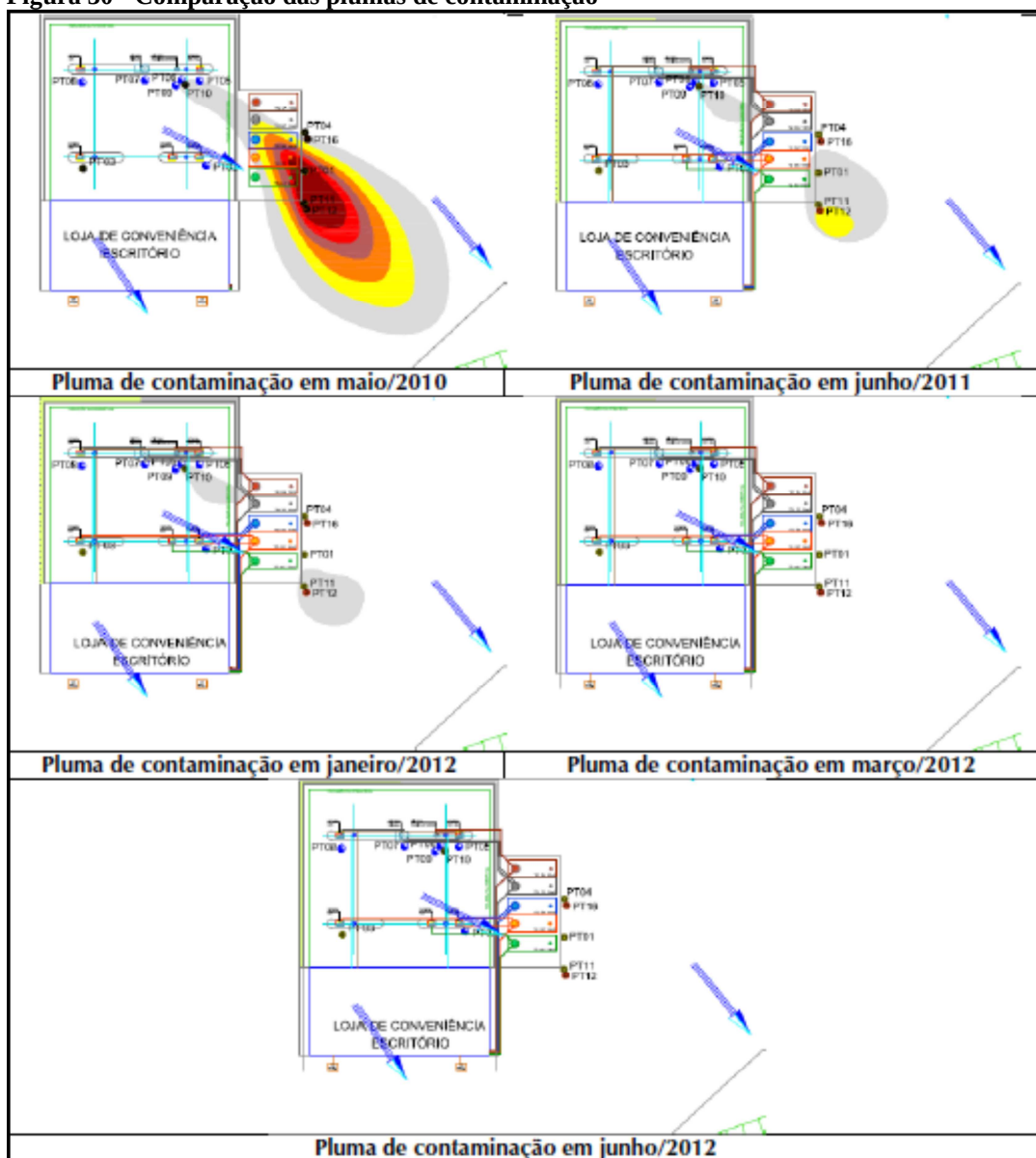
Através do Gráfico 13, observa-se na coleta de 06/10/10, uma redução significativa na quantidade de fase livre nos poços de monitoramento PT1, PT4, PT10, PT11, PT12 e PT16, dos quais PT1, PT11, PT12 e PT 16, apresentam redução de 100% da concentração inicial constatada na Investigação Detalhada.

Apesar do poço de monitoramento PT1, ter apresentado um ligeiro aumento na quantidade de fase livre na visita técnica de 20/02/2013, verificar-se que houve uma redução de 94,22% da concentração inicial de fase livre, quando comparado com a Investigação Detalhada. O aumento na concentração da fase livre, apresentado em PT1, está relacionado ao deslocamento da pluma de contaminação para a área de interesse, o qual é induzido através do bombeamento realizado nos poços de monitoramento (PT1, PT4 e PT12).

Quanto ao poço PT 10, podemos observar através do Gráfico 13, que este apresentou ausência de fase livre no período de outubro de 2010 a março de 2011, porém em maio de 2011, este tornou a apresentar uma película de fase livre. O ressurgimento da fase livre em PT10 deve-se, possivelmente, a algum vazamento ocorrido durante o abastecimento de veículos com óleo diesel, cuja bomba está localizada ao lado do mesmo.

Na Figura 30, estão apresentadas as plumas de contaminação em períodos distintos, a primeira imagem, referente a maio de 2010, durante o estudo de investigação detalhada. Na segunda imagem, ilustra a situação da contaminação em junho de 2011, na qual podemos observar uma diminuição significativa da fase livre. Já a terceira representa a situação em março de 2012, onde a pluma desapareceu por completo.

Figura 30 - Comparação das plumas de contaminação



Fonte: CBC Ambiental, 2013

As últimas imagens representam o período de março e junho de 2012, através das quais podemos verificar que o sistema de remediação apresentou eficiência de 100% na redução da fase livre, comparada a detectada inicialmente no local.

