

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA E BIORREMEDIADAÇÃO DE  
ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS DE  
PETRÓLEO**

Rafael Caetano

Orientador: Prof. Dr. Alberto Pacheco  
Co-orientador: Martim Afonso de Souza

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2003/44)

TF  
C128  
R.e

SÃO PAULO  
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**Extração Multifásica e Biorremediação de Área Contaminada  
por Hidrocarbonetos de Petróleo**

Orientador : Alberto Pacheco  
Co-Orientador : Martim Afonso de Souza

Rafael Caetano

Monografia do Trabalho de Formatura  
(TF 2003/44)

TF  
C128  
R.e



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014498



**EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA E BIORREMEDIADA DE  
ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS  
DE PETRÓLEO**

**RAFAEL CAETANO**

Monografia de Trabalho de Formatura

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Alberto Pacheco

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "R. Pacheco".

Prof. Dr. José Domingos Faraco Gallas

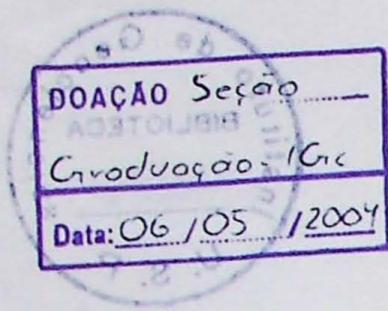
A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Prof. Dr. Faraco Gallas".

Prof. Dr. José Roberto Canuto

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Prof. Dr. Roberto Canuto".

São Paulo

2003



## INDÍCE

1 – IDENTIFICAÇÃO	3
2 – RESUMO DO PROJETO	4
3 – ABSTRACT	5
4 – INTRODUÇÃO	6
5 – METAS E OBJETIVOS	7
6 – TRABALHOS PRÉVIOS	8
7 – MATERIAIS E MÉTODOS	15
7.1 – Operação:	15
7.2 – Característica do Sistema de Remediação	18
7.2.1 – Extração Multifásica (MPE)	18
7.2.2 – Biorremediação	18
8 – DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	20
8.1 – Atividades Realizadas	20
8.1.1 – Características Geológicas do Local	20
8.1.2 – Operação e Monitoramento do Sistema	20
8.2 – Cronograma das Atividades	22
9 – RESULTADOS OBTIDOS	24
9.1 – Monitoramento dos Poços	24
9.2 – Remoção de Contaminantes	24
9.3 – Monitoramento Analítico	24
9.4 – Injeção de Nutrientes	25
10 – INTERPRETAÇÃO / DISCUSSÕES DOS DADOS	27
10.1 – Monitoramento dos Poços	27
10.2 – Remoção de Contaminantes	27
10.3 – Monitoramento Analítico	32
10.4 – Monitoramento da Biorremediação	38
11 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	43
12 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
13 – ANEXO	46

## **FIGURAS**

- Figura 6.1. – Esquema Conceitual do MPE  
Figura 6.2. – Regime de Fluxo (ar – água)  
Figura 8.1.1.1. – Perfis Litológicos e Construtivos dos Poços de Extração  
Figura 8.2.1 – Cronograma de Atividades  
Figura 10.1.1 – Mapa de Localização dos Poços e Mapa Potenciométrico  
Figura 10.1.2 – Medições da Variação do NA  
Figura 10.1.3 – Evolução das Medições de Espessura de Fase Livre  
Figura 10.2.1 – Massa de VOC Removida  
Figura 10.3.1 – Variação de Benzeno na Água Subterrânea – PB-01  
Figura 10.3.2 – Variação de Benzeno na Água Subterrânea  
Figura 10.3.3 – Isoconcentração de Benzeno na Água Subterrânea  
Figura 10.3.4 – Isoconcentração de TPH GRO na Água Subterrânea

## **TABELAS**

- Tabela 6.1 – Comparação de Recuperação de Fase Livre  
Tabela 9.4.1 – Resultados Analíticos de Nutrientes  
Tabela 10.3.1 – Metas de Remediação pré-definidas  
Tabela 10.3.2 – Resultados Analíticos dos Compostos Orgânicos na Água Subterrânea no poço PB-01  
Tabela 10.3.3 – Resultados Analíticos dos Compostos Orgânicos na Água Subterrânea  
Tabela 10.3.4 – Medições dos Parâmetros “in situ”

## **ANEXO**

- Anexo – Levantamento Fotográfico

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todos os que me ajudaram nesta jornada de luta e de busca de um ideal.

Agradecer acima de tudo a Deus por me dar forças, agradecer a todos os funcionários da empresa CSD-Geoklock que me ajudaram e me ensinaram, em especial a meu co-orientador, Geólogo Martim Afonso de Souza a quem se dispôs com todo o seu profissionalismo a supervisionar este trabalho e ao Engenheiro Marcos Redondo a quem possibilitou a execução deste projeto.

