

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**AVALIAÇÃO DAS ÁREAS CONTAMINADAS POR POSTOS DE
COMBUSTÍVEIS NO MUNICÍPIO DE RIO CLARO/SP**

Anderson Alves Moraes

Prof(a).Dr(a). Vânia Silvia Rosolen

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

ANDERSON ALVES MORAES

AVALIAÇÃO DAS ÁREAS CONTAMINADAS POR
POSTOS DE COMBUSTÍVEIS NO MUNICÍPIO DE RIO
CLARO/SP

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP
2022

M827a Moraes, Anderson Alves
Avaliação das áreas contaminadas por postos de combustíveis no município de Rio Claro/SP / Anderson Alves Moraes. -- Rio Claro, 2022
45 p. : il., mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientadora: Vânia Silva Rosolen

1. Hidrocarbonetos. 2. BTEX. 3. Contaminação. 4. Remediação. 5. CETESB. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ANDERSON ALVES MORAES

AVALIAÇÃO DAS ÁREAS CONTAMINADAS POR
POSTOS DE COMBUSTÍVEIS NO MUNICÍPIO DE RIO
CLARO/SP

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Engenheiro Ambiental.

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Vania Silvia Rosolen (orientadora)

Dra. Jacqueline Zanin Lima

Dra. Karen Luko Sulato

Rio Claro, 5 de dezembro de 2022.



Anderson Alves Moraes



Profa. Dra. Vania Silvia Rosolen

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre estar presente na minha vida, iluminando meu caminho para eu ter coragem de vencer os obstáculos e lutar pelos meus sonhos.

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional, em todos os aspectos. À minha mãe, meu pai e meu irmão.

Agradeço a professora Jacqueline pela ideia inicial.

Agradeço a professora Vânia pelo aprendizado e orientação durante esse trabalho.

Agradeço também à CETESB, pelo excelente trabalho e contribuição em prol da comunidade.

“Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.” Steve Jobs.

RESUMO

Diante da importância do problema de contaminação por postos de combustíveis, o presente trabalho estabelece um panorama da situação de Rio Claro/SP sobre essa temática, tendo como base os relatórios realizados pela CETESB de acesso público, estabelecendo um contexto histórico do tema, a descrição da legislação pertinente em relação à contaminação de áreas de maneira geral e especificamente para áreas contaminadas por postos de combustíveis. Além disso, também apresenta os valores orientadores para solo e águas subterrâneas em vigor para o Estado de São Paulo, demonstrando a importância que estudos nesse âmbito representam para a manutenção do meio ambiente de maneira sustentável. Também foram descritos aspectos técnicos associados à contaminação por postos de combustíveis. Foi feita uma descrição dos contaminantes envolvidos em áreas contaminadas por postos de combustíveis, bem como dos possíveis métodos de remediação que podem ser empregados nessas situações. A análise dos dados demonstrou que a maioria dos postos de combustíveis estão classificados em áreas contaminadas com risco confirmado; áreas em processo de remediação e áreas reabilitadas para o uso declarado, representando, juntas, 71% do total de postos contaminados na cidade. Constatou-se que todas as contaminações por postos de combustíveis do município de Rio Claro estão associadas com armazenagem de combustíveis e todas as 21 áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro até dezembro de 2020 atingiram reservatórios de água subterrânea. Portanto, torna-se imprescindível a adequação dos tanques e sistemas de armazenamento às normas vigentes, para evitar problemas dessa natureza.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos. BTEX. Contaminação. Remediação. CETESB.

ABSTRACT

In view of the importance of the problem of contamination by gas stations, the present study establishes an overview of the situation of Rio Claro/SP on this theme, based on the reports made by CETESB of public access, establishing a historical context of this theme, the description of the pertinent legislation according to contamination of areas in general and specifically for areas contaminated by gas stations. In addition, it also presents the guideline values for soil and groundwater in effect for the State of São Paulo, demonstrating the importance that studies in this area represent for the maintenance of the environment in a sustainable way. Technical aspects associated with contamination from gas stations were also described. A description was made of the contaminants involved in areas contaminated by gas stations, as well as of the possible remediation methods that can be employed in these situations. The data analysis showed that most of the gas stations are classified as contaminated areas with confirmed risk; areas in remediation process and areas rehabilitated for declared use, representing together 71% of the total of gas stations contaminated in the city. It was found that all contaminations by gas stations in the municipality of Rio Claro are associated with fuel storage and all 21 areas contaminated by gas stations in Rio Claro by December 2020 reached groundwater reservoirs. Therefore, it is essential to adapt the tanks and storage systems to the current regulations, to avoid problems of this nature.

Keywords: Hydrocarbons. BTEX. Contamination. Remediation. CETESB.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

PAHs - *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs)

BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

TPH - *Total Petroleum Hydrocarbons* (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo)

LNAPL - *Light non-aqueous phase liquid* (líquido de fase não aquosa leve)

DNAPL - *Dense non-aqueous phase liquid* (líquido de fase não aquosa denso)

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AS - Área Suspeita de Contaminação

ACI - Área Contaminada sob Investigação

ACRi - Área Contaminada com Risco Confirmado

ACRe - Área Contaminada em Processo de Remediação

ACRu - Área Contaminada em Processo de Reutilização

AME - Área em Processo de Monitoramento para Encerramento

ANM – Atenuação Natural Monitorada

AR - Área Reabilitada para o Uso Declarado

EEA - *European Environment Agency* (Agência Europeia do Ambiente)

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo

IDHM - Índice de Desenvolvimento Humano Municipal

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

USEPA - *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Áreas contaminadas por atividade no Estado de São Paulo.....	12
Figura 2 – Localização do município de Rio Claro – SP.....	13
Figura 3 – Fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB.....	15
Figura 4 – Áreas contaminadas no estado de São Paulo por grupos de contaminantes.....	19
Figura 5 – Áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto a classificação.....	20
Figura 6 – Distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto a fonte de contaminação.....	23
Figura 7a – Tanque de combustíveis com problemas de corrosão.....	24
Figura 7b – Tanque de combustíveis com problemas de corrosão.....	24
Figura 8 – Corrosão com perfurações na parte interna de tanque de óleo diesel.....	25
Figura 9 – Distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto aos meios impactados.....	25
Figura 10 – Mobilidade dos contaminantes de baixa densidade (LNAPL).....	26
Figura 11 – Distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto aos contaminantes.....	27
Figura 12 – Constatações de técnicas de remediação implantadas para o estado de São Paulo.....	30
Figura 13 – Esquema do mecanismo de extração multifásica.....	33
Figura 14 – Esquema do mecanismo de Bombeamento e Tratamento.....	34

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação de áreas contaminadas.....	16
Quadro 2 – Perfil de contaminações em Rio Claro.....	21
Quadro 3 – Medidas de remediação propostas pela CETESB para as áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro.....	31
Quadro 4 – Valores orientadores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para solo no estado de São Paulo.....	38
Quadro 5 – Valores orientadores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis para água subterrânea no estado de São Paulo.....	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	09
1.1 Poluição e contaminação ambiental	09
1.2 Contaminação por hidrocarbonetos	10
1.3 Situação dos postos de gasolina	11
2. OBJETIVOS	12
2.1 Objetivos gerais e específicos	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 Área de estudo	13
3.2 Metodologia da CETESB para gerenciamento de áreas contaminadas	13
3.3 Classificação de áreas contaminadas	15
3.4 Riscos associados	17
3.5 Aspectos técnicos associados à contaminação de postos de combustíveis	18
3.6 Contaminantes	18
3.7 Mecanismos de transporte de contaminantes	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 Situação de Rio Claro	20
4.2 Contaminantes de postos de combustíveis em Rio Claro	27
4.2.1 Combustíveis automotivos	27
4.2.2 Solventes aromáticos	28
4.2.3 PAHs	28
4.2.4 TPH	28
4.3 Medidas de remediação para postos de combustíveis em Rio Claro	29
4.3.1 Extração multifásica	32
4.3.2 Bombeamento e tratamento	34
4.3.3 Recuperação fase livre	34
4.3.4 Atenuação natural monitorada	35
4.3.5 Oxidação química	35
4.4 Aspecto ambiental	36
4.5 Base legal	36
4.6 Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de SP	37
5. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas constituem grandes problemas ambientais, uma vez que comprometem o uso e colocam todo o entorno em risco (Lorenzetti e Rossato em 2010). Existem várias fontes potencialmente poluidoras que podem inviabilizar o uso dos recursos naturais. Uma dessas fontes altamente poluidoras são os postos de combustíveis.

O crescimento e a modernização mundial são fortemente dependentes do petróleo e de seus derivados. Durante os processos de exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e/ou de seus derivados podem ocorrer derramamentos acidentais, levando a contaminação ambiental de solos e corpos hídricos. Isso vêm motivando a realização estudos relacionados com a remediação de áreas contaminadas (AISLABIE et al., 2004).

Segundo Oliveira e Loureiro (1998), a contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos exige atenção especial nos meios acadêmicos e empresariais no Brasil, por ser um dos mais graves problemas ambientais em diversos países mais industrializados como Alemanha, Inglaterra e, em maior escala, nos Estados Unidos. Diversos pesquisadores procuram descrever os processos de transporte de contaminantes não-aquosos no solo.

Prever possíveis pontos de contaminação dos aquíferos é muito útil, uma vez que proporciona a priorização das investigações nas áreas mais frágeis e que apresentam suspeitas de contaminação; a adoção de medidas preventivas à qualidade dos aquíferos, e, portanto, da saúde pública; além de viabilizar a contenção de plumas contaminantes (ESCADA, 2009).

A preocupação com a poluição do solo e de aquíferos ganha maior importância com o aumento da exploração dos aquíferos para atender à crescente demanda por recursos hídricos (FREIRE, 2011).

1.1 Poluição e contaminação ambiental

O termo poluição se define como sendo a degradação ou desequilíbrio do meio ambiente proveniente da ação do homem ou também outro fator, causando danos para a saúde humana. A poluição pode ser de natureza atmosférica, sonora, hídrica, entre outras (SANTOS, 2017).

A contaminação denota a ocorrência ou resultado da presença de microrganismos ou substâncias prejudiciais. Ocorre em virtude de fatores químicos ou patogênicos que alteram características do meio (CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2022).

Segundo a CETESB, caracteriza-se uma área contaminada como a área, local ou terreno na qual é comprovada poluição ou contaminação, com causa associada a introdução de quaisquer substâncias, acumuladas, armazenadas, enterradas ou infiltradas, podendo ocorrer de forma planejada, acidental ou até mesmo natural (CETESB, 2001).

Considerando o conceito de poluição, segundo o inciso III do artigo 3º da Lei Federal no 6.983/1991, que institui a Política Nacional do Meio Ambiente, a poluição é tida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- Causem danos a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem de maneira desfavorável a biota;
- Afetem as condições estéticas e/ou sanitárias do meio ambiente;
- Lance matéria ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A geração de resíduos que contaminam o solo é consequência de anos de atividades despreocupadas e descomprometidas com o uso sustentável desse recurso, levando não somente à poluição do solo, como também da água e do ar. Nesses meios, as substâncias contaminantes podem transitar e deles entrarem em contato com seres vivos, causando danos, muitas vezes irreversíveis, à saúde (LESSA & PAREDES, 2017).