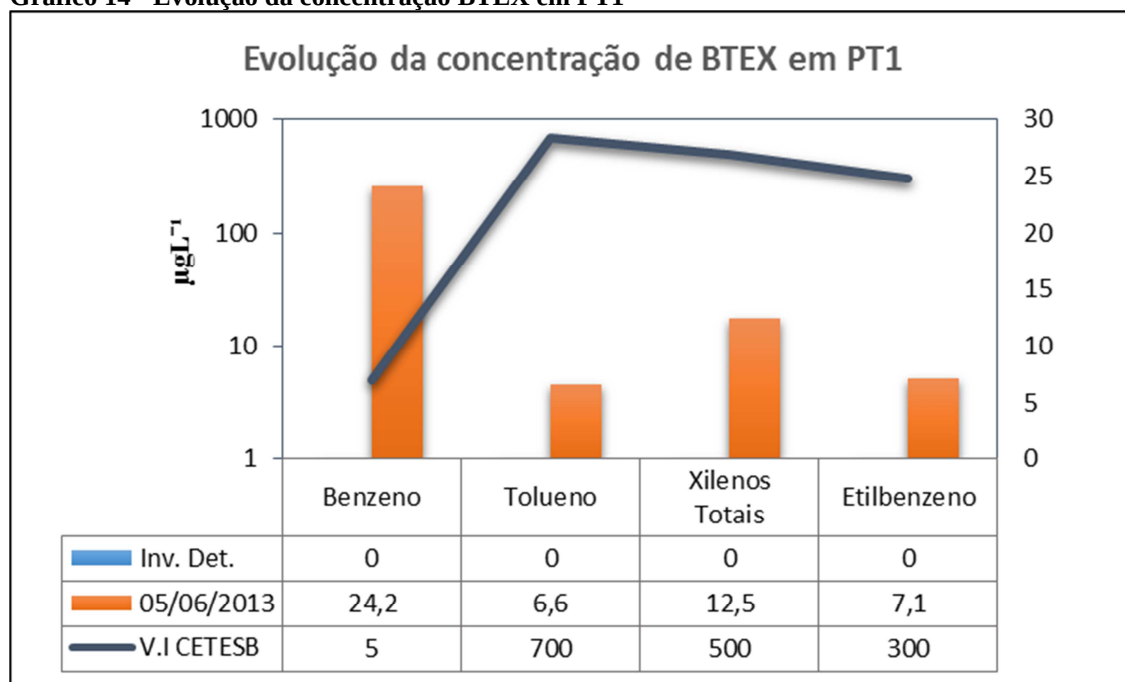
Comportamento da Fase Dissolvida

O histórico para elaboração dos gráficos foi determinado com base nas amostragens detalhadas realizadas na ocasião da Investigação Detalhada e na primeira campanha de amostragem da água subterrâneas nos poços de monitoramento.

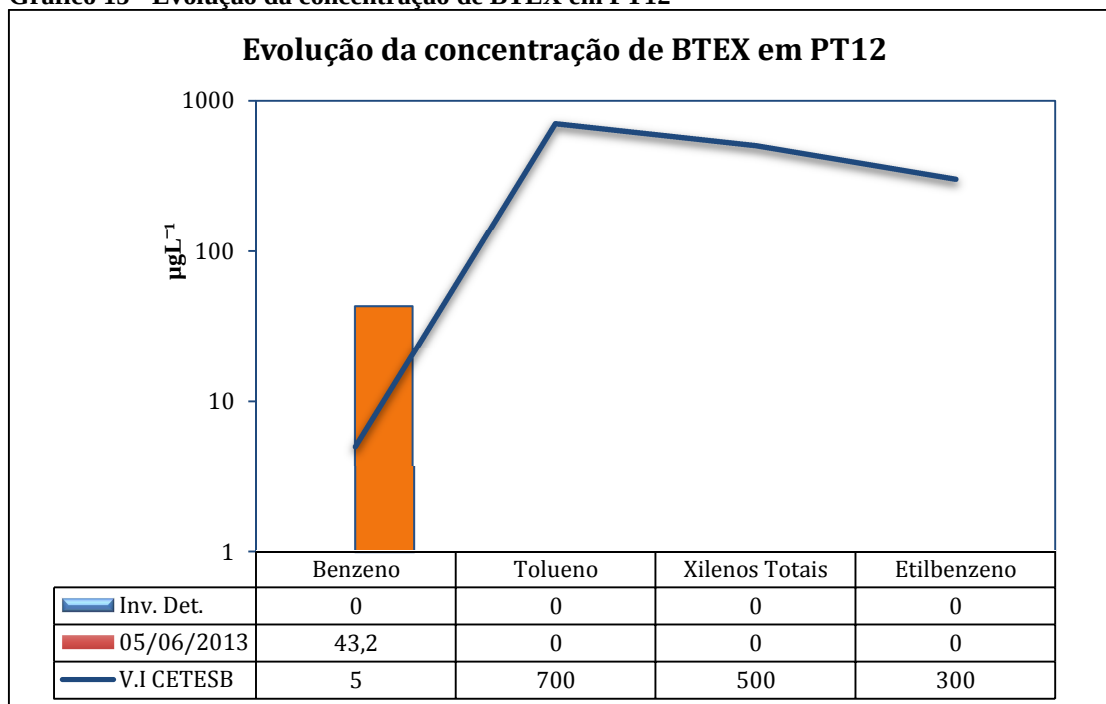
Para efeito de comparação, foram considerados apenas os poços PT1, PT11, PT12 e PT16 os quais apresentavam contaminação em, ao menos uma das coletas mencionadas.

Para o parâmetro de Benzeno utilizaremos os poços PT1 e P12, pelas mesmas apresentarem somente o parâmetro citado. Como na coleta realizada na investigação detalhada os dois poços apresentaram fase livre, os mesmos não têm dados de concentrações Gráfico 14 e 15.

Gráfico 14 - Evolução da concentração BTEX em PT1



Fonte: CBC Ambiental, 2013

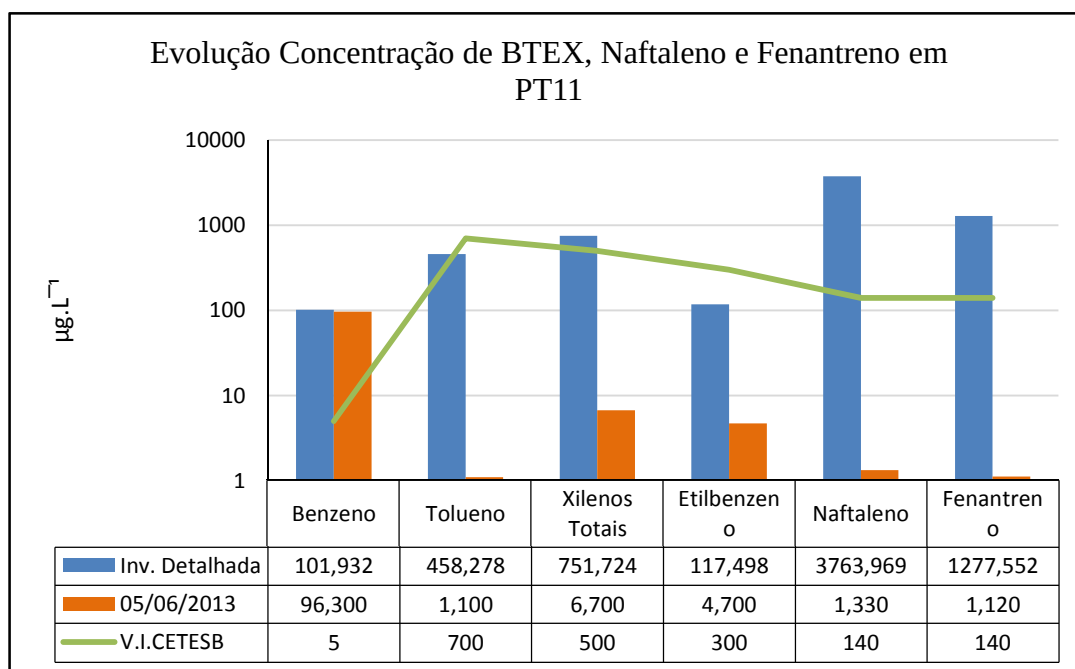
Gráfico 15 - Evolução da concentração de BTEX em PT12

Fonte: Adaptado de CBC Ambiental, 2013

Sendo assim, não foi efetuada a comparação do comportamento da fase dissolvida nos poços de monitoramento. PT1 e PT12 devido à falta de dados.