Agradecer ao meu orientador, Professor Alberto Pacheco, cuja colaboração foi de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

## **1-IDENTIFICAÇÃO:**

Nome do Aluno	Rafael Caetano
Número do Projeto	Projeto 44
Titulo do Projeto	Extração Multifásica e Biorremediação de Área Contaminada por Hidrocarbonetos de Petróleo
Ano de Conclusão	2003
Nome do Orientador	Alberto Pacheco
Nome do Co-Orientador	Martim Afonso de Souza

## 2-RESUMO DO PROJETO

O crescente número de casos de áreas contaminadas por vazamento de combustíveis em postos de serviços aumentou a preocupação com a recuperação ambiental das áreas impactadas, que está cada vez mais em evidência, seja na mídia ou pela pressão popular e das sociedades civis e governamentais.

Essa nova necessidade da sociedade contemporânea gerou um significativo crescimento tecnológico através do desenvolvimento de novos sistemas de remediação que visam a recuperação dessas áreas com maior eficiência, tanto em termos econômicos como temporais e energéticos.

A técnica apresentada neste trabalho para recuperação de áreas degradadas é a extração multifásica (MPE), associada à biorremediação. A extração multifásica (MPE) atua na zona não-saturada do aquífero, volatilizando a fase adsorvida do contaminante e na zona saturada, removendo a fase imiscível e a fase dissolvida.

A biorremediação é estimulada por dois processos, o primeiro é a recirculação de ar na zona não-saturada e na zona de espalhamento da contaminação (franja capilar + região de variação do nível d'água pela flutuação sazonal). O segundo processo está relacionado à injeção de macronutrientes no aquífero (nitrogênio e fósforo). Esses processos visam propiciar condições adequadas para que os microorganismos possam catalisar os processos de transformação e/ou quebra das moléculas orgânicas (hidrocarbonetos aromáticos) até a geração de produtos finais inorgânicos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; processo de mineralização) inócuos aos seres vivos e ao meio ambiente, visando com isso à obtenção de energia necessária ao seu ciclo de vida.

A evolução do quadro ambiental foi acompanhada a partir de visitas semanais e de monitoramentos analíticos das águas subterrâneas para os parâmetros orgânicos de interesse, benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno (BTXE) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH).

Os resultados obtidos comprovam a eficiência do sistema com a redução das concentrações dos compostos orgânicos e a contenção da migração da pluma de contaminantes.

### **3-ABSTRACT**

The concerns about environmental recovering has been amassing by the increasing number on occurrences of contaminated areas, due to gas leaking from underground storage tanks at gas stations, which is becoming widespread by the development of new remediation systems, that tend to efficiently recover degraded areas at lower treatment time; by population awareness as well by Environmental protection agencies. This essay intend to present a technique which associates Multi-phase extraction (MPE) and Bioremediation.

The Multi-phase extraction (MPE) acts at unsaturated groundwater zones by removing vapor-phase from contaminator and at saturated groundwater zones by detaching free-phase and aqueous-phase.

Bioremediation is developed by macronutrients' injection (such as nitrogen and phosphorus) which operate as stimulants to the microorganisms found in the soil and groundwater to degrade organic molecules into carbon dioxide and water.

The evolution of the environmental condition was accomplished with weekly visits and escorting for analytical monitoring of groundwater to total petroleum Hydrocarbon (TPH) and BTXE (Benzene, Toluene, Xylene and Etilbenzene).

Having the decrease on the organic molecules' concentration and the limitation of contaminator plume migration as results, the system's efficiency is confirmed.

#### **4-INTRODUÇÃO**

O projeto aborda um tema atual de atuação do geólogo, a área de remediação ambiental.

Trata-se de um assunto de grande interesse público, que vem se destacando cada vez mais na mídia ou seja, impacto gerado ao meio ambiente pela contaminação da água subterrânea por vazamentos de combustível em postos de serviços, que tem merecido cada vez mais atenção da população e dos órgãos de controle ambiental, pois interfere diretamente na qualidade de vida das comunidades.

Apenas no Estado de São Paulo existem mais de 7.000 postos de serviços (ANP-2003) sendo que após a publicação da resolução CONAMA 273 em 2001 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e início das atividades de cadastramento (2001/2002) e licenciamento (2003) de postos de serviços pela CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental), tornou-se possível começar a conhecer o tamanho real do problema, que aumenta, proporcionalmente com o número de postos cadastrados e em processos de licenciamento.

A sociedade está se conscientizando para a necessidade da preservação ambiental como forma de melhorar e garantir a sobrevivência do meio ambiente e da vida, já que a grande maioria dos produtos utilizados por nós depende dele.

O grande número de áreas contaminadas e o aumento do consumo de água vêm chamando a atenção para a necessidade de investimentos em saneamento e na recuperação de áreas contaminadas, visando à proteção de áreas de mananciais e aquíferos.

A técnica apresentada neste trabalho é a extração multifásica (MPE) associada com a biorremediação, sendo que a proposta é o acompanhamento da evolução do quadro ambiental e a verificação do comportamento e eficiência dos sistemas integrados, objetivando a recuperação dos contaminantes presentes no solo e água subterrânea.

A união de tecnologias visa diminuir o tempo do processo de remediação, reduzindo as concentrações dos contaminantes até valores aceitáveis, definidos, previamente através do conceito de Análise de Risco.

O sistema de extração multifásica atua na zona não-saturada do aquífero, removendo a fase vapor do contaminante e na zona saturada, removendo a fase imiscível e a fase dissolvida.