1.2 Contaminação por hidrocarbonetos

Segundo a European Environment Agency (EEA, 2009), cerca de 50% das áreas contaminadas na Europa têm como contaminantes óleos minerais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) ou hidrocarbonetos aromáticos voláteis, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (GUEDES, 2020).

Compostos como os BTEX, constituem um grande problema, não somente no Brasil, mas em todo o mundo. Por serem depressores do sistema nervoso central, esses compostos aromáticos são tóxicos tanto ao meio ambiente como ao ser humano, e apresentam toxicidade crônica mais significativa que os hidrocarbonetos

alifáticos (também presentes no petróleo e derivados), mesmo em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (WATTS et al., 2000).

1.3 Situação dos postos de gasolina

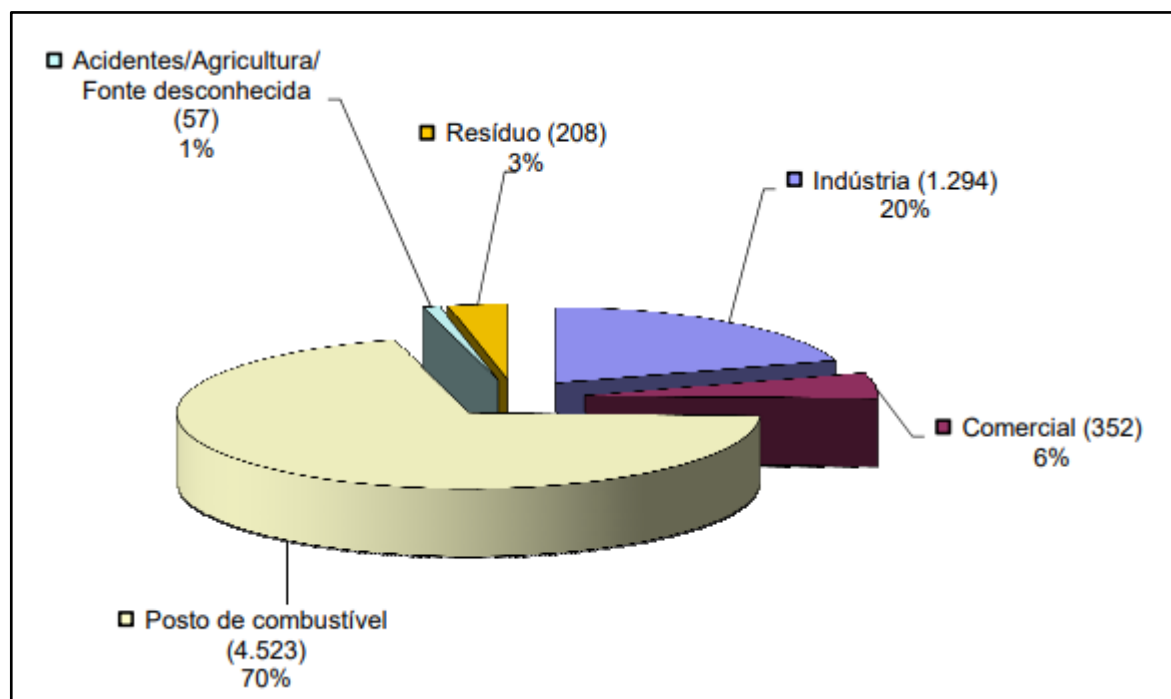
Ocorrências de vazamentos em postos de combustíveis automotivos tem sido objeto de crescente preocupação, em razão dos riscos associados a esses eventos, tanto para a segurança e saúde da população, como para o meio ambiente (CETESB, 2022).

Estes eventos se manifestam, na grande maioria dos casos, tanto como contaminações superficiais provocadas por constantes e sucessivos derrames junto às bombas e bocais de enchimentos dos reservatórios de armazenamento, como pelos vazamentos em tanques e tubulações subterrâneas. Geralmente são percebidos após o afloramento do produto em galerias de esgoto, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações e poços de abastecimento d'água, razão pela qual as ações emergenciais requeridas durante o atendimento a essas situações requerem a participação de diversos órgãos públicos, além do envolvimento do agente poluidor e suas respectivas subcontratadas. (CETESB, 2022).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), o Brasil tem apresentado acréscimo na quantidade de postos revendedores de combustíveis automotivos, passando de 39.027 (2011) para 42.401 (2021) postos instalados. São Paulo é o Estado com o maior número de postos instalados, totalizando 8.554 (2021) (ANP, 2022).

No estado de São Paulo, as áreas contaminadas por postos de combustíveis até 2020 chegaram a atingir 70% dos estabelecimentos, sendo indicativo da importância do problema (Figura 1). Atualmente o registro de áreas contaminadas cadastradas pela CETESB pode ser acompanhado em tempo real e ser acessado através do portal da companhia.

Figura 1 – Áreas contaminadas por atividade no Estado de São Paulo



Fonte: CETESB, 2020.

De acordo com o Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo de dezembro de 2020 da CETESB, no qual consta o acompanhamento de áreas contaminadas, foram relatadas 29 áreas em situação de contaminação no município de Rio Claro, sendo que 21 são de postos de combustíveis. Em comparação com os dados de 2005 de áreas contaminadas no município, também da companhia, havia apenas um posto de combustíveis em estágio de contaminação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este estudo avaliou as informações do relatório técnico da CETESB sobre a situação atual do município de Rio Claro quanto à contaminação ambiental por postos de combustíveis.

2.2 Objetivos específicos

Este estudo discutiu sobre as principais causas de contaminação por postos de combustíveis, descrevendo cada fator e apresentou os principais métodos de remediação dessas áreas com o uso de cada técnica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

O município de Rio Claro, objeto deste estudo, está localizado no Estado de São Paulo (Figura 2). Possui área total de 498,422 km² (2021), com população estimada em 209.548 pessoas (2021). Além disso, tem uma densidade demográfica de 373,69 hab/km² (2010) e um Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM) de 0,803 (2010) (IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística).

Figura 2 – Localização do município de Rio Claro/SP



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

3.2 Metodologia da CETESB para gerenciamento de áreas contaminadas

A CETESB busca em um primeiro momento fazer a constatação de uma área contaminada através de uma suspeita ou denúncia feita pelo Ministério Público, para posteriormente iniciar o processo de reabilitação. Para isso, divide em dois processos principais o método para gerenciamento de áreas contaminadas - o Processo de Identificação de Áreas Contaminadas e o Processo de Reabilitação de Áreas Contaminadas.

De forma preliminar, ocorre o Processo de Identificação de Áreas Contaminadas, o qual busca descrever as características da área, fazer a identificação e caracterizar os riscos ou danos ao meio a ela associado, possibilitando a decisão sobre a necessidade de colocar em prática medidas de intervenção. Constatada a necessidade de intervenção, é iniciado o Processo de Reabilitação de Áreas Contaminadas, o qual busca implementar medidas de intervenção, com o objetivo de viabilizar o uso da área de forma segura (CETESB, 2022).

O Processo de Identificação de Áreas Contaminadas da CETESB é constituído por cinco etapas:

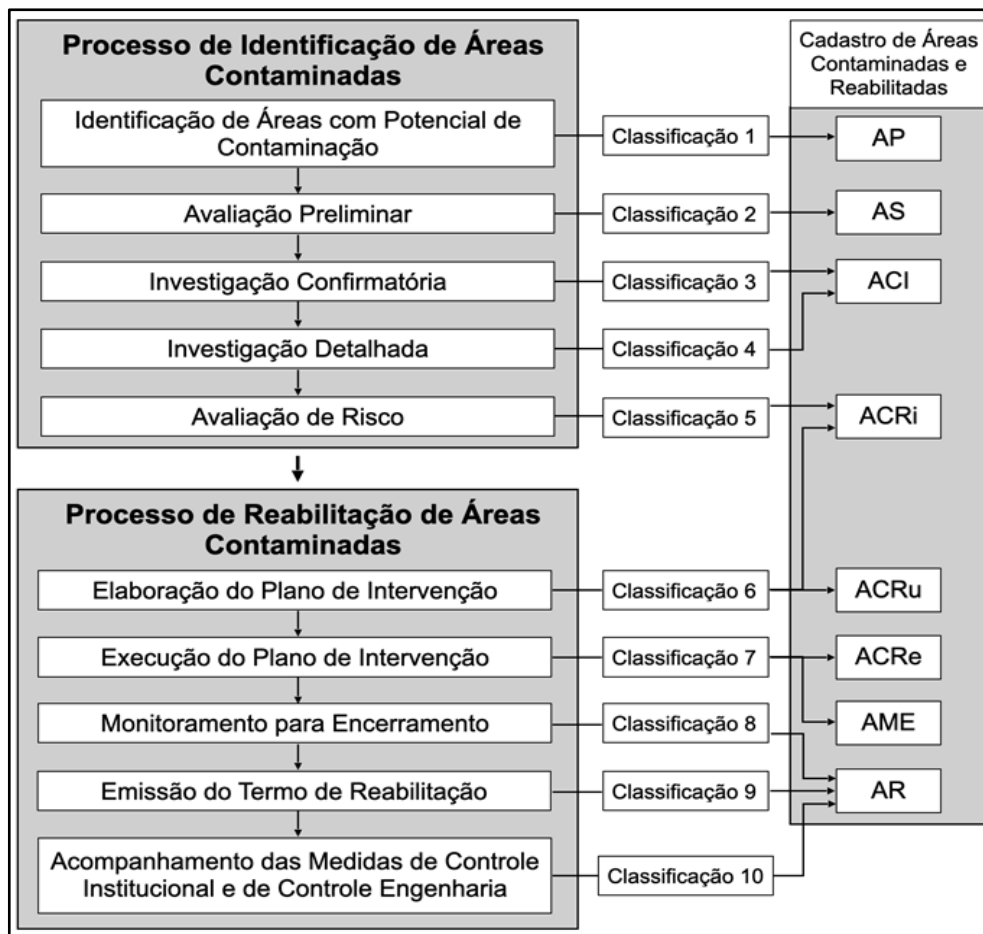
1. Identificação de Áreas com Potencial de Contaminação;
2. Avaliação Preliminar;
3. Investigação Confirmatória;
4. Investigação Detalhada;
5. Avaliação de Risco.

O Processo de Reabilitação de Áreas Contaminadas é constituído por cinco etapas:

1. Elaboração do Plano de Intervenção;
2. Execução do Plano de Intervenção;
3. Monitoramento para Encerramento;
4. Emissão do Termo de Reabilitação para o Uso Declarado;
5. Acompanhamento da Medida de Controle de Engenharia ou da Medida de Controle Institucional.

Na Figura 3 está apresentado o fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB.

Figura 3 – Fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB



Fonte: CETESB, 2022.