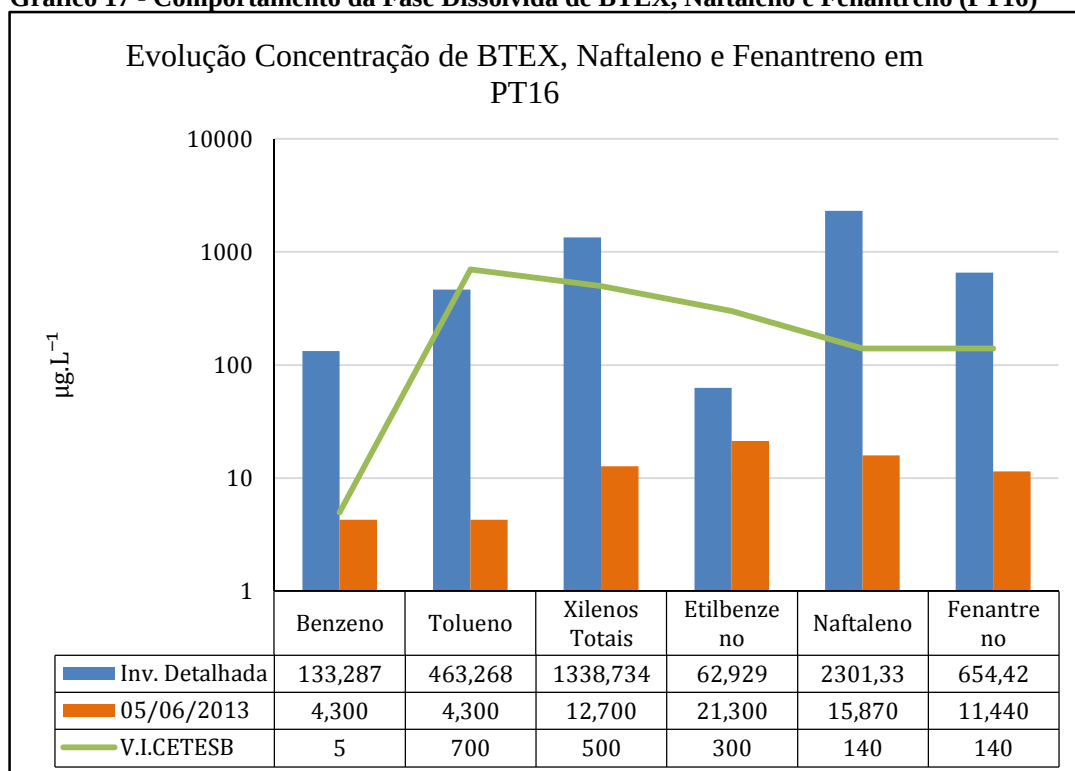
O poço de monitoramento PT11 (Gráfico 16) apresentou consideráveis reduções de concentrações BTEX, sendo que ao comparar os resultados com os parâmetros da Investigação Detalhada para a campanha de 05/06/2013, observa-se que, para o parâmetro Tolueno houve uma redução de 99,76%, além de 99,11% para Xilenos Totais e 96 % para Etilbenzeno, resultando numa redução de 92,39% da concentração de BTEX Total. Para o parâmetro PAH, houve redução de 99,96% para Naftaleno e 99,01% para Fenantreno, conforme resumo da eficiência (ε) na Tabela 31.

Gráfico 16 - Evolução da Concentração de BTEX PT11



Fonte: CBC Ambiental, 2013

Gráfico 17 - Comportamento da Fase Dissolvida de BTEX, Naftaleno e Fenantreno (PT16)



Fonte: CBC Ambiental, 2013

Já no poço PT16 (Gráfico 17), observa-se uma redução de 96,77% para Benzeno, 99,07 para Tolueno, 99,05% para Xilenos Totais e 66,15% para Etilbenzeno, resultando uma queda de 97,87% da concentração de BTEX Total no referido poço. Os parâmetros Naftaleno e Fe-

nantreno apresentaram diminuição de 99,31% e 98,25% de suas concentrações, respectivamente.

Na Tabela 31 segue um resumo da eficiência na redução dos contaminantes

Tabela 31 - Resumo da Eficiência (ε)

Parâmetros (05/06/2013)		PT11 (%)	PT16 (%)
BTEX	Benzeno	5,52	96,77
	Tolueno	99,76	99,07
	Xilenos Totais	99,11	99,05
	Etilbenzeno	96,00	66,15
PAH	Naftaleno	99,60	99,31
	Fenantreno	99,01	98,25

Quanto aos parâmetros de BTEX (Tabela 32), os resultados analíticos das amostras de água coletadas no poço tubular e na saída da Estação de Tratamento, não apresentaram concentrações acima dos Limites de Quantificação Laboratorial para nenhum parâmetro BTEX e, portanto, não ultrapassaram os Valores de Intervenção da CETESB (2005).

Em relação ao parâmetro PAH, podemos observar que o Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Antraceno, Fluoranteno e Pireno apresentaram concentrações acima dos L.Q., porém nenhuma concentração foi superior ao V.I. da CETESB (2005) Tabela 32.

Tabela 32 - Resultados analíticos em água

Parâmetros		LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Amostras -18/04/12		Legislação	Valores Máximos Permitidos/ Valores de Referência
			Poço Tubular	Saída Esta- ção de Tratamento		
BTEX	Benzeno	0,703	ND	ND	VI - CETESB (água)	5,00
	Tolueno	0,866	ND	ND		700,00
	m,p- xileno	1,951	ND	ND		-
	o-xileno	0,799	ND	ND		-
	Xilenos Totais	2,75	ND	ND		500,00
	Etilbenzeno	0,988	ND	ND		300,00
PAH	Naftaleno	0,155	11,034	48,417		140,00
	Acenaftileno	0,108	22,831	110,203		-
	Fluoreno	0,239	10,535	138,652		-
	Fenantreno	0,146	1,345	27,333		-
	Antraceno	0,238	0,993	10,772		140,00
	Fluoranteno	0,27	22,703	68,583		-
	Pireno	0,229	1,558	47,852		-
	Benzo (a) Antraceno	0,154	1,69	22,603		-
	Criseno	0,159	ND	< L.Q		1,75
	Benzo (b) Fluoretano	0,216	ND	< L.Q		-
	Benzo (k) Fluoretano	0,267	ND	< L.Q		-
	Benzo (a) Pireno	0,111	ND	< L.Q		-
	Indeno (1,2,3) Pireno	0,103	ND	< L.Q		0,70
	Dibenzeno (a,h) Antraceno	0,081	ND	< L.Q		0,17
	Benzo (g,h,i) Pirileno	0,306	ND	< L.Q		0,18

L.Q: Limite de Quantificação Laboratorial

V.I: Valores de Intervenção da CETESB (2005); para águas subterrâneas

ND: não detectado

Fonte: CBC Ambiental, 2013.

Comportamento do Lençol Freático e Pluviometria

As avaliações do comportamento do lençol freático foram efetuadas através do monitoramento de níveis de água dos poços efetuados pelas empresas contratadas cujos dados serão compilados e comparados com dados meteorológicos da região.

Os dados meteorológicos foram utilizados o da cidade de Itararé –SP, devido este ser o município mais próximo de Itaporanga com informações disponíveis no Sistema de Monitoramento Agrometeorológico – AGRITEMPO.

Os monitoramentos dos parâmetros físico-químicos – pH, condutividade elétrica (CE), Oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (Eh) e temperatura (T) estão diretamente relacionados à existência de contaminantes dissolvidos na água subterrânea. Tais dados são importantes na interpretação da área, sugerindo alterações antes da campanha de amostragem analítica.