O processo de extração multifásica atua também auxiliando a aeração da zona não-saturada, aumentando assim os processos de biorremediação, também incrementados com a injeção de macronutrientes que funcionam como estimulantes para os microorganismos presentes no solo e água subterrânea.

## **5-METAS E OBJETIVOS**

O objetivo central do trabalho é o acompanhamento da operação de um sistema de remediação “in situ”, de solo e de água subterrânea, até que sejam atingidas as metas de remediação pré-definidas, com a redução das concentrações dos compostos orgânicos até os limites aceitáveis tanto para os contaminantes adsorvidos no solo quanto para os contaminantes dissolvidos nas águas subterrâneas.

O sistema de remediação apresenta metas pré-definidas a serem atingidas. Estas metas foram determinadas em trabalhos anteriores de investigação ambiental e Análise de Risco.

Previamente, ao início da operação do sistema de remediação foi realizada uma campanha de amostragem de água (1º campanha) e os resultados obtidos indicaram que 5 amostras ultrapassaram o limite pré-definido. Desta forma, decidiu-se intervir na área assumindo-se a existência de uma zona de contaminação em torno destes poços, como critério de seleção da área alvo do sistema de remediação.

Para o acompanhamento da evolução da remediação foram realizadas visitas semanais ao local, para verificação e ajustes no sistema, medições do nível d'água a fim de avaliar sua variação e estabelecer a direção do fluxo de água, além de medições de fase livre realizadas para o acompanhamento da evolução da redução ou surgência de produto.

Estimou-se um período de 12 meses para a operação do sistema, quando se imagina que as concentrações tenham atingido as metas de remediação pré-definidas e que não ocorra nenhum novo aporte de contaminantes ao aquífero.

Para tanto o aluno desenvolveu as atividades de campo e escritório que permitiram adquirir e desenvolver os conceitos práticos dos processos de remediação atualmente utilizados pelas empresas atuantes no mercado.

O aluno foi responsável tanto pelo processo de monitoramento operacional do sistema quanto pela avaliação da evolução ambiental da área.

## 6-TRABALHOS PRÉVIOS

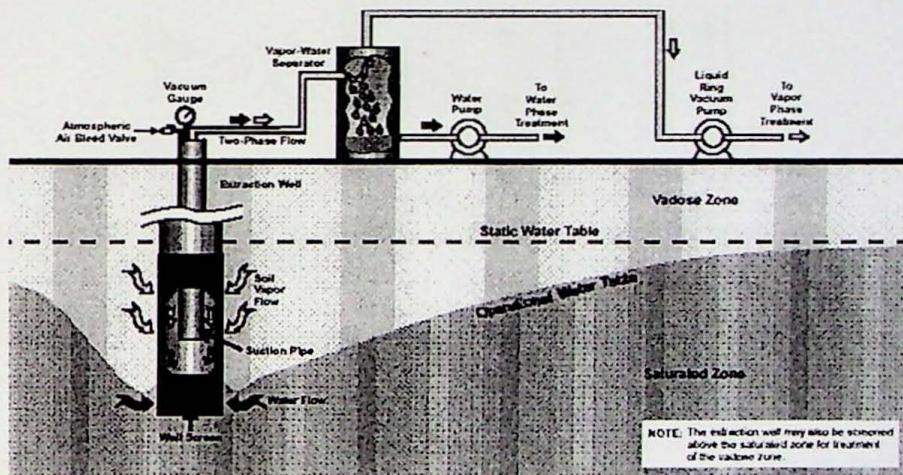
Segundo US ARMY CORPS OF ENGINEERS,1999

Extração Multifásica (MPE) é uma tecnologia para a extração simultânea das fases vapor, dissolvida e imiscível, provenientes da zona saturada e zona não saturada. O MPE é uma modificação do sistema de extração de vapores (SVE/EVS) que é comumente aplicado em solos com permeabilidade média a alta.

As tecnologias de remediação “in situ” são cada vez mais utilizadas em detrimento, aos métodos de escavação que só transferem a contaminação para outro local, além de apresentarem um alto custo financeiro e perigo durante o transporte.

MPE trabalha com a aplicação de vácuo nos poços. Com a pressão negativa a água é arrastada a partir do poço e tratada em superfície, sendo descartada ou reinjetada no aquífero. O líquido e o vapor são extraídos, simultaneamente pela mesma tubulação. Esta configuração de extração multifásica, geralmente é chamada de “*bioslurping*” ou “*two - phase extraction*”. A **Figura 6.1** apresenta um esquema conceitual de MPE.

Figura 6.1.– Esquema Conceitual do MPE



Modificado a partir da USEPA – Environmental Protection Agency, 1999

Devido ao movimento de ar na zona não-saturada, o oxigênio estimula a atividade microbiana aeróbica, estimulando os processos naturais de biodegradação e também volatilizando os hidrocarbonetos voláteis.