3.3 Classificação de áreas contaminadas

Conforme estabelecido pelo Regulamento da Lei 13.577/2009 e aprovado pelo Decreto 59.263/2013 no artigo 8º, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, as áreas são descritas nas seguintes classes (Quadro 1):

Quadro 1 - Classificação de áreas contaminadas

Área Contaminada sob Investigação (ACI):	Área na qual foram constatadas por meio de investigação confirmatória concentrações de contaminantes que colocam, ou podem colocar em risco os bens a proteger (CETESB, 2022).
Área Contaminada com Risco Confirmado (ACRi):	Área na qual foi constatada, por meio de investigação detalhada e avaliação de risco, contaminação no solo ou em águas subterrâneas, a existência de risco à saúde ou à vida humana, ecológico, ou onde foram ultrapassados os padrões legais aplicáveis (CETESB, 2022).
Área Contaminada em Processo de Remediação (ACRe):	Área na qual estão sendo aplicadas medidas de remediação visando a eliminação da massa de contaminantes ou, na impossibilidade técnica ou econômica, sua redução ou a execução de medidas de contenção e/ou isolamento (CETESB, 2022).
Área Contaminada em Processo de Reutilização (ACRu):	Área contaminada na qual se pretende estabelecer um novo uso do solo, com a eliminação, ou a redução a níveis aceitáveis, dos riscos aos bens a proteger, decorrentes da contaminação (CETESB, 2022).
Área em Processo de Monitoramento para Encerramento (AME):	Área na qual não foi constatado risco ou as metas de remediação foram atingidas após implantadas as medidas de remediação, encontrando-se em processo de monitoramento para verificação da manutenção das concentrações em níveis aceitáveis (CETESB, 2022).
Área Reabilitada para o Uso Declarado (AR):	Área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria anteriormente contaminada e que, depois de submetida às medidas de intervenção, ainda que não tenha sido totalmente eliminada a massa de contaminação, tem restabelecido o nível de risco aceitável à saúde humana, ao meio ambiente e a outros bens a proteger (CETESB, 2022).

Área Contaminada Crítica:	São áreas contaminadas que, em função dos danos ou riscos, geram risco iminente à vida ou saúde humana, inquietação na população ou conflitos entre os atores envolvidos, exigindo imediata intervenção pelo responsável ou pelo poder público, com necessária execução diferenciada quanto à intervenção, comunicação de risco e gestão da informação (CETESB, 2022).
---------------------------	--

3.4 Aspectos técnicos associados à contaminação de postos de combustíveis

A utilização de tanques subterrâneos para armazenamento em postos de combustíveis apresenta diversas vantagens em relação aos tanques em superfície, quais sejam:

- Pelo tanque estar completamente enterrado com conexão com as bombas, o espaço ocupado é menor;
- Os tanques dessa forma não têm exposição às condições climáticas, que podem ser potencialmente prejudiciais à sua estrutura;
- O acondicionamento de combustíveis dessa forma torna o perigo de incêndio minimizado, já que a terra impede a entrada de oxigênio, inibindo o processo de combustão (WEBPOSTO, 2022).

Vários riscos associados aos vazamentos de postos de combustíveis podem ser ressaltados. Uma vez que a maior parte dos tanques subterrâneos de postos de combustíveis é construída em aço sem revestimento, o problema mais comumente associado é a corrosão do material.

O mecanismo de corrosão pode ser definido como a deterioração de um material de natureza metálica, em consequência da ação química ou eletroquímica do meio, podendo ocorrer juntamente ou não de esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

Como a maioria dos vazamentos no subsolo ocasionados por essas atividades ocorrem devido à corrosão nos tanques, torna-se um problema grave. (SANDRES, 2004).

3.5 Meios impactados

Tanto os solos quanto as águas subterrâneas são cruciais para a vida na Terra. Esses elementos sustentam a diversidade da vida animal e a dos seres humanos. A manutenção das propriedades sadias dessas duas esferas possibilita que possamos exercer nossa função vital e perpetuar as espécies, proporcionando alimento através do solo e fornecimento de recursos hídricos.

Fontes de água subterrânea têm sido contaminadas em muitas áreas e exauridas em outras (BRADY & WEIL, 2013). Dessa forma, o manejo e o uso consciente do solo deve ser objeto de preocupação de todos que o usam e fazem parte da sistemática da cadeia vital.

No âmbito das águas subterrâneas, questões químicas e de contaminação ambiental tomaram a frente da ciência somente há algumas décadas, tornando-se mais divulgada à medida que as nações se industrializaram, usando e dispondo de mais combustíveis derivados de petróleo (FITTS, 2014).

3.6 Contaminantes

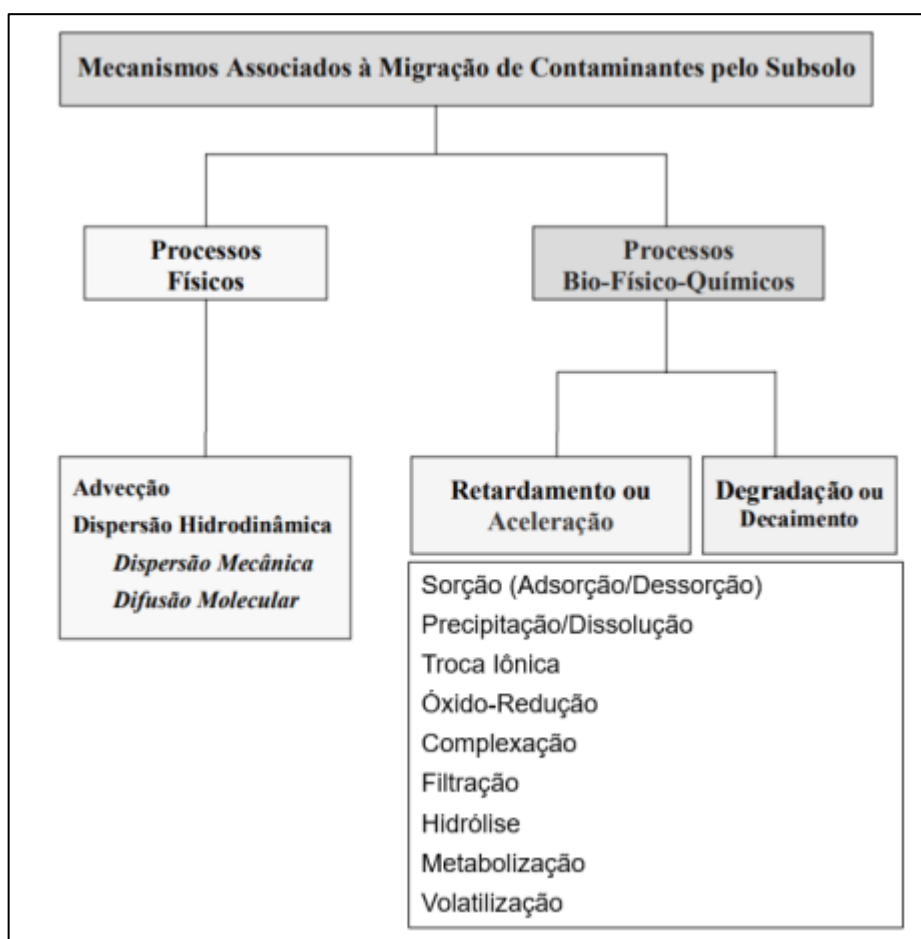
A contaminação de solos e águas subterrâneas por combustíveis derivados do petróleo tem sido uma preocupação pertinente nos meios científicos. As substâncias Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) presentes na composição de combustíveis são as principais substâncias nocivas à saúde humana. Os vazamentos de combustível provocados pelos tanques subterrâneos de combustíveis representam problemas que podem levar a inviabilidade da exploração dos aquíferos (SUGIMOTO 2004).

O solo contaminado por hidrocarbonetos representa um risco para a qualidade das águas subterrâneas devido à formação de várias fases desse produto. Como fator adicional, a fase vapor da gasolina pode causar explosões e incêndios em construções subterrâneas vizinhas (SANDRES, 2004).

3.7 Mecanismos de transporte de contaminantes

Existem diversas formas de transporte de contaminantes no subsolo, podendo ser divididos em dois processos principais (Figura 4): Processos Físicos e Processos Bio-Físico-Químicos.

Figura 4 – Migração de contaminantes no subsolo

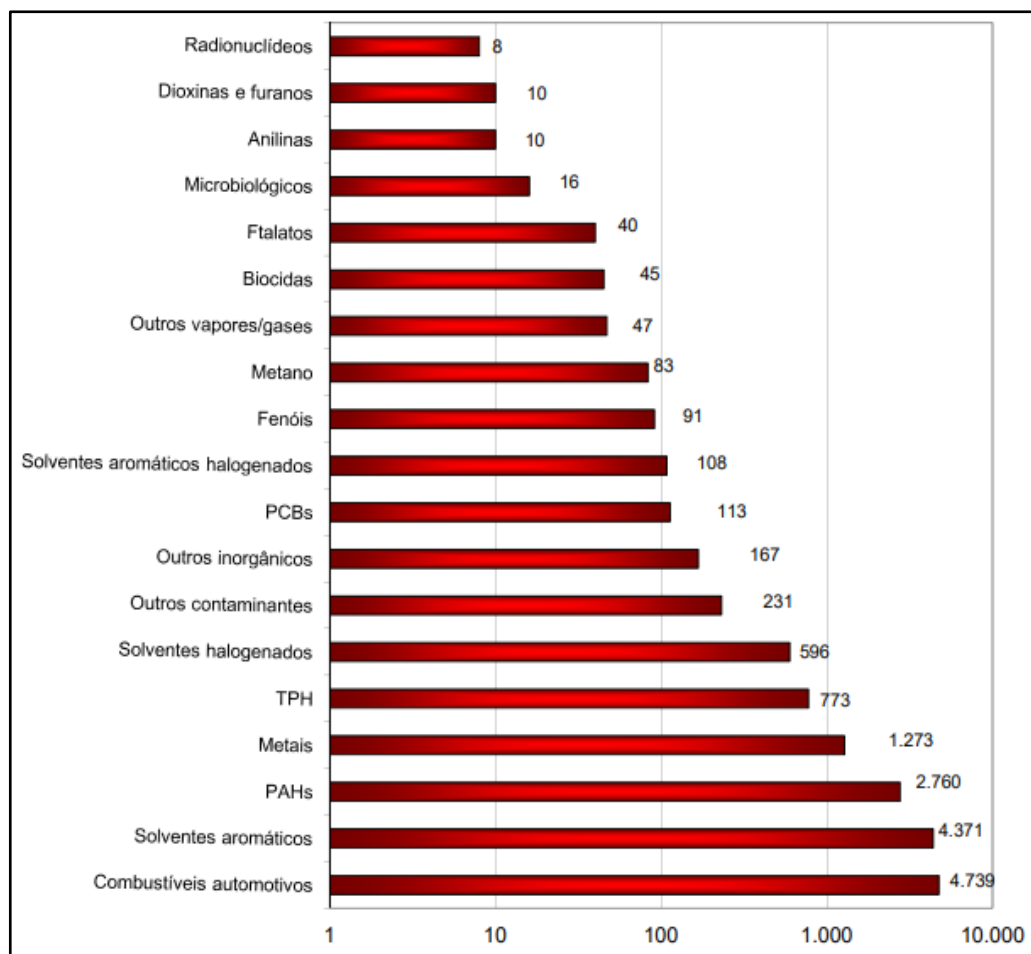


Fonte: Palma e Scudelariabilio (2015).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A nível estadual, as áreas contaminadas até dezembro de 2020 se relacionam principalmente com combustíveis automotivos, solventes aromáticos e HPAs, conforme a Figura 5.

Figura 5 – Áreas contaminadas no estado de São Paulo por grupo de contaminantes



Fonte: CETESB, 2020.

4.1 Situação de Rio Claro

No Quadro 2, consta o levantamento das áreas contaminadas por postos de combustíveis no município de Rio Claro/SP.