Os parâmetros físico químicos foram medidos em amostras de água coletadas na entrada e na saída da Estação de Tratamento da empresa B (Tabela 33).

Tabela 33 - Média dos parâmetros físico- químicos na Estação de Tratamento (junho/2013)

Poço	O.D. mg/l	pH	Condutividade μS/cm	Temperatura °C
Entrada da Estação de Tratamento	1,88	6,7	329,63	25,45
Saída de Estação de Tratamento	3,03	6,5	327,13	24,08

Fonte: CBC Ambiental, 2013

Os parâmetros físico-químicos são medidos diretamente na água subterrânea dos poços de monitoramento, e não são realizadas medidas na água subterrânea dos poços que contém indícios de hidrocarbonetos na fase livre ou residual.

Segundo (OLIVEIRA, 1992), as variações potenciométricas afetam a espessura da fase livre medidas nos poços de monitoramento. O rebaixamento do nível d'água resulta em um aumento do volume de hidrocarbonetos móveis, aumentando assim a espessura aparente de hidrocarbonetos drenados na zona não saturada. Em períodos de elevação do nível d'água pode ocorrer o fenômeno de trapeamento de hidrocarbonetos, reduzindo o volume de contaminante móveis, o que promove a redução da espessura aparente da fase livre.

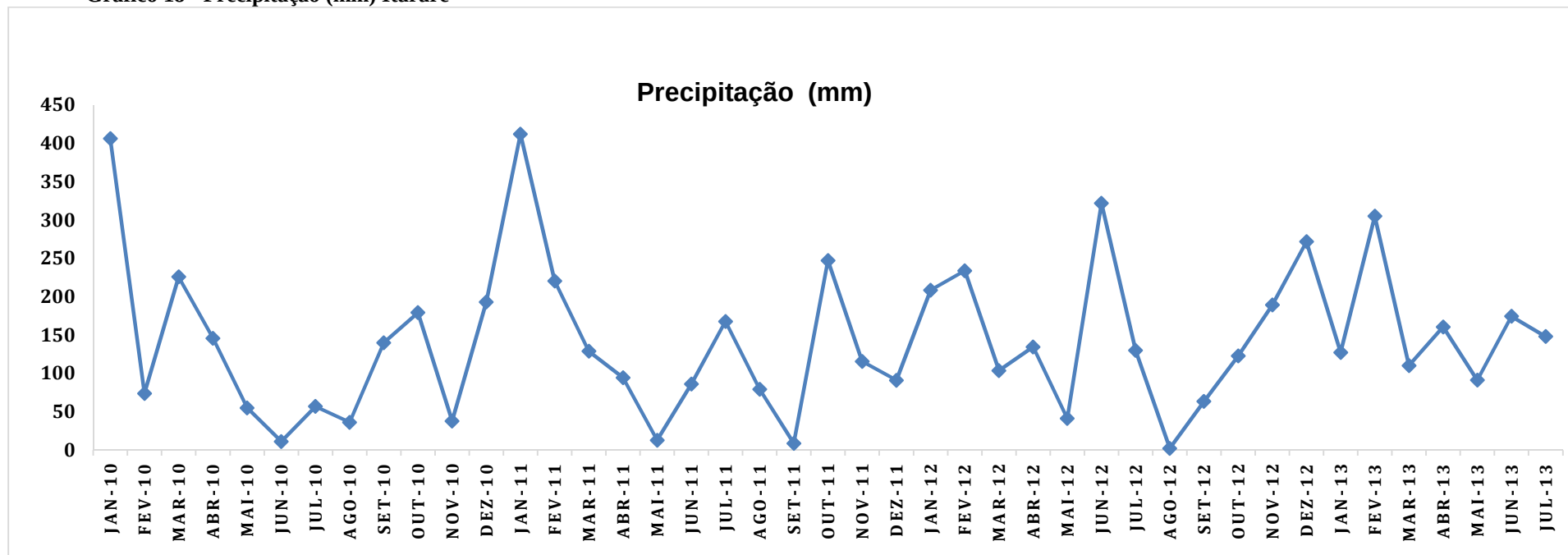
A recuperação dos contaminantes trapeados é essencial, porque esses contaminantes podem servir como uma fonte contínua de contaminação para a zona não saturada e zona saturada (LYMAN, *et al.*, 1992).

De acordo com (PEDE, 2009), falta do acompanhamento adequado da variação dos níveis de água e espessura de óleo associados ao regime pluviométrico faz com que, muitas vezes, o aparecimento de espessuras significativas de fase livre durante os processos de remediação, ou monitoramento, sejam relacionados a novas fontes de contaminação

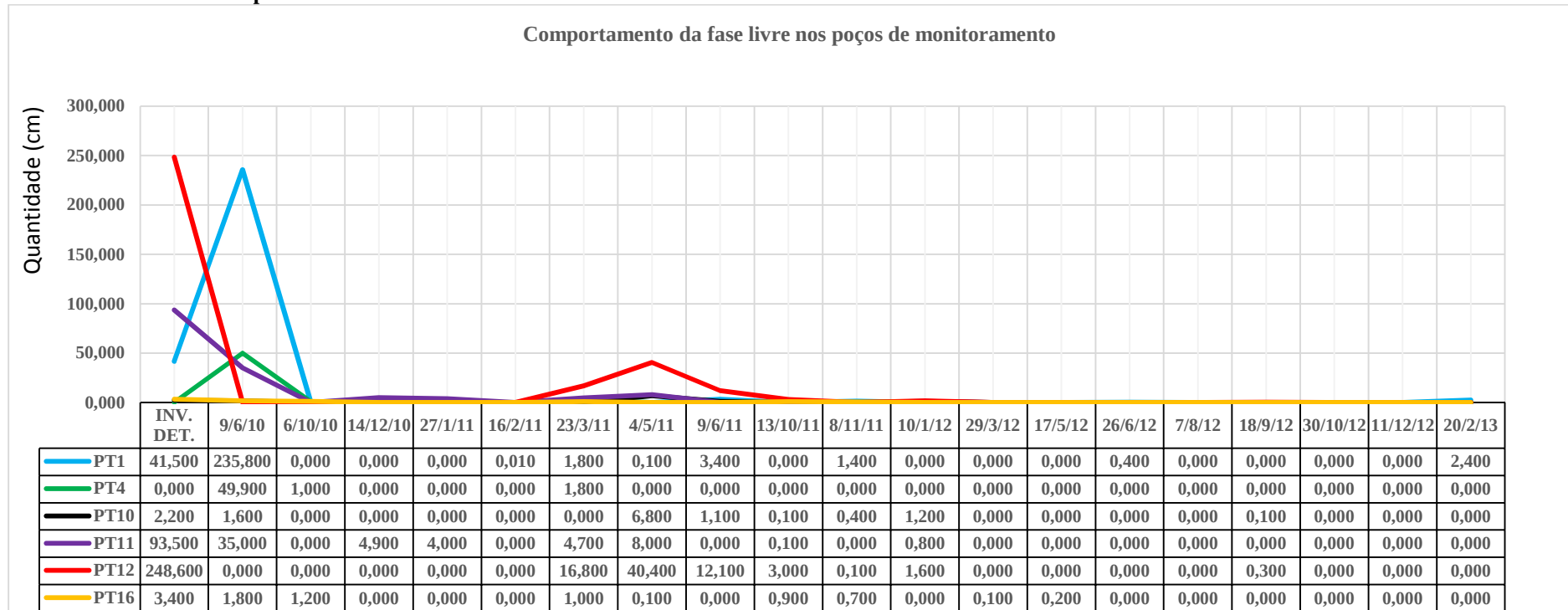
De acordo com os gráficos 18 e 19, pode-se observar no mês de maio de 2011 a presença da fase livre nos PT 12 e PT16 no período devido ao aumento e rebaixamento no lençol freático no período, o que indica ocorrência do fenômeno de trapeamento de contaminantes, uma vez que em nesses poços já haviam reduzidos em 100%. Porém não se pode afirmar a ocorrência

cia de trapeamento pois, no relatório consta que provavelmente, ocorreu um novo vazamento na bomba de Diesel, nesse período.