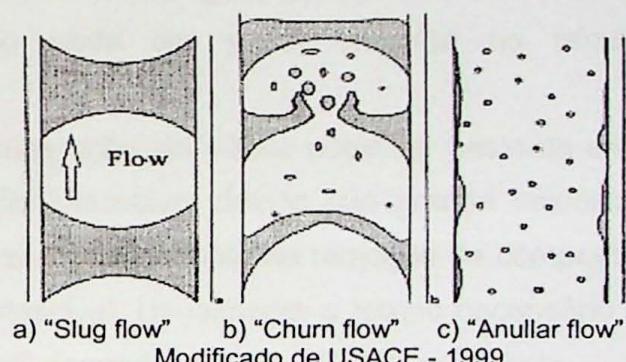
A dificuldade encontrada com o uso do MPE, é a tendência de se formar uma emulsão de fase imiscível e água que precisa ser “quebrada” ou separada para um posterior tratamento da água.

O “bioslurping” é a forma de recuperação simultânea da fase imiscível e da fase vapor presente na zona não-saturada. Esta configuração se utiliza um tubo extrator de pequeno diâmetro instalado internamente no poço de extração. O tubo é posicionado na interface água – óleo e tem a característica de ser móvel, possibilitando ajustes de altura em função da variação da espessura aparente do produto nos poços, bem como em função da flutuação sazonal do nível d’água subterrânea. O vácuo aplicado gera um fluxo dentro do poço que extrai ambas as fases simultaneamente.

A extração multifásica apresenta 3 tipos de regimes de fluxo (**Figura 6.2**). Estes regimes são classificados de acordo com a velocidade do ar no interior da tubulação responsável pelo arraste dos líquidos.

- “Slug flow” – apresenta uma velocidade baixa de arraste de ar, gerando uma razão semelhante ar/água (~1).
- “Churn flow” – apresenta uma velocidade maior de arraste de ar, gerando uma vazão maior de água do que de ar (>1).
- “Anular flow” – apresenta uma velocidade muito maior de arraste de ar, gerando uma vazão maior de ar do que de água (>>1).

**Figura 6.2. - Regime de Fluxo (Ar-Água)**



a) “Slug flow”      b) “Churn flow”      c) “Annular flow”  
Modificado de USACE - 1999

Os contaminantes orgânicos são susceptíveis ao processo de biodegradação, sendo utilizados pelos microorganismos durante os processos de obtenção de energia, gerando novas substâncias que não são nocivas. A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo ocorre muito rapidamente, desde que as condições aeróbicas do meio sejam favoráveis. Este processo também é favorecido pelo sistema (MPE), onde o fluxo de ar gerado na interface ar- água propicia um ambiente bastante aeróbico, muito propício para que ocorra a biodegradação dos compostos orgânicos.

## Vantagens tecnológicas:

- Remoção efetiva da fonte de contaminação em locais com baixa condutividade hidráulica / permeabilidade do solo;
- Sistema efetivo para remediação simultânea das fases dissolvidas, vapor e líquida (livre) de hidrocarbonetos;
- Efetivo na remediação da zona não-saturada, franja capilar (zona de espalhamento) e zona saturada;
- Potencial de criar grandes raios de influência e aumento da zona de captura, elevando a recuperação total dos fluidos;
- Reduzido número de poços de extração;
- Reduz o tempo necessário para se atingir a remediação do local.

Segundo NYER, 1996

Quando aplicado em local geologicamente favorável (alta permeabilidade), a recuperação por vácuo pode ser muito eficiente na recuperação da massa de contaminantes.

O sistema de recuperação por vácuo pode ser bastante eficiente na recuperação de massa de produto em fase imiscível devido sua grande velocidade de recuperação, e o vácuo gera um fluxo de ar muito eficiente na remoção de compostos orgânicos voláteis que se encontram em fase imiscível. Usualmente o tempo necessário para a recuperação é de aproximadamente um ano, dependendo das condições do local.

Segundo RALINDA, R.M., 1996

O “bioslurping” é uma tecnologia de remediação “in situ”, é uma adaptação do sistema de extração a vácuo que remove o vapor do solo na zona não-saturada. Esta nova tecnologia foi desenvolvida para remover, simultaneamente a fase livre que se encontra sobre o nível d’água e na franja capilar; remover o vapor presente na zona não-saturada; e realizar o “bioventing” que estimula a biodegradação e volatilização dos hidrocarbonetos na zona não-saturada e franja capilar. A remoção da fase livre e da fase residual combinadas,

aumenta a eficiência e reduz o tempo de remediação quando comparado com outras tecnologias de remediação.

A criação de um gradiente de pressão negativa (vácuo) dentro do poço remove a fase livre e o produto residual trapeado nos pequenos poros abaixo do nível d'água. O sistema remove a fase líquida e o vapor, juntos pelo tubo, mantendo o nível d'água relativamente constante, gerando um cone de depressão mínimo. A extração de vapores promove a aeração da zona não-saturada, aumentando o oxigênio do meio, acelerando os processos de biodegradação.

O volume de água subterrânea removido pode ser controlado pelo ajuste da profundidade do “slurp tub” (tubo de extração) e o volume de vapor pode ser controlado pelo ajuste da pressão de vácuo na bomba.