Quadro 2 – Perfil de contaminações em Rio Claro

Nome	Classificação	Fonte de contaminação	Meios impactados	Contaminantes
AUTO POSTO AJAPI LTDA. (I.M.S. AUTO POSTO RIO CLARO EIRELI LTDA.)	em processo de monitoramento para encerramento (AME)	armazenagem	solo superficial; águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos; outros
AUTO POSTO COBRÃO LTDA	em processo de remediação (ACRe)	armazenagem	solo superficial; águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos

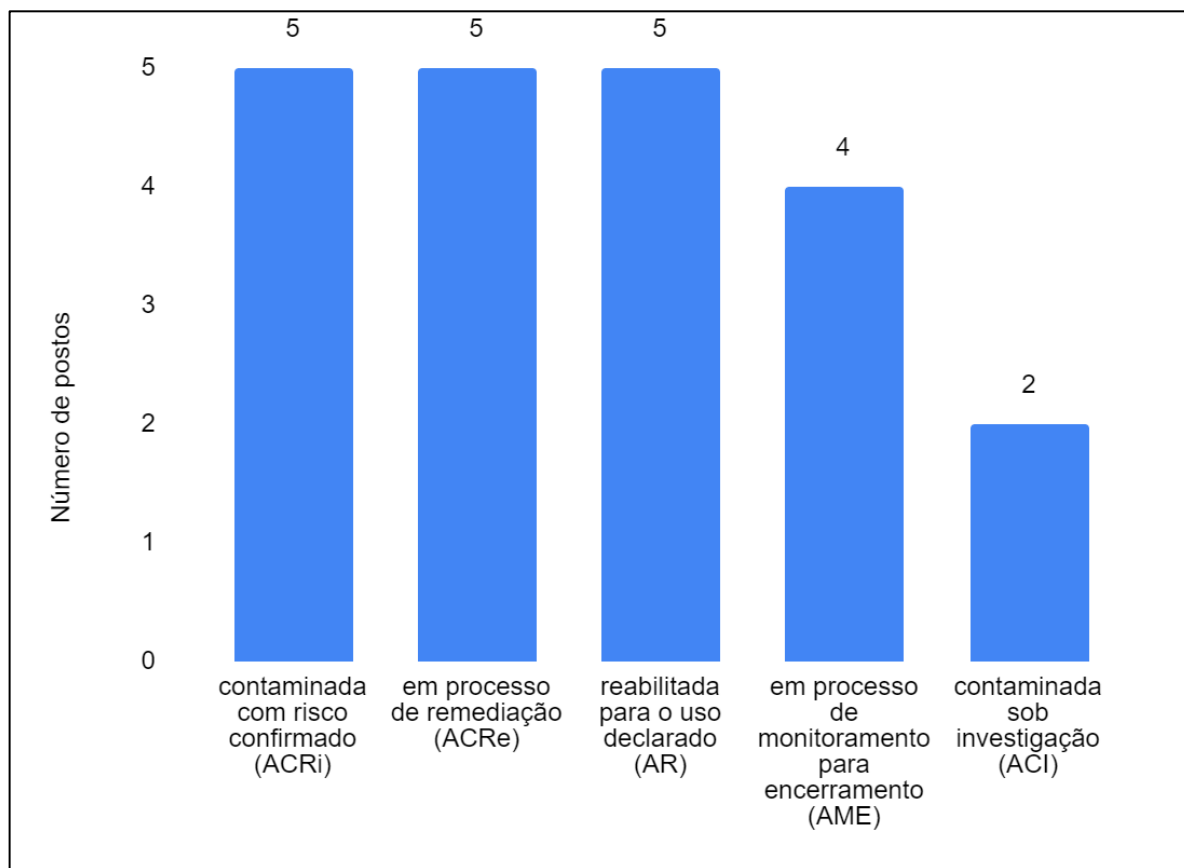
Nome	Classificação	Fonte de contaminação	Meios impactados	Contaminantes
AUTO POSTO CONFIANTE 4 LTDA	em processo de monitoramento para encerramento (AME)	armazenagem	solo superficial; subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos
AUTO POSTO E SERVIÇOS PIRARIO LTDA.	contaminada com risco confirmado (ACRi)	armazenagem	águas subterrâneas	combustíveis automotivos
AUTO POSTO ESTAÇÃO DE RIO CLARO LTDA. (AUTO POSTO UNICAR V LTDA.)	contaminada sob investigação (ACI)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; combustíveis automotivos
AUTO POSTO JORDÃO LTDA.	em processo de remediação (ACRe)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	PAHs; combustíveis automotivos
AUTO POSTO MALIBU DE RIO CLARO LTDA.	em processo de remediação (ACRe)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; combustíveis automotivos
AUTO POSTO PARAQUEDA LTDA.	em processo de remediação (ACRe)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	combustíveis automotivos
AUTO POSTO PETRO SOL RIO CLARO LTDA	reabilitada para o uso declarado (AR)	armazenagem	águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos
AUTO POSTO SAN MARINO DE RIO CLARO LTDA.	contaminada sob investigação (ACI)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	combustíveis automotivos
AUTO POSTO XURUNGA LTDA	em processo de remediação (ACRe)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	PAHs; combustíveis automotivos
CENTRO AUTOMOTIVO MC LAREN LTDA.	reabilitada para o uso declarado (AR)	armazenagem	águas subterrâneas	solventes aromáticos; combustíveis automotivos
COMERCIAL DE COMBUSTÍVEIS APOLLO RIO CLARO LTDA.	contaminada com risco confirmado (ACRi)	armazenagem	águas subterrâneas	combustíveis automotivos
E. GARCIA COMÉRCIO DE COMBUSTÍVEIS LTDA.	contaminada com risco confirmado (ACRi)	armazenagem	águas subterrâneas	solventes aromáticos; combustíveis automotivos
FÁTIMA APARECIDA ANDREATTO ANDREETA - ME	contaminada com risco confirmado (ACRi)	armazenagem	águas subterrâneas	combustíveis automotivos
FELIPE A. F. BRÍGIDO	em processo de monitoramento para encerramento (AME)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos
POSTO CLARET LTDA. (JD CLARET)	reabilitada para o uso declarado (AR)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos; TPH

Nome	Classificação	Fonte de contaminação	Meios impactados	Contaminantes
POSTO CLARET LTDA. (JD FLORIDIANA)	reabilitada para o uso declarado (AR)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; PAHs; combustíveis automotivos
POSTO DE SERVIÇOS E ABASTECIMENTO JLF LTDA.	reabilitada para o uso declarado (AR)	armazenagem	águas subterrâneas	combustíveis automotivos
POSTO RIO CLARO LTDA. (DANGO & SILVA AUTO POSTO LTDA.)	contaminada com risco confirmado (ACRi)	armazenagem	subsolo; águas subterrâneas	solventes aromáticos; combustíveis automotivos
ZOVICO & CIA. LTDA.	em processo de monitoramento para encerramento (AME)	armazenagem	águas subterrâneas	combustíveis automotivos

Fonte: Modificado de CETESB, 2020.

Para o município de Rio Claro, 71% dos postos de combustíveis contaminados classificados pela CETESB estão distribuídos em áreas contaminadas com risco confirmado, áreas em processo de remediação e áreas reabilitadas para o uso declarado (Figura 6).

Figura 6 – Áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto a classificação



Fonte: Elaborado pelo autor com base em CETESB, 2020.

Em relação à distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto a fonte de contaminação, as informações indicaram que a totalidade está associada com armazenagem.

Segundo Lopes e Souza (2021), a maioria dos postos revendedores possuem o Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC) enterrados e, com o passar do tempo podem apresentar problemas e causar inúmeros impactos ambientais, principalmente relacionados aos vazamentos de hidrocarboneto. Além disso, por serem enterrados, dificultam a identificação de vazamentos.

No Brasil, o aumento do número de postos de combustíveis na década de 70 foi incentivado com o uso de diferentes combustíveis, como gasolina, etanol e diesel. Nessa época, o tempo de vida útil dos tanques enterrados era estimado em média entre 20 e 25 anos e não havia uma preocupação de caráter ambiental com a potencial corrosividade que o tanque em contato com o solo poderia causar (Figuras 7a e 7b) (JERÔNIMO & PASQUALETTO, 2008).

Torna-se importante para ações de contenção desse tipo de problema ambiental o conhecimento dos princípios da corrosão e da proteção anticorrosiva, assim como o uso dessas tecnologias aliadas a produção de equipamentos, o que tem sido um desafio em nosso país, pois exige maiores investimentos no setor (MAINIER & LETA, 2001).

Figuras 7a e 7b – Tanques de combustíveis com problemas de corrosão



Fonte: MAINIER & LETA, 2001.

Em casos de tanques de armazenamento de diesel, por exemplo, uma causa comum costuma ser a água, pois se tem hidrocarbonetos com alto número de carbono (C_{15} - C_{20}), e na presença de água ocorre a formação de fungos e bactérias. Com isso, a atividade metabólica microbiana ocasiona a produção de ácidos orgânicos mediante a consequente redução do pH, criando condições favoráveis à corrosão (Figura 8). A ocorrência de água no local é devido provavelmente à condensação de umidade originada nas operações de carga e descarga dos tanques ou à vedação inadequada das tampas destes tanques. A solução indicada para esses casos é evitar acúmulo de água nos tanques enterrados, realizando periodicamente a drenagem e limpeza dos tanques caso seja constatada a presença de biomassa. É também indicado como alternativa o posicionamento dos tanques ligeiramente inclinados para facilitar a drenagem adequada (GENTIL, 2011).

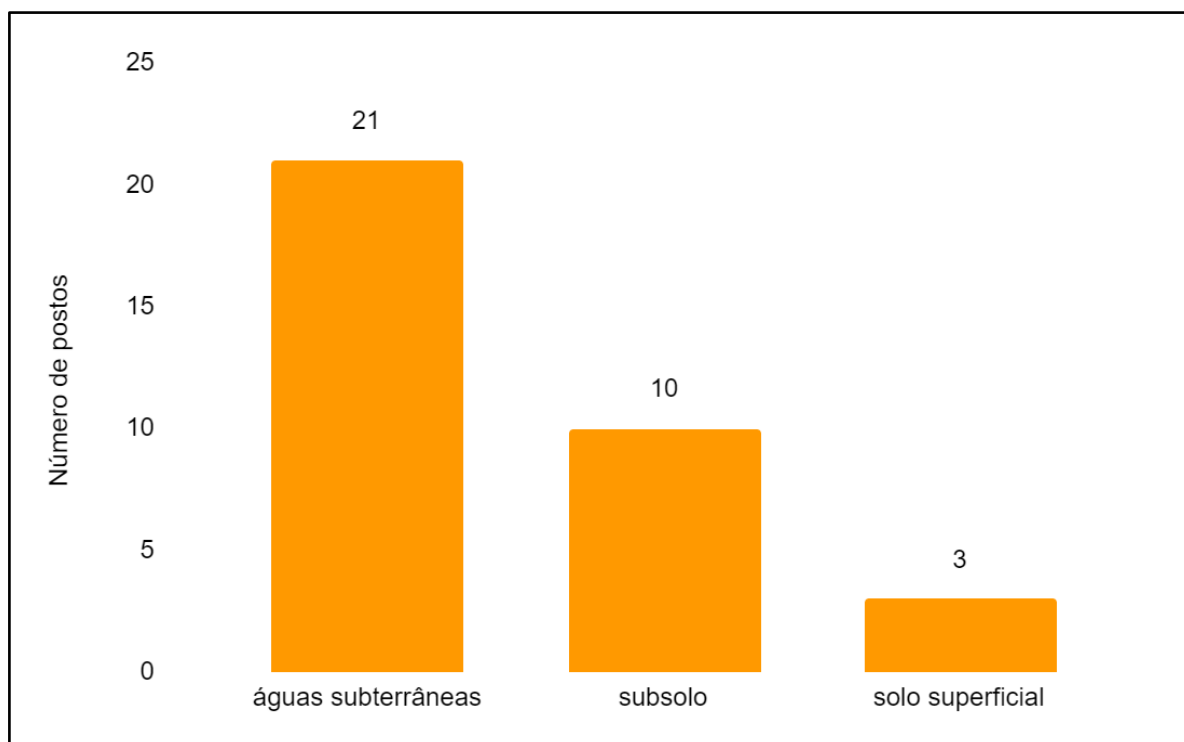
Figura 8 – Corrosão com perfurações na parte interna de tanque de óleo diesel



Fonte: GENTIL, 2011.