Gráfico 18 - Precipitação (mm) Itararé



Fonte: Agritempo, 2015 (<http://www.agritempo.gov.br>)

Gráfico 19 - Comportamento Fase Livre

Fonte: Adaptado de CBC-Ambiental, 2013

Analisando-se as figuras 31, 32, 33, 34 e 35 das plumas de contaminação podemos observar que de acordo com o relatório apresentado as mesmas foram diminuindo com o processo de remediação em andamento que duraram 748 dias.

Figura 31 - Pluma de contaminação maio de 2010

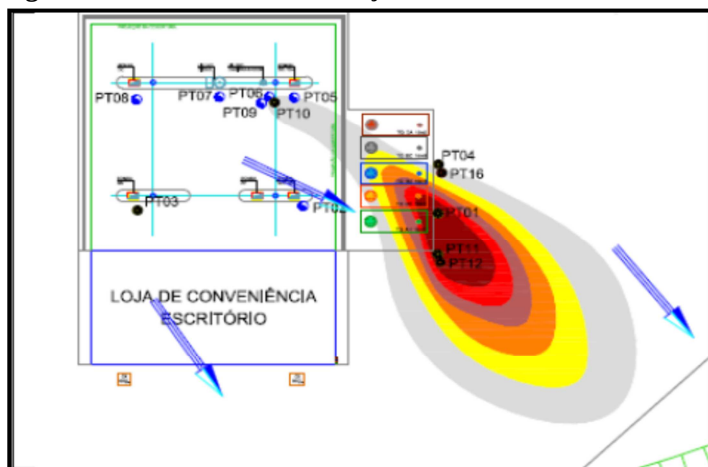


Figura 32 - Pluma de contaminação junho 2011

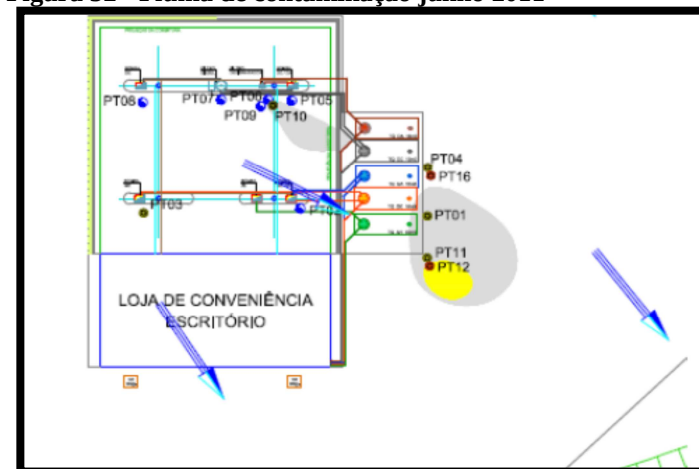


Figura 33 - Pluma de contaminação - Janeiro 2012

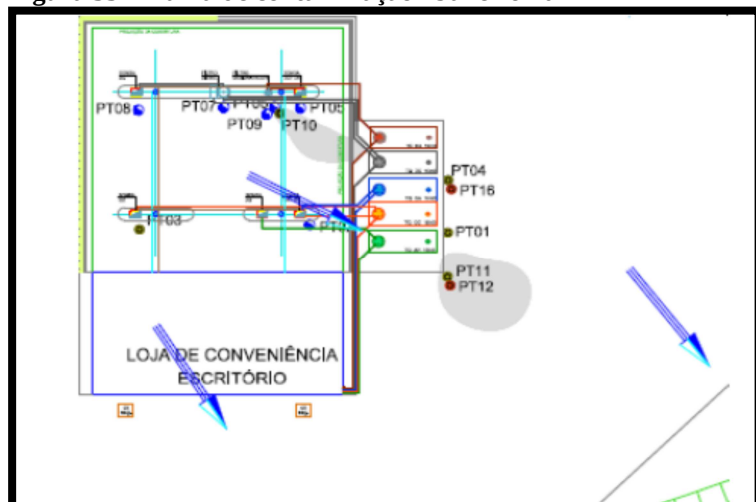


Figura 34 - Pluma de contaminação março de 2012

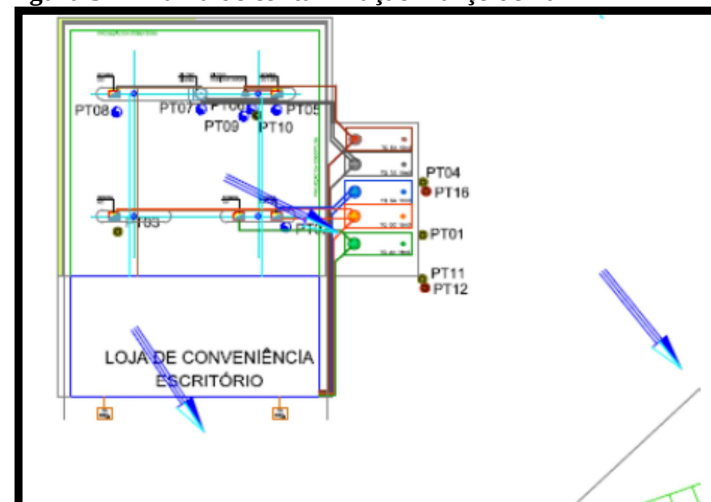
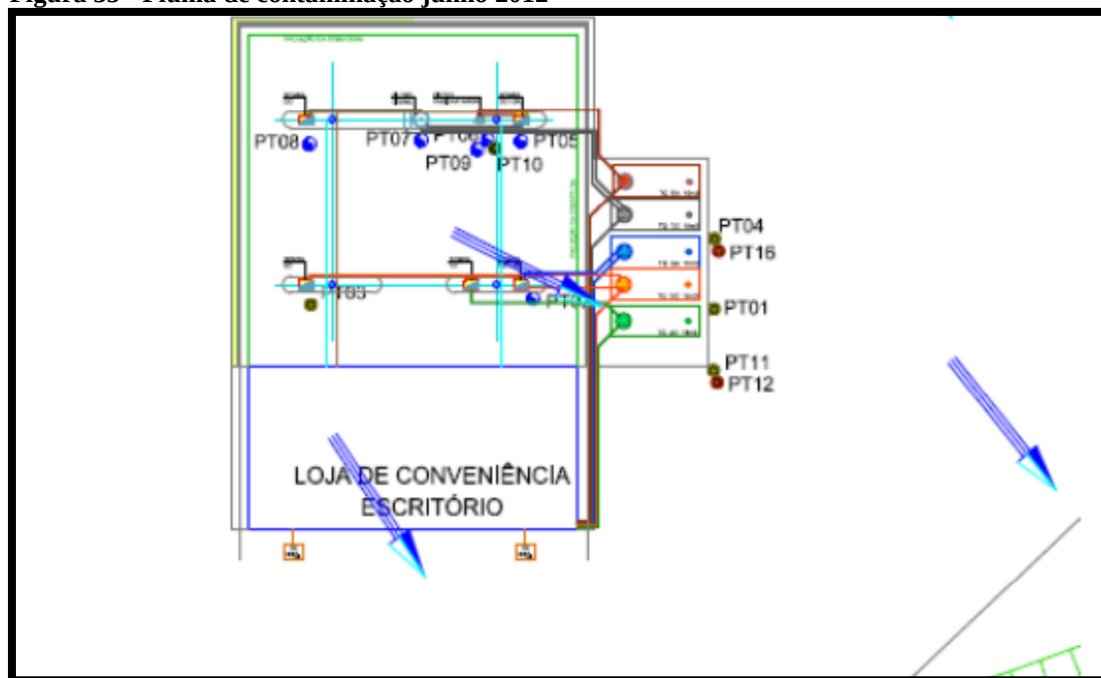