#### **Vantagens tecnológicas:**

- Redução na proporção de água subterrânea extraída e recuperação de fase livre removida, comparado com outras tecnologias de remediação.
- Recuperação da fase residual de hidrocarbonetos presentes na zona não-saturada.
- A oscilação do nível de água e o trapeamento de produto são minimizados uma vez que o produto se move horizontalmente em direção ao poço (i.e. não ocorra inversão do gradiente hidráulico).
- O sistema de “bioslurping” pode ser projetado para limitar a migração da pluma de contaminante.

Um caso de estudo foi o de “NAVALAIR STATION (NAS) FALLON, NY” onde foram comparadas diferentes tecnologias de remediação:

Durante o primeiro ano de operação neste local, o sistema operou, aproximadamente por 39 semanas. Durante esse tempo o total de produto recuperado foi de, aproximadamente 90 L/dia. A vazão aproximada de extração da água subterrânea foi de, aproximadamente 105 L/min e a vazão de extração da fase vapor foi de 7 m<sup>3</sup>/hora.

Durante o segundo ano de operação o sistema recuperou aproximadamente 170 L/dia e uma massa de 2,3 Kg de contaminante volatilizado pela extração de vapor.

A fase livre recuperada e a vaporização são diretamente correlacionadas com o grau de vácuo utilizado pelo sistema.

O sistema de extração multifásica foi comparado com tecnologias convencionais de recuperação de fase livre, como skimmer e bombeamento (dual – pumping) (**Tabela 6.1**). Os resultados obtidos indicam que a remoção de fase livre pelo sistema de extração multifásica foi bem maior que os demais métodos.

<b>Tabela 6.1 - Comparaçao de Recuperaçao de Fase Livre (litros)</b>			
Local	Skimmer	Bioslurping	Dual - Pumping
Andrews	29,5	299	NA
Bolling	64	277	117
Kaneoke	0	9	0
Wright Patterson	15	17	9,5

Fonte: Ralinda,R.M. Bioslurping – Ground Water Remediation Technologies Analyses Center. - 1996

### **Coluna de Aeração “AIR STRIPPING”**

É uma tecnologia aplicada para remover compostos orgânicos voláteis presentes na água subterrânea.

A água subterrânea contaminada quando extraída para a superfície possui compostos voláteis. A coluna de aeração “air stripping” faz com que os contaminantes entrem em contato íntimo com o ar. Assim, os compostos voláteis são transferidos da fase líquida para a fase vapor (NYER,1995)

### **Biorremediação de Hidrocarbonetos de Petróleo:**

A constituição da gasolina é muito complexa e muito variável, sendo que os parâmetros freqüentemente analisados durante uma contaminação são teores de hidrocarbonetos totais (TPH - “Total Petroleum Hidrocarbon”) e BTXE (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e isômeros de Xileno). (EPA,1992)

A Gasolina se caracteriza por uma mistura de hidrocarbonetos sendo composta de alcanos alifáticos (parafina), cicloalcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos de um anel (BTXE) e pequenas concentrações de naftaleno. Embora compostos aromáticos compreendam somente a menor porção (2 – 8% do peso) da gasolina, esses compostos são conhecidos por formarem a porção mais solúvel em água. A solubilidade do benzeno

em solução aquosa é aproximadamente 1700 mg/L, do tolueno é 500 mg/L e os vários isômeros de xileno possuem uma solubilidade de aproximadamente 135 mg/L. Desta forma, a relativa alta solubilidade dos compostos aromáticos os leva a provocar um grande impacto sobre a qualidade da água subterrânea. (CHAPELLE, 1992)

Os hidrocarbonetos aromáticos, em particular o benzeno, também são conhecidos por serem agentes cancerígenos, sendo assim o parâmetro mais importante a ser analisado neste tipo de vazamento que constitui um risco potencial para a qualidade das águas subterrâneas.

A biorremediação é favorecida para valores de pH próximos da neutralidade (6 a 8). Entretanto, nos aquíferos onde o pH natural está fora desse intervalo, a biodegradação pode atuar com obstáculo. Onde o pH tem sido alterado pela ação do homem, a biodegradabilidade é, comumente prejudicada. (SPILBORGHS, 1997)

A composição molecular de uma célula bacteriológica é constituída, basicamente de água. A água é constituinte de 80 a 90% da célula, sendo formada por carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, fósforo, enxofre e elementos traços. (NYER, 1996)

A biorremediação "in situ" pode ser aplicada tanto na zona não-saturada quanto na zona saturada do aquífero.

Os microrganismos são capazes de biodegradar poluentes tóxicos, para a obtenção de energia, até substâncias como dióxido de carbono, água, sais minerais e gases, como metano e sulfeto. Para que esse processo ocorra, os contaminantes devem ser substâncias orgânicas, tais como petróleo e seus derivados. O poluente funciona como fonte de carbono, sendo necessário o fornecimento de nitrogênio e fósforo e de um agente oxidante que funcione como receptor de elétrons, além de outros nutrientes específicos. (CASARINI & SPILBORGHS, 1995)

A biorremediação é a tecnologia que se utiliza de técnicas que aumentem a biodegradação de contaminantes orgânicos através da estimulação dos microorganismos locais do solo e da água subterrânea (microorganismos autóctone). Esta tecnologia pode ser implementada "on site", onde o meio contaminado (solo ou água) pode ser removido do local ou "in situ", onde o meio contaminado é remediado no próprio local contaminado. (EPA, 1990)