Na Figura 9 está apresentada a distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto aos meios impactados.

Figura 9 – Distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto aos meios impactados



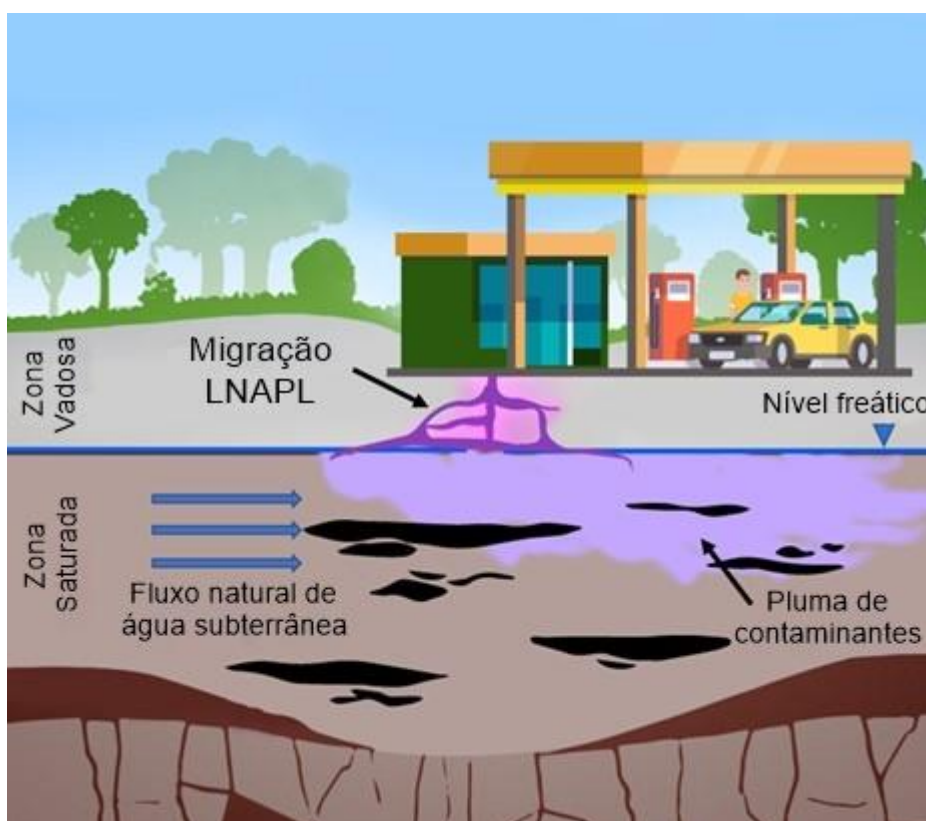
Fonte: Elaborado pelo autor com base em CETESB, 2020.

Segundo a CETESB, todas as 21 áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro até dezembro de 2020 atingiram reservatórios de água subterrânea, o que representa uma ameaça ao abastecimento urbano local pelos riscos associados com as contaminações.

Os contaminantes localizados nas camadas subterrâneas podem ser divididos em LNAPL e DNAPL, e se diferenciam de acordo com seu comportamento de densidade. Os LNAPL - *Light non-aqueous phase liquid* (líquido de fase não aquosa leve) são, por exemplo, os derivados de petróleo e benzeno. Os DNAPL - *Dense non-aqueous phase liquid* (líquido de fase não aquosa denso) são, por exemplo, o mercúrio e o percloroetileno.

Para contaminação em postos de combustíveis, como é o caso do estudo em questão, caracterizam-se os casos LNAPL (Figura 10).

Figura 10 – Mobilidade dos contaminantes de baixa densidade (LNAPL)



Fonte: Adaptado de López, 2021.

Na Figura 10 são apresentados os compartimentos de solo e água que podem ser impactados com LNAPL. A Zona insaturada ou zona vadosa: definida como a zona acima do lençol freático, onde a pressão de água porosa é menor que a atmosférica.

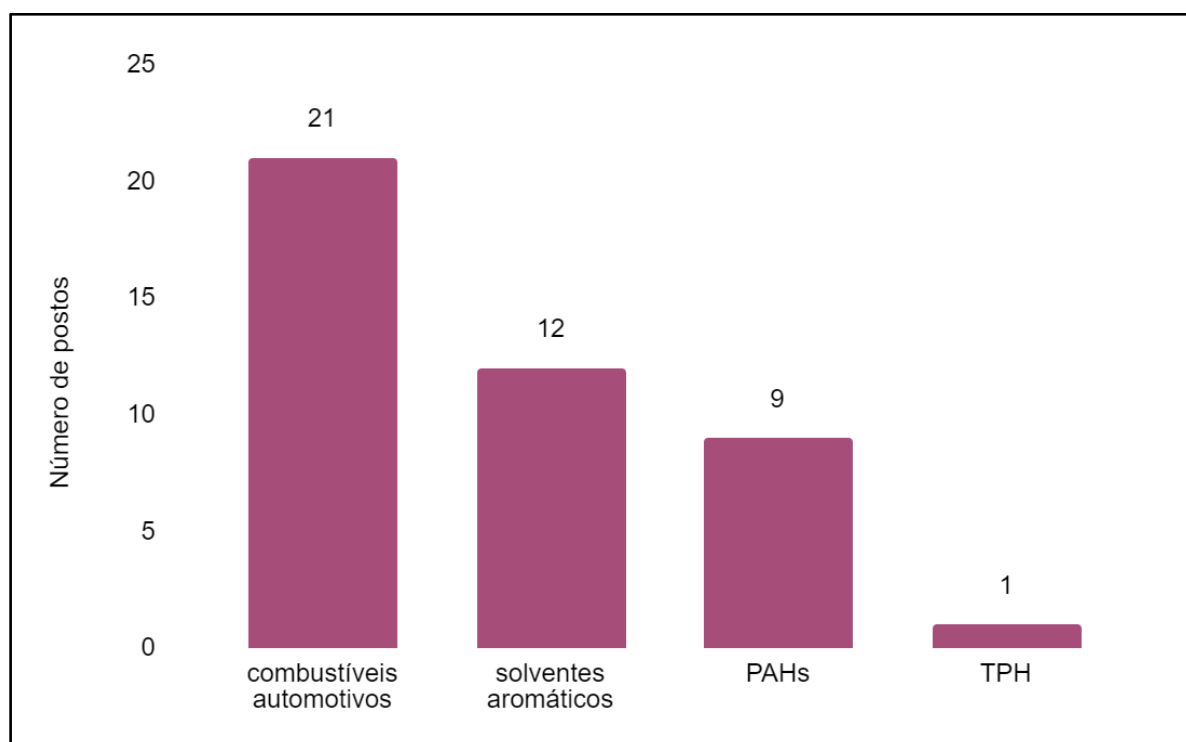
Na maior parte da zona insaturada, os espaços porosos contêm parte ocupada tanto por ar quanto por água. A Zona saturada ou zona freática está localizada abaixo do lençol freático, onde as pressões da água são maiores do que as atmosféricas e os poros estão totalmente ocupados com água. A água subterrânea é o termo para a água livre na zona saturada (FITTS, 2014).

4.2 Contaminantes de postos de combustíveis em Rio Claro

Os contaminantes de postos de combustíveis constatados em Rio Claro são combustíveis automotivos, solventes aromáticos, PAHs e TPH.

Na Figura 11 está apresentada a distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto aos tipos de contaminantes.

Figura 11 – Distribuição das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro quanto aos contaminantes



Fonte: Elaborado pelo autor com base em CETESB, 2020.

4.2.1 Combustíveis automotivos

Todas as áreas contaminadas relatadas foram acometidas por combustíveis automotivos (Figura 11). Destes, destacam-se como principais a gasolina e o óleo diesel.

Oliveira e Loureiro (1998) citam que a gasolina e o óleo diesel são misturas complexas de mais de 200 hidrocarbonetos, obtidos através da destilação e craqueamento do petróleo. A gasolina possui uma cadeia com 5 a 12 átomos de carbono e é constituída por hidrocarbonetos mais leves. O óleo diesel contém de 6 a 22 átomos de carbono em uma proporção maior de hidrocarbonetos mais pesados. A gasolina apresenta maior solubilidade, maior volatilidade e menor viscosidade do que o óleo diesel, fatores esses que, somados, conferem à gasolina uma maior mobilidade no solo e, conseqüentemente, um maior potencial de impacto ambiental.

4.2.2 Solventes aromáticos

Os solventes aromáticos compreendem o grupo BTEX. São assim classificados pois, tal como os alifáticos, são formados exclusivamente por carbono e hidrogênio, mas no caso dos aromáticos, há a presença de uma estrutura especial, o anel aromático, também chamado de anel benzênico (GARBELOTTO, 2007).

Hidrocarbonetos aromáticos são praticamente imiscíveis em água. A mistura entre hidrocarbonetos aromáticos e água tende a formar duas fases distintas, das quais a fase superior é orgânica e a fase inferior é aquosa (GARBELOTTO, 2007).

4.2.3 PAHs

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs) são uma classe com mais de 100 substâncias, que ocorrem naturalmente na gasolina. São também emitidos para a atmosfera por motores veiculares através do processo de combustão incompleta (CETESB, 2018).

Apresentam um comportamento peculiar quando presentes em solos e águas superficiais. Quando em meio aquoso, os HPAs podem sofrer volatilização, fotólise e biodegradação e ligar-se ao sedimento e partículas suspensas, podendo ainda se acumular em organismos aquáticos. Quando em solo, os HPAs podem ser volatilizados, biodegradados ou sofrer degradação abiótica, em especial fotólise e oxidação (CETESB, 2018).

4.2.4 TPH

Os TPHs (*Total Petroleum Hydrocarbons*) compreendem a classe de derivados de petróleo, como a gasolina, o óleo diesel, óleo lubrificante, óleo combustível, entre outros para estudo de solos contaminados (BERGER, 2005).