Figura 35 - Pluma de contaminação junho 2012



Fonte: Adaptado de CBC-Ambiental, 2013

Portanto, pode-se concluir que o tratamento obteve eficiência na recuperação da área degradada eliminando-se a fase livre para todos os poços de monitoramento. Porém, cabe ressaltar que a remediação para a fase dissolvida deve continuar até se atingir os valores CMA's estabelecidos.

Produto Recuperado

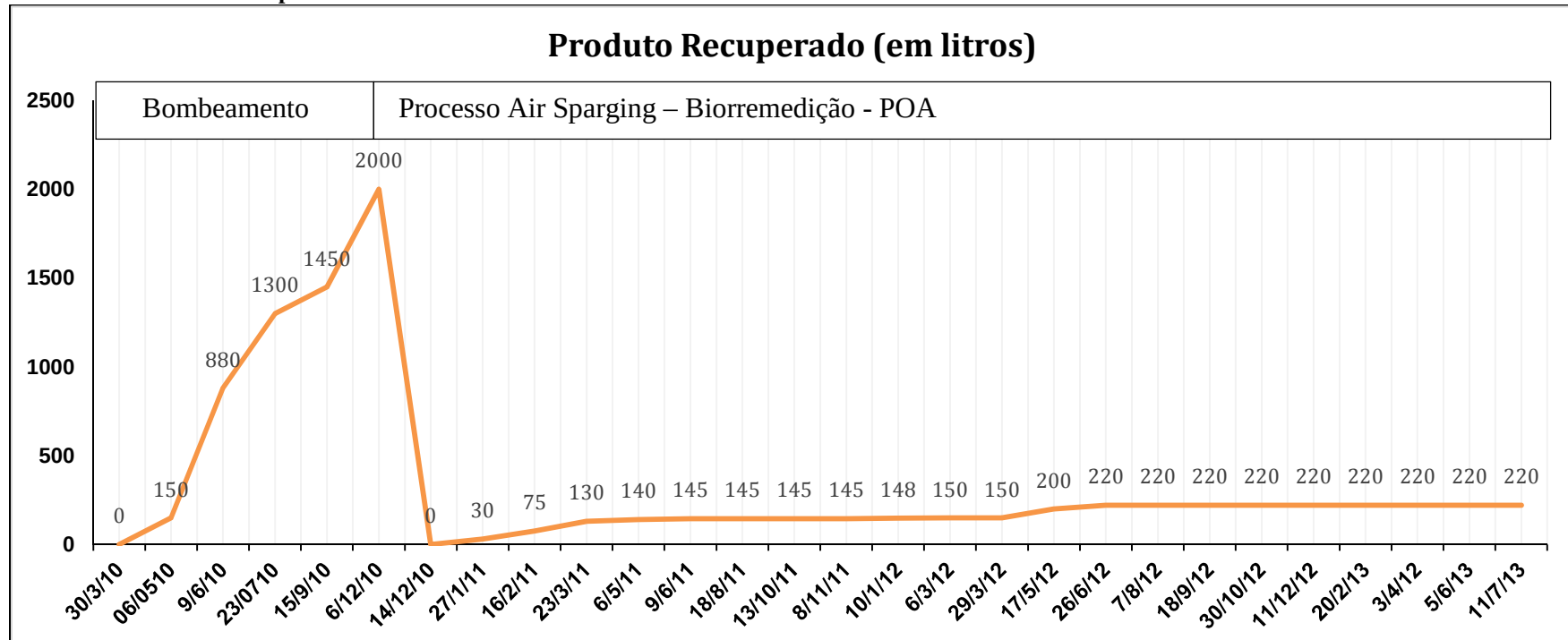
Como se pode observar no Gráfico 20, em 14/12/ 2010 foram destinados 2000 litros de produto recuperado durante a operação do sistema PT., e em 11/07/2013 foram destinados 220 litros de produto durante a operação do sistema de biorremediação e POA, totalizando 2.220 litros de diesel recuperado.

Na Tabela 34 pode-se notar que, a proporção de produto recuperado na fase livre é de 90,9 %, uma vez que em 14/12/2010 já não havia fase livre nos poços de monitoramento, exceto no PT 11, onde provavelmente houve novo indício de vazamento de Diesel (conforme relatório CBC Ambiental, 2013)

Tabela 34 - Recuperação de óleo diesel

Período	Dias	Remoção	%
30/03/2010 a 14/12/2010	259	2000	90,90
14/12/2010 a 11/07/2013	940	220	9,09
Total		2220	

Gráfico 20 - Produto Recuperado em Litros



5.3 Comparações

Considerando que os estudos a serem comparados foram efetuados em regiões próximas, observa-se na Tabela 35, que os sistemas de remediação associados à biorremediação e POA obtiveram maior eficiência na diminuição de concentrações de contaminantes.

Nenhum dos processos conseguiram sanear a área por completo e conforme literatura, os custos começam a se elevar por demandarem maior tempo de remediação para se conseguir recuperar totalmente a água, pois sempre restará resíduo de contaminante.