A bioventilação é definida como processo de biodegradação de hidrocarbonetos, permitindo o incremento da atividade aeróbica microbiana nativa. Os microorganismos nativos utilizam o oxigênio como receptor de elétrons, consumindo os hidrocarbonetos e produzindo substâncias não tóxicas, como água e dióxido de carbono. (EPA, 1992)

O processo de biorremediação pode ser realizado através da bioestimulação, que é um processo de biodegradação que estimula o crescimento dos microorganismos naturais, autóctones ou indígenos da comunidade do local contaminado. Nestes casos são utilizadas técnicas de introdução de substâncias para correção de pH do meio, de nutrientes e de

receptores de elétrons para a degradação de contaminantes.(CASARINI & SPILBORGHHS, 1995)

Os nutrientes básicos exigidos para o desenvolvimento microbiano são nitrogênio, fósforo, enxofre e baixo nível de diversos metais (Fe, Mn, etc).

## 7-MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1 -Operação:

O trabalho está baseado em monitoramentos semanais do local onde foram observados os seguintes aspectos:

Monitoramento semanal do sistema (operação):

- Monitoramento semanal;
- Nível d'água (NA) e nível de óleo (NO) dos poços de monitoramento;
- Descarte de compostos orgânicos voláteis (VOC);
- Vazão de descarte de vapores do sistema;
- Colunas de carvão (saturação / troca).

Num monitoramento analítico trimestral das águas subterrâneas para os parâmetros:

- Parâmetros in situ: pH (potencial hidrogeniônico), Eh ((OPR) potencial oxi-redução), OD (oxigênio dissolvido), CE (condutividade elétrica) e T(temperatura);
- Amostragem / análise química de água subterrânea;
- Avaliação / interpretação de dados;
- Recomendação de ajustes do sistema.

A avaliação da remoção de contaminantes em fase vapor, foi realizada através de medições semanais no ponto de descarte da fase gasosa do sistema. Estas medidas foram realizadas com o auxilio de um ionizador de chamas marca GASTECH®, o qual fornece leituras de VOC em ppm-v.

Este aparelho possui internamente um filamento de platina, que é aquecido eletricamente oxidando os compostos orgânicos presentes na atmosfera, causando um aumento na temperatura que é, diretamente proporcional à concentração de compostos orgânicos voláteis na amostra. Um segundo filamento idêntico mas sem contato com a atmosfera é utilizado como referência na determinação da concentração dos compostos.

O citado medidor é calibrado com hexano, de peso molecular 86g/g mol, sendo que os cálculos de massa de VOC removida são expressas em equivalentes de hexano, através da equação:

$$Q = Q \times C$$

Onde:

$Q$  = taxa máxima removida (Kg/h)

$Q$  = vazão dos gases na saída da bomba de vácuo ( $m^3/h$ )

$C$  = concentração de VOC ( $Kg/m^3$ )

A concentração de VOC é obtida através da seguinte equação:

$$C = PM \times ppm-v / 24,45$$

Onde:

$C$  = concentração de VOC em  $mg/m^3$

$PM$  = peso molecular do equivalente hexano (86 g/g mol)

$ppm-v$  = leitura obtida através do ionizador de chamas

24,45 = volume molar em litros (760 mmHg @ 25° C).

A determinação da vazão dos gases na saída da bomba de vácuo foi feita com o auxílio de um termoanemômetro "Velocicalc Plus modelo 8384" que fornece: vazão ( $m^3/h$ ), velocidade (m/s), temperatura (°C) e umidade relativa (%).

As medições do nível d'água, a fim de estabelecer o sentido de fluxo da água subterrânea e de eventual existência de produto, foram efetuadas com o auxílio do medidor elétrico Interface Meter da Solinst.

No monitoramento analítico foram realizadas campanhas de amostragem das águas subterrâneas para verificar as concentrações de compostos orgânicos. As amostras foram analisadas para os compostos orgânicos benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno (BTXE) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, nas faixas da gasolina (GRO –  $C_5$  a  $C_{10}$ ) e do diesel (DRO -  $C_{11}$  a  $C_{30}$ ). Os poços amostrados foram selecionados de forma a se ter uma maior representatividade da área em remediação.

Para a coleta de amostras, foi realizada a medição do nível d'água e o desenvolvimento do poço de forma a retirar-se um volume de água de aproximadamente 3

vezes o contido em cada poço, visando promover a circulação da água, eliminando qualquer possível efeito de estagnação da mesma no interior do poço e garantido a representatividade da amostra com relação às condições do aquífero, conforme preconizado no guia de coleta da CETESB (Companhia Tecnológica e Saneamento Ambiental)1987.

A coleta das amostras foi feita com uso de mangueiras de polietileno acopladas a uma válvula de pé. Foram utilizadas mangueiras individuais para cada um dos poços amostrados, visando eliminar o risco de contaminação entre as amostras.

Após a coleta as amostras foram identificadas, preservadas e encaminhadas ao laboratório para análise dos parâmetros orgânicos.