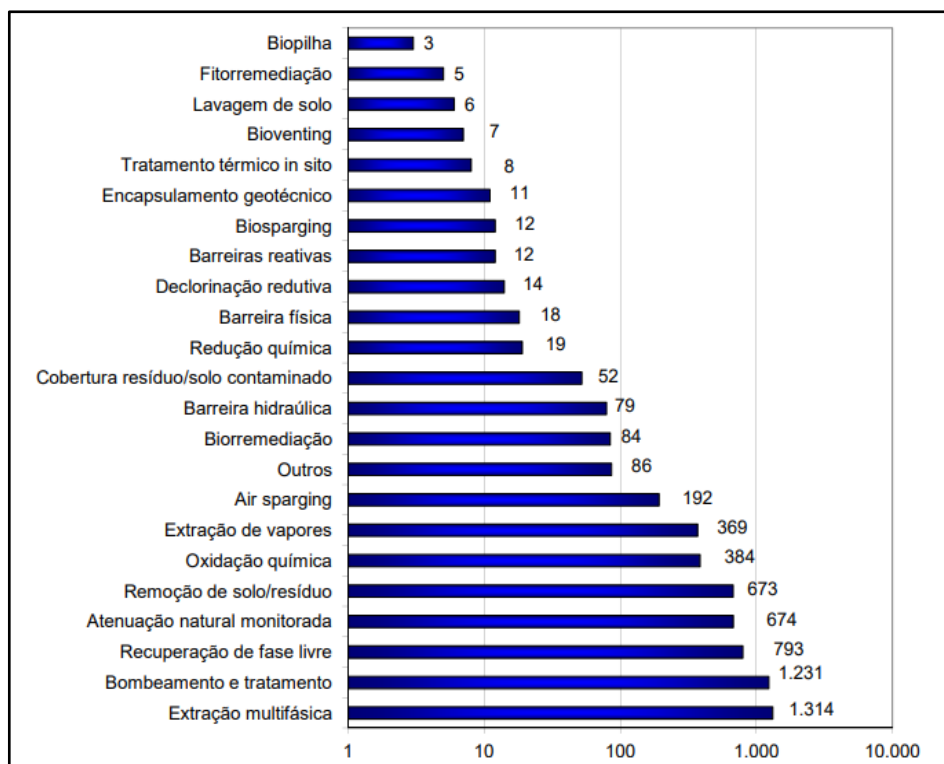
4.3 Medidas de remediação para postos de combustíveis em Rio Claro

Medidas de remediação e descontaminação podem ser definidas em processos *in situ* e *ex situ*. Nos processos *in situ*, ocorre o tratamento dos contaminantes diretamente no solo, local de ocorrência, evitando escavação. Para tratamento externo, o processo é denominado remediação *ex situ*. Neste caso, diferencia-se também entre tratamento diretamente no local (*on-site*) e tratamento em uma estação de tratamento (*off-site*). O fator decisivo para escolha de medidas *in situ* ou *ex situ* depende fundamentalmente das condições econômicas, das técnicas e do tempo disponível (BERGER, 2005).

Medidas *ex situ* costumam demandar um maior dispêndio econômico pela geração de cavas de escavação, porém, o tempo para remediação tende a ser menor em relação a medidas *in situ* pelo isolamento do material contaminado. Outro fator importante é que o impacto sobre as condições pedológicas local é bem menor em ensaios *in situ* (BERGER, 2005).

Para o estado de São Paulo, as técnicas mais amplamente utilizadas para remediação são extração multifásica e bombeamento e tratamento (Figura 12) (CETESB, 2020).

Figura 12 – Técnicas de remediação implantadas para o estado de São Paulo



Fonte: CETESB, 2020.

No Quadro 3 estão apresentadas as medidas de remediação adotadas no gerenciamento das áreas contaminadas pela CETESB para as áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro.

Quadro 3 – Medidas de remediação adotadas no gerenciamento das áreas contaminadas por postos de combustíveis em Rio Claro

Nome	Medidas de remediação
AUTO POSTO AJAPI LTDA. (I.M.S. AUTO POSTO RIO CLARO EIRELI LTDA.)	atenuação natural monitorada
AUTO POSTO COBRÃO LTDA	extração multifásica
AUTO POSTO CONFIANTE 4 LTDA	bombeamento e tratamento; recuperação fase livre
AUTO POSTO E SERVIÇOS PIRARIO LTDA.	sem medida de remediação
AUTO POSTO ESTAÇÃO DE RIO CLARO LTDA. (AUTO POSTO UNICAR V LTDA.)	sem medida de remediação

Nome	Medidas de remediação
AUTO POSTO JORDÃO LTDA.	sem medida de remediação
AUTO POSTO MALIBU DE RIO CLARO LTDA.	bombeamento e tratamento; extração multifásica; oxidação química
AUTO POSTO PARAQUEDA LTDA.	recuperação fase livre
AUTO POSTO PETRO SOL RIO CLARO LTDA	atenuação natural monitorada
AUTO POSTO SAN MARINO DE RIO CLARO LTDA.	sem medida de remediação
AUTO POSTO XURUNGA LTDA	sem medida de remediação
CENTRO AUTOMOTIVO MC LAREN LTDA.	sem medida de remediação
COMERCIAL DE COMBUSTÍVEIS APOLLO RIO CLARO LTDA.	sem medida de remediação
E. GARCIA COMÉRCIO DE COMBUSTÍVEIS LTDA.	sem medida de remediação
FÁTIMA APARECIDA ANDREATTO ANDREETA - ME	sem medida de remediação
FELIPE A. F. BRÍGIDO	recuperação fase livre
POSTO CLARET LTDA. (JD CLARET)	recuperação fase livre
POSTO CLARET LTDA. (JD FLORIDIANA)	recuperação fase livre
POSTO DE SERVIÇOS E ABASTECIMENTO JLF LTDA.	sem medida de remediação
POSTO RIO CLARO LTDA. (DANGO & SILVA AUTO POSTO LTDA.)	sem medida de remediação
ZOVICO & CIA. LTDA.	bombeamento e tratamento; recuperação fase livre

Fonte: Elaborado pelo autor com base em CETESB, 2020.

Para 11 dos 21 postos em situação de contaminação no município de Rio Claro/SP, não foram propostas medidas de remediação até a publicação do mais recente relatório da companhia sobre o tema. Dois desses postos já se encontram

reabilitados para o uso declarado (AR): Centro Automotivo McLaren LTDA e Posto de Serviços e Abastecimento JLF LTDA, sem ser mencionado o método de remediação. As demais áreas sem propostas de remediação estão em processo de contaminação com risco confirmado (ACRi); sob investigação (ACI) ou em processo de remediação (ACRe). É possível que essas áreas que não se encontram reabilitadas estejam em processo de averiguação para escolha da melhor alternativa de remediação na respectiva área.

As técnicas de remediação implicam na intervenção direta no local de contaminação, com o objetivo de mitigar, isolar, conter, ou diminuir as concentrações de contaminantes ali presentes. Não é possível determinar um único método ou medida para resolução do problema, pois as técnicas variam de acordo com diversos fatores: natureza do contaminante, risco ambiental e risco para saúde humana. Dessa forma, cada área deve ser analisada quanto a todos esses fatores para uma tomada de decisão adequada.

Cabe ressaltar que a composição da gasolina brasileira misturada com etanol dificulta o processo de biodegradação devido à preferência dos microrganismos pelo uso de etanol em relação aos hidrocarbonetos de petróleo (NUNES & COURSEIL, 2007).

No Brasil, a presença da mistura de etanol é de 20% na composição da gasolina comercial, conforme vigência da portaria no. 51, de 22 de fevereiro de 2006 (BRASIL, 2006).

O avanço na utilização do etanol como combustível no Brasil ocorreu em 1975, com a criação do programa Proálcool, desenvolvido para evitar o aumento da dependência externa diante de altas no preço do petróleo devido à crise ocasionada pela OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) e, dessa forma, conter gastos com a importação do petróleo (NUNES & COURSEIL, 2007).

As medidas de remediação relatadas para postos de combustíveis no município de Rio Claro são extração multifásica, bombeamento e tratamento, recuperação de fase livre, atenuação natural monitorada e oxidação química.

4.3.1 Extração multifásica

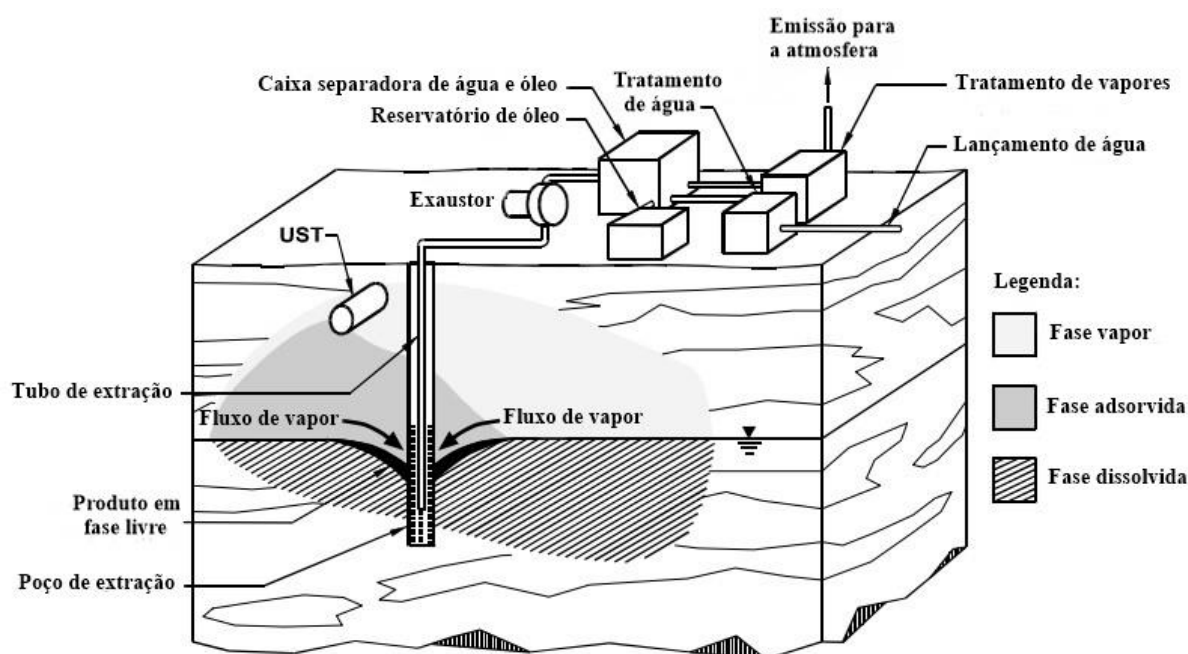
O Sistema Extração Multifásica (Figura 13), também conhecido como MPE (*multi-phase extraction*), é uma alternativa para remoção de compostos poluentes

amplamente utilizada em postos revendedores de combustíveis. Trata-se de uma tecnologia para remediação *in situ*, que usa como princípios as tecnologias de bioventilação e remoção de massa a vácuo, possibilitando dessa forma a extração da fase livre, fase vapor, fase dissolvida e fase adsorvida do solo, estimulando o processo de biodegradação natural. O material extraído nas fases líquida e vapor é em seguida tratado (GREGORCZYK & PICCIONI, 2011).

São utilizados poços de extração, no qual há implementação de uma bomba de vácuo e um mecanismo para tratamento de vapores. O trabalho da bomba de vácuo é produzir uma pressão negativa, o que induz o ar que se encontra no meio poroso a fluir em direção aos poços de extração. Os contaminantes são assim volatilizados da água subterrânea e adsorvidos nas partículas de solo. O vapor extraído recebe então tratamento (TPH, 2022).