Tabela 35 - Quadro comparativo de Sistemas de Remediação

Local /e ou fonte	Sistema de Remediação	Período e/ou tempo de remediação e/ou monitoramento	Solo e/ou água subterrânea	Contaminantes presentes no solo e/ou água subterrânea	Concentração obtida antes da remediação	Resultados obtidos após o período de remediação	Eficiência ϵ (%)
TAGUAÍ	<i>In situ</i> Bombeamento e Tratamento (PT), MPE	Set/2006 a Ago/2013 (2245 dias) . 6 anos	Solo Água Subterrânea	BTEX, PAH	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 298 a 255 Tolueno= 458 a 463 Xileno Totais= 751 a 1338 Etilbenzeno= 68 a 117 Naftaleno= 3763 a 2301 Fenantreno= 664 a 1277	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 22,08 a 45,41 Demais Valores abaixo CMA's	Benzeno = 92,59 a 82,19
ITAPORANGA	<i>in situ</i> Pump and Treat, Biorremediação, POA	Mar/2010 a Jul/2013 (1228 dias) aprox. 3 anos	Solo Água Subterrânea	BTEX, PAH (	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 102 a 133 Tolueno= 458 a 463 Xileno Totais= 751 a 1338 Etilbenzeno= 68 a 117 Naftaleno= 3763 a 2301 Fenantreno = 664 a 1277	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 96,0 a 4,3 Tolueno= 1,1 a 4,3 Xileno Totais= 6,7 a 12,7 Etilbenzeno= 4,7 a 21 Naftaleno= 1,33 a 15,8 Fenantreno = 11,4 a 1,12	Benzeno= 9,0 a 96,7 Tolueno= 96,7 a 99,7 Xileno Totais= 99,7 a 99,0 Etilbenzeno= 93,9 a 82,0 Naftaleno= 99,96 a 99,3 Fenantreno = 98,3 a 99,91
ITAÍ (SOUZA,2015)	<i>in situ</i> Bombeamento SVE e biorremediação e POA	Dez/2009 a Abril/2014 1825 dias 5 anos	Solo Água Subterrânea	BTEX, PAHs	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 14785,86 Tolueno= 7294,38 Xileno Totais= 9453,30 Etilbenzeno= 546,90 Naftaleno= 238,35	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 685,00 Tolueno= 72,50 Xileno Totais= 1638,90 Etilbenzeno= 712,30 Naftaleno= 0	Benzeno= 95,30 Tolueno= 99,00 Xileno Totais= 82,70 Naftaleno= 100,00
AVARÉ (FOGAÇA,2014)	<i>in situ</i> SVE, MPE, Air Sparging	Abril/2009 a Fevereiro/2010 297 dias	Solo Água Subterrânea	BTEX, PAH	contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 3446,00 Etilbenzeno= 848,20 Tolueno= 4950,80 Xileno Totais= 1883,70 Naftaleno= 238,35	Contaminante ($\mu\text{g L}^{-1}$) Benzeno= 175,70 Etilbenzeno= 11,90 Tolueno= 77,70 Xileno Totais= 107,40 Naftaleno= 0	Benzeno= 94,90 Etilbenzeno= 98,60 Tolueno= 98,43 Xileno Totais= 94,30 Naftaleno= 100

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 nº 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. **Geotecnia 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**. Itaporanga -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.dae.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 INDÚSTRIAS 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_neto_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. **Remedição 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.

7 ANEXOS

**Anexo 1- Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no
Estado de São Paulo**



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Referente ao Relatório à Diretoria nº 001/2014/E/C/I, de 14.02.2014

Relator: Carlos Roberto dos Santos, Aruntho Savastano Neto e Ana Cristina Pasini da Costa

DECISÃO DE DIRETORIA Nº 045/2014/E/C/I, DE 20 DE FEVEREIRO DE 2014.

Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências.

A Diretoria Plena da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, no uso de suas atribuições estatutárias e regulamentares, e considerando o contido no Relatório à Diretoria nº 001/2014/E/C/I, que acolhe, DECIDE:

Artigo 1º – Aprovar os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, constantes do **ANEXO ÚNICO** que integra esta Decisão de Diretoria, em substituição à Tabela de Valores Orientadores aprovada pela Decisão de Diretoria nº 195/2005/E de 23.11.2005, publicada no Diário Oficial do Estado em 01.12.2005.

Parágrafo Único – Os Valores Orientadores aprovados por este artigo deverão ser revisados anualmente e submetidos à deliberação da Diretoria Plena da CETESB.

Artigo 2º – Os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas – 2014 deverão ser adotados, no que couber, em todas as regras pertinentes da CETESB e nas Normas Técnicas, já editadas ou a serem publicadas, tais como **P 4.002** – “Efluentes e Lodos Fluidos de Indústrias Cítricas – Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola”; **P 4.230** – “Aplicação de Lodos de Sistema de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas – Critérios para Projeto e Operação” e **P 4.233** – “Lodos de Curtumes – Critérios para o Uso em Áreas Agrícolas e Procedimentos para Apresentação de Projetos”, que utilizem Valores Orientadores para a fixação de limite de concentração de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas.

Artigo 3º – Esta Decisão de Diretoria entra em vigor na data de sua publicação, surtindo seus efeitos na seguinte conformidade:

- I. a partir de 1º de setembro de 2014 – aplicação dos Valores de Intervenção (VI) e de Prevenção (VP) para as substâncias que, em relação aos publicados em 2005, tenham sofrido alteração para valores mais restritivos, bem como dos VI e de VP para as novas substâncias relacionadas no Anexo Único que integra esta Decisão de Diretoria.
- II. a partir da publicação desta Decisão – aplicação dos Valores de Intervenção (VI) para as substâncias que, em relação aos publicados em 2005, tenham mantido os valores anteriores ou que tenham sofrido alteração para valores menos restritivos.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Referente ao Relatório à Diretoria nº 001/2014/E/C/I, de 14.02.2014

Relator: Carlos Roberto dos Santos, Aruntho Savastano Neto e Ana Cristina Pasini da Costa

Publique-se a presente Decisão de Diretoria e seu Anexo Único no Diário Oficial do Estado, Poder Executivo, Seção I, na parte da Secretaria de Meio Ambiente e no sítio eletrônico da CETESB, na Internet e na Intranet.

Diretoria Plena da CETESB, em 20 de fevereiro de 2014.

ORIGINAL
DEVIDAMENTE
ASSINADO

Otávio Okano
Diretor Presidente

ORIGINAL
DEVIDAMENTE
ASSINADO

Nelson R. Bugalho
Diretor Vice-Presidente

ORIGINAL
DEVIDAMENTE
ASSINADO

Sérgio Meirelles Carvalho
Diretor de Gestão Corporativa

ORIGINAL
DEVIDAMENTE
ASSINADO

Aruntho Savastano Neto
Diretor de Controle e Licenciamento Ambiental

ORIGINAL
DEVIDAMENTE
ASSINADO

Carlos Roberto dos Santos
Diretor de Engenharia e Qualidade Ambiental

ORIGINAL
DEVIDAMENTE
ASSINADO

Ana Cristina Pasini da Costa
Diretora de Avaliação de Impacto Ambiental

ANEXO ÚNICO

a que se refere o artigo 1º da Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014)