Esse procedimento de coleta segue os padrões estabelecidos pela norma 06.010 de novembro de 1987 da CETESB (Companhia Tecnológica e Saneamento Ambiental) e NBR 9897 e NBR 9898.

Os parâmetros "in situ" analisados durante os monitoramentos analíticos auxiliam na avaliação ambiental da área. O pH é a relação numérica que expressa o equilíbrio entre íons ( $H^+$ ) e ( $OH^-$ ), sendo esta uma variável fundamental do sistema do aquífero pois o íon  $H^+$  participa na maioria das reações que afetam a composição química da água.

Para a determinação em campo do potencial oxi-redução (ORP) é utilizado um eletrodo de metal-ânion de sal insolúvel, no caso é utilizado um eletrodo de Ag/AgCl. Os valores medidos em campo representam o potencial de oxi-redução (ORP), a partir desses valores é possível estabelecer o valor de Eh relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio através de correções matemáticas. Essas correções são realizadas a partir da adição do potencial padrão de meia célula ( $E'$ ) do eletrodo de referência que tem de ser adicionado ao valor medido do potencial de oxi-redução, medido em campo para determinar o valor de Eh, como na equação:

$$Eh = ORP + E'$$

$$E' (\text{Ag} / \text{AgCl}, 25^\circ\text{C}) = 199\text{mV} \text{ (Deutsch,W.J. and Longmire,P – 2000)}$$

O oxigênio dissolvido (OD) é fundamental para a manutenção da microfauna aeróbica, sendo esta taxa diretamente proporcional à temperatura devido a solubilidade de oxigênio em água. A condutividade elétrica (CE) é a capacidade da água transmitir corrente elétrica, apresentando relação proporcional à concentração de substâncias iônicas em solução.

Os parâmetros "in situ" medidos em campo como OD, pH condutividade elétrica, foram obtidos com aparelhos Mettler Toledo modelos MO128, MP120 e MC126 respectivamente.

## **7.2 – Característica do Sistema de Remediação:**

### **7.2.1 -Extração Multifásica (MPE):**

O sistema de remediação implantado na área compreendeu 8 poços de extração com um raio de influencia de 7,5 metros, atuando sobre toda a área alvo de remediação.

O sistema de MPE implantado é composto por uma bomba de vácuo, tanque de vácuo de fibra de vidro (volume útil de 250 L), bomba de transferência, caixa separadora de água/óleo e torre de resfriamento/stripping.

A bomba produz vácuo no tanque e este se distribui pela tubulação atingindo os poços de extração, promovendo, desta forma, a extração simultânea de líquido e vapor. Os líquidos extraídos se acumulam no tanque, enquanto o vapor é encaminhado para um sistema de abatimento de odores composto por uma seqüência de 2 tambores contendo cerca de 60 Kg de carvão ativado cada, com posterior descarte para a atmosfera. As duas fases armazenadas no tanque de vácuo são bombeadas para uma caixa separadora capaz de operar com uma vazão máxima de 1 m<sup>3</sup>/h. O óleo separado é coletado em tambores e a água transferida para uma torre de resfriamento/stripping. Uma bomba faz com que a água circule na torre a uma vazão de 1 m<sup>3</sup>/h. Após este tratamento a água é reinjetada no aquífero.

No sistema MPE, o tanque de vácuo localiza-se antes da entrada da bomba de vácuo e tem como principal objetivo evitar que o líquido passe pela bomba. Desta forma, pode-se dizer que o tanque de vácuo atua como um pré-separador das fases líquida e gasosa extraídas pelo sistema. No Anexo I se encontra o levantamento fotográfico do sistema instalado e do poço de extração.

### **7.2.2 -Biorremediação:**

Esta etapa do sistema de remediação visa estimular os microorganismos responsáveis pelo processo de biodegradação dos contaminantes, com a injeção de macronutrientes na água subterrânea.

O sistema de biorremediação utilizado consiste basicamente de uma bomba de dosagem, que injeta a solução nos poços pré-determinados. A solução de nutriente é preparada semanalmente em um tambor de 100 L e injetada no aquífero com uma vazão de

0,59 L/h (litros/horas) totalizando 100 litros por semana e está sendo realizada em sistema de rodízio nos poços PE-06, PE-07 e PE-08. A solução apresenta uma mistura de nitrogênio e fósforo.

## **8-DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO**

### **8.1- Atividades Realizadas:**

#### **8.1.1 - Características Geológicas do Local:**

Na etapa de instalação dos poços de extração, foi possível identificar as seguintes litologias na área do posto.

- Aterro arenoso – argiloso marrom a vermelho
- Argila arenosa marrom a vermelha, localmente compacta
- Areia fina a média, pouco argilosa
- Areia média a grossa, argilosa vermelha, marrom, localmente amarela e menos argilosa.

Os perfis construtivos e litológicos dos poços instalados se encontram na **Figura 8.1.1.1.**

A profundidade média do nível d'água é de 10 m na área do posto. Em trabalhos realizados durante a etapa de investigação ambiental, foi determinada uma condutividade hidráulica média ( $K$ ) de  $1,45 \times 10^{-4}$  cm/s e a velocidade de migração das águas subterrâneas de 10 m/ano.