O tratamento de extração multifásica promove também um processo de renovação de ar nos poros e na zona de franja capilar do solo, promovendo um maior teor de oxigênio, que é aproveitado pelo metabolismo aeróbio dos microrganismos para oxidar os contaminantes no solo (TPH, 2022)

Figura 13 – Esquema do mecanismo de extração multifásica



Fonte: Adaptado de USEPA (2017).

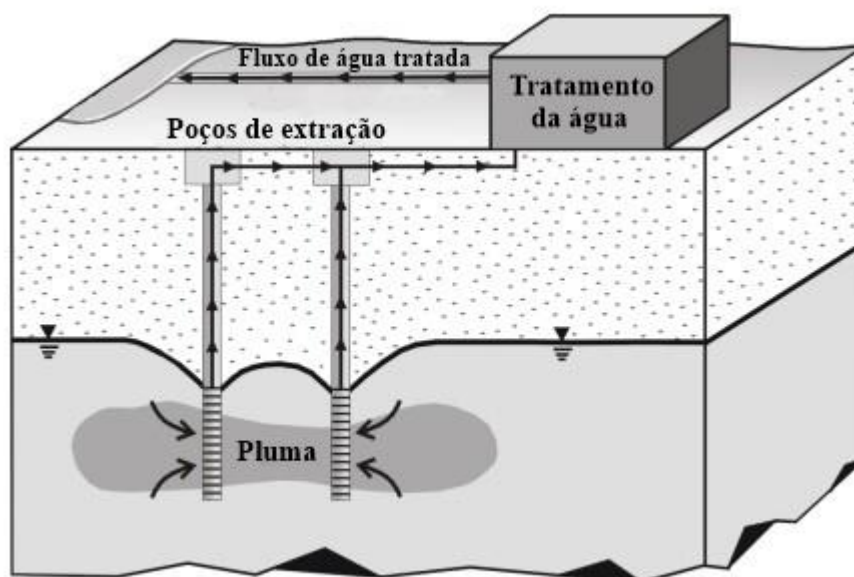
4.3.2 Bombeamento e tratamento

O sistema de remediação de Bombeamento e Tratamento (*Pump & Treat*) tem aplicação para água subterrânea contaminada (Figura 14). Se estabelece a partir dos princípios de contenção da pluma de contaminação e restauração do aquífero. Trata-se de um mecanismo eficiente para separação de contaminantes LNAPL da água.

Até 2013, o principal método de recuperação utilizado para essas áreas era o Bombeamento e Tratamento, utilizado em mais de 90% dos casos de área contaminada do Estado de São Paulo (SOUZA, 2015).

A água é bombeada para caixas de separação de água e óleo através de poços de extração, sendo posteriormente direcionada para um filtro de carvão ativado ou outro mecanismo de tratamento, e por fim retorna até o aquífero em um padrão de potabilidade adequado (FREIRE, 2011).

Figura 14 – Esquema do mecanismo de Bombeamento e Tratamento



Fonte: Adaptado de USEPA (2001).

4.3.3 Recuperação de fase livre

Trata-se da recuperação do estágio livre do contaminante, ou fase livre, para conter o avanço da área contaminada.

Segundo Finotti et al. (2006), a fase livre pode ser definida como um estágio de contaminação no meio poroso em que se atinge um alto nível de saturação, no qual a ação das forças capilares é insuficiente para impedir sua movimentação. Dessa forma,

os líquidos se encontram em um nível de saturação acima da saturação residual e apresentam mobilidade, podendo serem extraídos do meio poroso.

A fase livre não possui um limite muito bem definido, mas sim faixas de transição que variam em extensão e espessura, em virtude das propriedades de viscosidade e solubilidade do contaminante presente (SOUZA, 2015).

A remoção da fase livre ganha importância fundamental na remediação de uma área contaminada quando sua mobilidade se relaciona ao risco de propagação da região contaminada. A pluma pode se desenvolver tanto em nível da superfície do terreno quanto na fase dissolvida em água subsuperficial (FINOTTI et al. 2006).

4.3.4 Atenuação natural monitorada (ANM)

Essa técnica se baseia no princípio de redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes que atingiram água subterrânea no decorrer do tempo e distância do local de contaminação, mediante a atuação de processos físico-químicos e biológicos do meio natural. Trata-se de uma medida especialmente adequada para recuperação de áreas impactadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Segundo Nobre & Nobre (2003) e Furtado (2006), quando não há risco suficiente que justifique pressa para remediar a área e que represente menos suscetibilidade a avançar em direção a corpos d'água, o melhor a fazer é deixar a natureza se auto-depurar, optando pela atenuação natural monitorada (PEREIRA & MILLIOLI, 2008).

Chapelle (2001) afirma que a biodegradação do etanol e dos hidrocarbonetos de petróleo é tida como uma reação química de oxidação-redução realizada por atividade microbiana, na qual os substratos, etanol e os compostos do grupo BTEX, tem função de doadores de elétrons (NUNES & COURSEIL, 2007).

Na biodegradação aeróbia, o oxigênio que está dissolvido é o receptor de elétrons. No processo de degradação anaeróbia, os receptores de elétrons são: nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), manganês (IV), íon ferro (III) e dióxido de carbono (CO_2) (NUNES & COURSEIL, 2007).

4.3.5 Oxidação química

O processo de oxidação química, é uma alternativa na remediação de áreas contaminadas para remoção de cor, gosto e odor, diminuição do teor de compostos

orgânicos, precipitação de metais e eliminação de microrganismos em águas subterrâneas. Os principais agentes a serem empregados nesse processo são: cloro, hipocloritos, cloroaminas, dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio e peróxido de hidrogênio (VASCONCELOS, 2017).

Santos et al. em 2008 cita que, segundo Furtado (2005), os processos oxidativos avançados são indicados para solos muito argilosos, onde é difícil a introdução de nutrientes, o qual se recomenda o uso de peróxido de hidrogênio em adição a um catalisador. Normalmente, o ferro é utilizado como agente catalisador, pela geração de radicais hidroxilas livres, que oxidam os compostos orgânicos presentes no meio. Dessa forma, o peróxido de hidrogênio residual decompõe-se em água e oxigênio e ocorre precipitação do ferro no meio. Trata-se de um processo rápido, indicado para ser aplicado quando não há fase livre contaminante.

4.4 Aspecto ambiental

Do ponto de vista ambiental, cada técnica de remediação representa um avanço para o setor de remediação de áreas contaminadas. A escolha do melhor método exige conhecimentos multidisciplinares gerais e específicos para o local, tornando-se, dessa forma, um processo de alta complexidade, que envolve conhecimento geológico e hidrogeológico da região, das características do contaminante, da população de microrganismos e da viabilidade econômica.

4.5 Base legal

No Brasil, o gerenciamento de áreas contaminadas é pouco desenvolvido e poucas são as legislações que abordam o tema (IPT, 2014).

Porém, com o avanço do uso dos recursos naturais e do uso de tecnologias que ameaçam o bem-estar humano e o meio ambiente, foram estabelecidos alguns dispositivos legais no âmbito ambiental em nível federal e estadual para atender a critérios de qualidade e regulamentar a manutenção dos ecossistemas.

A Política Nacional do Meio Ambiente - Lei 6.938/81, introduz instrumentos de planejamento ambiental e determina a responsabilidade/penalidade para casos de poluição (BRASIL, 1981).

A Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 420 de 30/12/2009 dispõe sobre critérios e valores para orientação da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece as diretrizes para o

gerenciamento de áreas contaminadas em consequência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

Diante da revolução da Legislação Brasileira quanto às contaminações ambientais, novas exigências foram estabelecidas pela resolução 273, de 29 de novembro de 2000, do CONAMA (CONAMA, 2000), que dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Ela tornou obrigatório o uso de tanques mais seguros, sendo fator condicionante para que a licença ambiental de funcionamento seja permitida.

Nessa resolução são considerados os riscos de contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, solo e ar e os riscos de incêndio e explosões. Também é determinada a elaboração de caracterização hidrogeológica e geológica do terreno com análise do solo, contemplando a permeabilidade e o potencial de corrosão (CONAMA, 2000).

Os novos tanques devem atender à Norma ABNT NBR 13785, que dispõe sobre a construção de tanque atmosférico de parede dupla e jaquetado em postos de serviço (ABNT, 2003). Já as tubulações correspondentes devem atender à Norma ABNT NBR 14722, que dispõe sobre armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis com tubulação não metálica (ABNT, 2001).

Os tanques subterrâneos com menos de 15 anos e suas respectivas tubulações podem ser mantidos, desde que sejam instalados os equipamentos necessários à sua adequação às exigências técnicas (CETESB, 2022).

4.6 Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo

Dada a importância atribuída à presença de hidrocarbonetos no solo e em águas subterrâneas, é fundamental que se tenham parâmetros orientadores no gerenciamento de áreas contaminadas, para que o processo possa ser conduzido da forma mais adequada.

No Quadro 4 constam os valores orientadores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis e HPAs para solo no estado de São Paulo.

Quadro 4: Valores orientadores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para solo no estado de São Paulo (mg kg⁻¹ peso seco).

Hidrocarboneto aromático volátil	VRQ	VP	VI (Agrícola)	VI (Residencial)	VI (Industrial)
Benzeno	-	0,002	0,02	0,08	0,2
Tolueno	-	0,9	5,6	14	80
Etilbenzeno	-	0,03	0,2	0,6	1,4
Xilenos	-	0,03	12	3,2	19
Hidrocarboneto policíclico aromático	VRQ	VP	VI (Agrícola)	VI (Residencial)	VI (Industrial)
Antraceno	-	0,3	2300	4600	10000 ^(a)
Benzo(a)antraceno	-	0,2	1,6	7	22
benzo(b)fluoranteno	-	0,7	2	7,2	25
Benzo(k)fluoranteno	-	0,8	27	75	240
Benzo(g,h,i)perileno ⁽¹⁾	-	0,5	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	0,1	0,2	0,8	2,7
Criseno	-	1,6	95	600	1600
Dibenzo(a,h)antraceno	-	0,2	0,3	0,8	2,9
Fenantreno ^(1,2)	-	3,6	15	40	95
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	-	0,4	3,4	8	30
Naftaleno	-	0,7	1,1	1,8	5,9

Fonte: Elaborado pelo autor com base em CETESB, 2021.

Em que: VRQ – Valor de Referência de Qualidade – Concentração que define um solo como limpo;

VP – Valor de Prevenção – Concentração máxima de uma substância, se ultrapassado podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea;

VI – Valor de Intervenção – Concentração de determinada substância que, caso ultrapassado, existem riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana.

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

(1) - Mantidos os valores de prevenção da Resolução CONAMA 420/2009.

(2) - Substâncias que não constam da planilha CETESB (versão maio de 2013).

No Quadro 5, constam os valores orientadores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis para água subterrânea no estado de São Paulo.

Quadro 5: Valores orientadores de hidrocarbonetos aromáticos voláteis para água subterrânea no estado de São Paulo (µg L⁻¹).

Hidrocarboneto aromático volátil	VI
Benzeno	5
Tolueno	30
Etilbenzeno	300
Xilenos	500
Hidrocarboneto policíclico aromático	VI
Antraceno	900
Benzo(a)antraceno	0,4
benzo(b)fluoranteno	0,4
Benzo(k)fluoranteno	4,1
Benzo(g,h,i)perileno (3)	-
Benzo(a)pireno	0,7
Criseno	41
Dibenzo(a,h)antraceno	0,04

Hidrocarboneto policíclico aromático	VI
Fenantreno (3,4)	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,4
Naftaleno	60

Fonte: Elaborado pelo autor com base em CETESB, 2021.