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO – 2014

Substância	CAS Nº	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Valor de Referência Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção (VI)			
		(VRQ)	(VP)	Agrícola	Residencial	Industrial	
INORGÂNICOS							VI
Antimônio ⁽¹⁾	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio ⁽¹⁾	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	120	500	1300	7300	700
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	2400
Cádmio	7440-43-9	<0,5	1,3	3,6	14	160	5
Chumbo	7439-92-1	17	72	150	240	4400	10
Cobalto ⁽¹⁾	7440-48-4	13	25	35	65	90	70
Cobre ⁽²⁾	7440-50-8	35	60	760	2100	10000 ^(a)	2000
Crômio total ⁽¹⁾	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Crômio hexavalente	18540-29-9	-	-	0,4	3,2	10	-
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	1,2	0,9	7	1
Molibdênio	7439-98-7	<4	5	11	29	180	30
Níquel ⁽²⁾	7440-02-0	13	30	190	480	3800	70
Nitrato (como N)	14797-55-8	-	-	-	-	-	10000
Prata ⁽¹⁾	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	0,25	1,2	24	81	640	10
Zinco	7440-66-6	60	86	1900	7000	10000 ^(a)	1800
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS							
Benzeno	71-43-2	-	0,002	0,02	0,08	0,2	5
Estireno	100-42-5	-	0,5	50	60	480	20
Etilbenzeno	100-41-4	-	0,03	0,2	0,6	1,4	300
Tolueno	108-88-3	-	0,9	5,6	14	80	700
Xilenos	1330-20-7	-	0,03	12	3,2	19	500
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS							
Antraceno	120-12-7	-	0,3	2300	4600	10000 ^(a)	900
Benzo(a)antraceno	56-55-3	-	0,2	1,6	7	22	0,4
benzo(b)fluoranteno	205-99-2	-	0,7	2	7,2	25	0,4
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	-	0,8	27	75	240	4,1
Benzo(g,h,i)perileno ⁽³⁾	191-24-2	-	0,5	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	-	0,1	0,2	0,8	2,7	0,7
Criseno	218-01-9	-	1,6	95	600	1600	41
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	-	0,2	0,3	0,8	2,9	0,04
Fenantreno ^(3,4)	85-01-8	-	3,6	15	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	-	0,4	3,4	8	30	0,4
Naftaleno	91-20-3	-	0,7	1,1	1,8	5,9	60
BENZENOS CLORADOS							
Clorobenzeno (Mono)	108-90-7	-	0,3	1,6	1,3	8,3	120
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	-	0,7	9,2	11	84	1000
1,3-Diclorobenzeno ⁽³⁾	541-73-1	-	0,4	-	-	-	-
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	-	0,1	0,3	0,6	2,1	300
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	-	0,01	0,4	1,1	6,1	20 ^(b)
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	-	0,01	0,4	1	8,4	
1,3,5 Triclorobenzeno ⁽³⁾	108-70-3	-	0,5	-	-	-	
1,2,3,4- Tetraclorobenzeno ⁽³⁾	634-66-2	-	0,003	-	-	-	-
1,2,3,5- Tetraclorobenzeno ⁽³⁾	634-90-2	-	0,006	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	-	0,01	0,3	0,6	3,6	1,8
Hexaclorobenzeno	118-74-1	-	0,02	0,2	1,3	3,4	0,2
ETANOS CLORADOS							
1,1-Dicloroetano	75-34-3	-	0,02	0,1	0,6	1,7	53
1,2-Dicloroetano	107-06-2	-	0,001	0,01	0,03	0,09	10
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	-	0,2	140	120	690	2000

ANEXO ÚNICO

(a que se refere o artigo 1º da Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014)

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO – 2014

Substância	CAS Nº	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Valor de Referência Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção (VI)			
		(VRQ)	(VP)	Agrícola	Residencial	Industrial	
ETENOS CLORADOS							
Cloreto de vinila	75-01-4	-	0,0002	0,001	0,01	0,03	2
1,1-Dicloroeteno	75-35-4	-	0,04	2,8	3,8	22	30
1,2-Dicloroeteno - cis	156-59-2	-	0,01	0,08	0,2	1,1	50 ^(b)
1,2-Dicloroeteno - trans	156-60-5	-	0,03	0,7	1	5,4	
Tricloroeteno - TCE	79-01-6	-	0,004	0,03	0,04	0,2	20
Tetracloroeteno - PCE	127-18-4	-	0,03	0,6	0,8	4,6	40
METANOS CLORADOS							
Cloreto de Metileno (diclorometano)	75-09-2	-	0,02	0,1	0,4	2,1	20
Clorofórmio	67-66-3	-	0,06	0,1	0,8	4,5	300
Tetracloroeto de carbono	56-23-5	-	0,004	0,03	0,1	0,4	4
FENÓIS CLORADOS							
2-Clorofenol (o)	95-57-8	-	0,06	0,6	1,7	9,4	30
2,4-Diclorofenol	120-83-2	-	0,03	0,5	1,5	8,5	18
3,4 Diclorofenol ^(3,4)	95-77-2	-	0,05	1	3	6	10,5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	-	0,1	68	170	960	600
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	-	0,1	0,6	1,6	9,6	200
2,3,4,5- Tetraclorofenol ^(3,4)	4901-51-3	-	0,09	7	25	50	10,5
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	-	0,01	34	85	480	180
Pentaclorofenol (PCP)	87-86-5	-	0,01	0,07	0,6	1,9	9
FENÓIS NÃO CLORADOS							
Cresóis totais	1319-77-3	-	0,2	14	33	190	600
Cresol-p	106-44-5	-	0,005	-	-	-	-
Fenol	108-95-2	-	0,2	24	65	370	900
ÉSTERES FTÁLICOS							
Dietilexil ftalato (DEHP)	117-81-7	-	1	36	250	730	8
Dietil ftalato	84-66-2	-	0,5	33	100	550	4,8
Dimetil ftalato ⁽¹⁾	131-11-3	-	0,25	0,5	1,6	3	14
Di-n-butil ftalato	84-74-2	-	0,1	44	140	850	600
PESTICIDAS ORGANOCLORADOS							
Aldrin	309-00-2	-	0,02	0,4	0,8	6	0,03 ^(b)
Dieldrin	60-57-1	-	0,01	0,3	0,8	5,9	
Endrin	72-20-8	-	0,001	0,8	2,5	17	0,6
Carbofuran	1563-66-2	-	0,0001	0,3	0,7	3,8	15
Endossulfan	115-29-7	-	0,7	4,7	12	66	20 ^(c)
DDD	72-54-8	-	0,02	1	7,5	23	1 ^(b)
DDE	72-55-9	-	0,01	1,2	8,5	25	
DDT	50-29-3	-	0,01	5,5	22	82	0,05
HCH alfa	319-84-6	-	0,0003	0,002	0,02	0,04	
HCH beta	319-85-7	-	0,001	0,01	0,06	0,2	
HCH – gama (Lindano)	58-89-9	-	0,001	0,008	0,06	0,2	
OUTROS							
PCBs Indicadores ⁽⁵⁾	NA	-	0,0003	0,01	0,03	0,12	3,5
TBT e seus compostos ⁽⁶⁾	NA	-	0,24	16	1,7	270	0,09
Anilina	62-53-3	-	0,023	0,15	0,7	3,2	42

(1): Mantidos os valores orientadores da Resolução CONAMA 420/2009.

(2): Mantidos os valores de prevenção da Resolução CONAMA 420/2009.

(3): Substâncias que não constam da planilha CETESB (versão maio de 2013).

(4): Mantidos os valores de intervenção da Resolução CONAMA 420/2009.

(5): Somatória dos congêneres 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 para investigação confirmatória; na investigação detalhada a lista de congêneres deve ser ampliada.

(6): Valores derivados com as propriedades do óxido de tributil (CAS nº 56-35-9).

(a): Adotado valor limite de 1% do peso seco do solo (10.000 mg kg⁻¹).

(b): Somatória dos isômeros ou metabólitos.

(c): Somatória de endossulfan e sais.

Obs.: Na determinação de substância inorgânica no solo, para a digestão ácida, seguir as recomendações dos métodos 3050 e 3051 (USEPA-SW-846), ou procedimento equivalente, exceto para mercúrio.