5. CONCLUSÕES

A partir do levantamento de dados e análise é conclusivo que a principal causa das contaminações por postos de combustíveis em Rio Claro é a corrosão de tanques de armazenamento subterrâneo, que causam fissuras e vazamento de material contaminante. Pelos tanques serem localizados abaixo do piso, o problema se torna de difícil identificação pela população e depende da fiscalização da CETESB a nível estadual.

Diante dos levantamentos apresentados neste estudo, é notável a necessidade do uso de combustíveis e sua expansão ao longo dos anos. Também se nota a sensibilidade nos padrões orientadores para solo e água subterrânea para a presença desses tipos de contaminantes, sendo da ordem de mg kg^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A superação desses valores pode causar danos à saúde pública.

Dada a grande significância a que se atribui às contaminações por postos de combustíveis no município de Rio Claro com os dados levantados neste estudo, torna-se imprescindível o processo de adequação dos sistemas de armazenamento às normas vigentes, para que problemas no solo e em águas subterrâneas dessa natureza sejam mitigados. A presença de detectores de vazamentos é um complemento a mais para ajudar na identificação do problema. Além disso, torna-se fundamental que os tanques possuam paredes duplas com um espaço vazio entre as duas para facilitar a impermeabilização e, também, que seja feito o monitoramento adequado em cada uma das unidades, previsto no plano de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, para garantir a manutenção das medidas de segurança.

A fiscalização para que as ações de substituição de modelos ultrapassados de tanques, recuperação de áreas impactadas negativamente e acompanhamento de todos os processos devem ser eficazes e com o rigor de prazos e da lei.

REFERÊNCIAS

AISLABIE, J.; SAUL, D.J. & FOGHT, J.M. **Bioremediation of hydrocarbon-contaminated polar soils. *Extremophiles***, 10:171-179, 2006.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2012**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2012>>. Acesso em: 18 out. 2022.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2022**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022>>. Acesso em: 18 out. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13785: Posto de serviço - Tubulação não-metálica**. Rio de Janeiro. 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14722: Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado**. Rio de Janeiro. 2003.

BERGER, T. M. **BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO – ENFOQUE NA APLICAÇÃO DO PROCESSO TERRAFERM**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

BRADY, Nyle C.; WEIL, Ray R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. Grupo A, 2013. E-book. ISBN 9788565837798. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788565837798/>>. Acesso em: 02 nov. 2022.

BRASIL, Constituição. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, em 31 de ago. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 18 de out. 2022.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **A questão ambiental**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/postos-de-combustiveis/a-questao-ambiental/>>. Acesso em: 18 out. 2022.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Conceitos e Definições**. 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/impactos-ambientais/conceitos-e-definicoes/>>. Acesso em: 04 nov. 2022.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. Junho, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/07/HPAs-Hidrocarbonetos-Polic%C3%ADclicos-Arom%C3%A1ticos.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2022.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/licenciamentoambiental/postos-e-sistemas-retalhistas-de-combustiveis/>>. Acesso em: 25 out. 2022.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **RELAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS E REABILITADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO - ATUALIZAÇÃO ATÉ DEZEMBRO DE 2020**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2021/03/TEXTO-EXPLICATIVO-2020.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2022.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo**. Disponível em: <<https://mapas.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/portal/apps/MapJournal/index.html?appid=28e7bb2238a443819447a8ec3ae4abe5>>. Acesso em: 18 out. 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2001. Disponível em: <http://areascontaminas.cetesb.sp.gov.br/manual-de-gerenciamento/>. Acesso em: 30 set. 2022.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 420**. Dezembro, 2009. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-ac.pdf>>. Acesso em: 18 de out. 2022.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 273**. Publicada no DOU no 5, de 8 de janeiro de 2001, Seção 1, páginas 20-23. Disponível em: <http://portal.pmf.sc.gov.br/arquivos/arquivos/pdf/17_01_2011_17.30.47.12d8482d5a7677bddba4bbc18cc3bcbb.pdf>. Acesso em: 18 de out. 2022.

ESCADA, D. C. S. **Mapeamento da vulnerabilidade e perigo à contaminação das águas subterrâneas do município de Cajamar – SP**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, SP, 2009.

FINOTTI, Alexandra. R.; CAICEDO, Nelson O. L. & OLIVEIRA, Everton de. **Relação Matemática Entre Espessuras Real e Aparente em Fase Livre de Contaminações Subterrâneas: Comparativo entre Gasolina Pura e Gasolina com Etanol**. RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Volume 11 n.3 Jul/Set 2006, 31-42.

FITTS, Charles. **Águas Subterrâneas**. Grupo GEN, 2014. E-book. ISBN 9788595154421. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595154421/>>. Acesso em: 02 nov. 2022.

FREIRE, Priscyla A. de C. **Bombeamento e tratamento de plumas de hidrocarbonetos em diferentes aquíferos contaminados por postos de combustíveis**. Bauru: UNESP, 2011. 142p. (Dissertação – Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental).

GARBELOTTO, P. **Solventes industriais**. Editora Blucher, 2007. E-book. ISBN 9788521215127. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521215127/>>. Acesso em: 18 out. 2022.

GENTIL, Vicente. **Corrosão, 6ª edição**. Grupo GEN, 2011. E-book. ISBN 978-85-216-1944-4. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-1944-4/>>. Acesso em: 04 nov. 2022.

GREGORCZYK, G & PICCIONI, W. J. **Análise de eficiência da remediação por sistema extração multifásica em postos de combustíveis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

GUEDES, P. A. P. **AVALIAÇÃO DOS VALORES ORIENTADORES DE INVESTIGAÇÃO PARA OS HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO EM SOLOS E ÁGUA SUBTERRÂNEA DE MINAS GERAIS** - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Belo Horizonte, MG, 2020.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades e Estados - Rio Claro**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sp/rio-claro.html>>. Acesso em: 28 out. 2022.

JERÔNIMO, J.J. & PASQUALETTO, A. **Contaminação ambiental movida por postos retalhistas de combustíveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia - Engenharia Ambiental. Goiânia, 2008.

LESSA, A. C. R.; PAREDES, D. S. Poluição do Solo. In: DOS SANTOS, Marco Aurélio. **Poluição do Meio Ambiente**. Grupo GEN, 2017. E-book. ISBN 9788521634140. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521634140/>>. Acesso em: 17 out. 2022.

LOPES, E. C. & SOUZA, V. F. de. **ANÁLISE AMBIENTAL DAS REMOÇÕES DE TANQUES EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS: ESTUDO DE CASO DOS MUNICÍPIOS DE ABRANGÊNCIA DO IAT/ERLON LONDRINA-PR**. Revista de Engenharia e Tecnologia, Paraná, PR. V. 13, No. 1, março/2021. Disponível em: <<https://revistas.uepg.br/index.php/ret/article/view/17101>>. Acesso em: 18 out. 2022.

LÓPEZ, A. S. **SURFACTANT ENHANCED AQUIFER REMEDIATION (SEAR, ESPR)**. Complutense University of Madrid, p. 1. Julho de 2021. Disponível em: <<https://www.ucm.es/otrien/surfactant-enhanced-aquifer-remediation-sear,-espr>>. Acesso em: 18 out. 2022.

LORENZETT, D.B. & ROSSATO, M. V. **A gestão de resíduos em postos de abastecimento de combustíveis**. Revista Gestão Industrial, v. 6, n. 2. Ponta Grossa, PR, 2010.

MAINIER, F. B., LETA, F. R. **O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 29 - COBENGE, 2001. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 20 a 21 de setembro de 2001. Disponível em: <<https://www.abenge.org.br/cobenge/legado/arquivos/18/trabalhos/EMA002.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2022.

NUNES, C. C. & CORSEUIL, H. X. **IMPORTÂNCIA DO ETANOL NA ATENUAÇÃO NATURAL DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR GASOLINA**. Engenharia Sanitária e Ambiental. V. 12, n. 3, p. 259-265, outubro/2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000300005>>. Acesso em: 18 out. 2022.

OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C.O., 1998. **CONTAMINAÇÃO DE AQUIFEROS POR COMBUSTÍVEIS ORGÂNICOS EM BELO HORIZONTE: AVALIAÇÃO PRELIMINAR**. X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Belo Horizonte, MG, 1998. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22287>>. Acesso em: 11 out. 2022.

PALMA, JB.; SCUDELARIABILIO, G.; MATOS, S.L.F. Capítulo 7 - **Contaminação de materiais geológicos e da água subterrânea**, p. 183-214. In: ZUQUETTE, L. V. Geotecnia Ambiental. Rio de Janeiro: Elsevier. 2015. 399 p.

PEREIRA, D. S. & MILLIOLI, V. S. **Atenuação natural monitorada de solo contaminado com óleo cru: avaliação da toxicidade e degradação do óleo cru**. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2008. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/603>>. Acesso em: 18 out. 2022.

SANDRES, G. C. **Contaminação dos solos e águas subterrâneas provocadas por vazamento de Gasolina nos Postos de combustíveis, devido à corrosão em tanques enterrados**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense – Niterói, 2004.

SANTOS, E.; UNGARI, H. C. N. & SANTOS, M. B. **PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO E GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR HIDROCARBONETOS NO ESTADO DE SÃO PAULO**. Monografia apresentada ao Curso de Especialização de Gestão Ambiental da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. Campinas, 2008.

SANTOS, Marco Aurélio dos. **Poluição do Meio Ambiente**. Grupo GEN, 2017. E-book. ISBN 9788521634140. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521634140/>>. Acesso em: 04 nov. 2022.

SOUZA, R. B. G. (2015). **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos do solo e da água da região de Avaré**, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2015.

SUGIMOTO, L. **Sensores detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas**. Jornal da Unicamp, ed. 274, 24 de novembro a 5 de dezembro de 2004. Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/ju274pag11.pdf>. Acesso em: 18 out. 2022.

TPH, Projetos Ambientais. **Sistema de Remediação Extração Multifásica MPE**. 2022. Disponível em: <<https://tphprojetosambientais.com.br/sistema-de-remediacao-extracao-multifasica-mpe/>>. Acesso em: 16 out. 2022.

USEPA – United States of Environmental Protection Agency. **Groundwater Pump and Treat Systems: Summary of Selected Cost and Performance Information at Superfund-financed Sites**. EPA, Washington, 2001, p. 1

USEPA – United States of Environmental Protection Agency. **How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers**. EPA, Washington, 2017, p. 6.

VASCONCELOS, D. V.; GOMES, A. **Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados**. Cadernos UniFOA, Volta Redonda, v. 4, n. 11, p. 35–46, 2017. DOI: 10.47385/cadunifoa.v4.n11.995. Disponível em: <<https://revistas.unifoa.edu.br/cadernos/article/view/995>> Acesso em: 24 out. 2022.

WATTS, R. J.; HALLER, D.R.; JONES, A. P. & TEEL, A. L. **A foundation for the risk-based treatment of gasoline contaminated soils using modified Fenton's reactions**. J. Hazard. Mater., 76:73-89, 2000.

WEBPOSTO. **Armazenagem de combustíveis: entenda como esse processo é feito**. Disponível em: <<https://www.webposto.com.br/blog/dicas/armazenagem-de-combustiveis-entenda-como-esse-processo-e-feito/>>. Acesso em: 18 out. 2022.