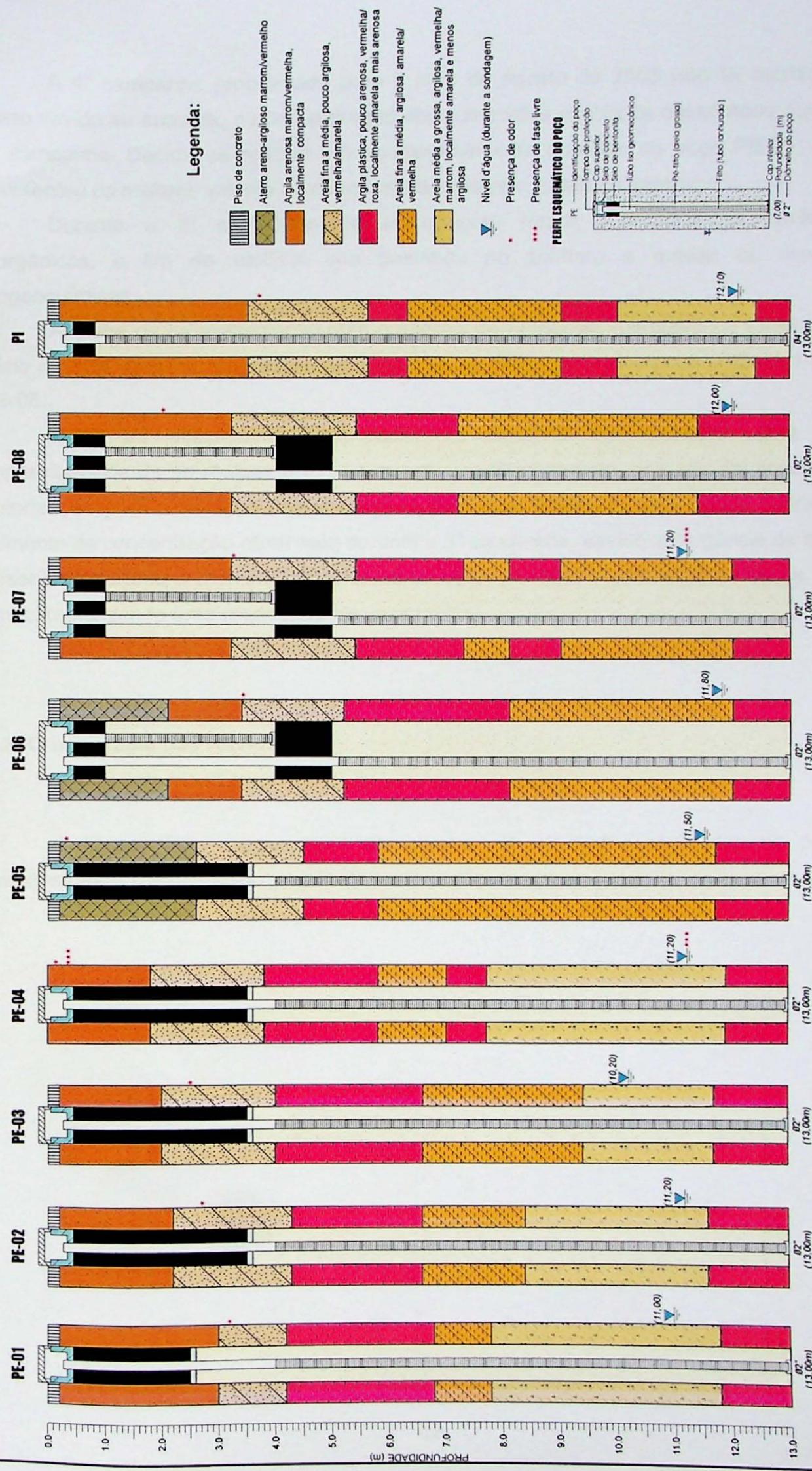
#### **8.1.2 – Operação e Monitoramento do Sistema:**

O sistema de remediação ambiental entrou em operação no dia 15 de outubro de 2002 com um prazo estipulado de 12 meses, tempo estimado para que os compostos de interesse sejam reduzidos as concentrações menores ou iguais às metas pré-definidas, tendo como premissa que não ocorra nenhum novo aporte de contaminantes no aquífero.

Foram realizadas visitas semanais ao local para monitorar os poços, obter dados para quantificar a massa de contaminante removido e ajustes necessários no sistema.

Foram programadas campanhas trimestrais de monitoramento analítico da água subterrânea e semestrais de solo.

**Figura 8.1.1.1. - PERFIS LITOLOGICOS E CONSTRUTIVOS DOS POÇOS INSTALADOS**



A 4º campanha programada para o mês de agosto de 2003 não foi realizada no prazo devido ao aumento na concentração dos compostos orgânicos observados durante a 3º campanha. Decidiu-se realizar um acompanhamento analítico no poço PB-01, o qual apresentou os maiores valores na concentração dos compostos de interesse.

Durante a 3º campanha de amostragem foram analisados os parâmetros inorgânicos, a fim de verificar sua presença no aquífero e avaliar as condições biogeoquímicas.

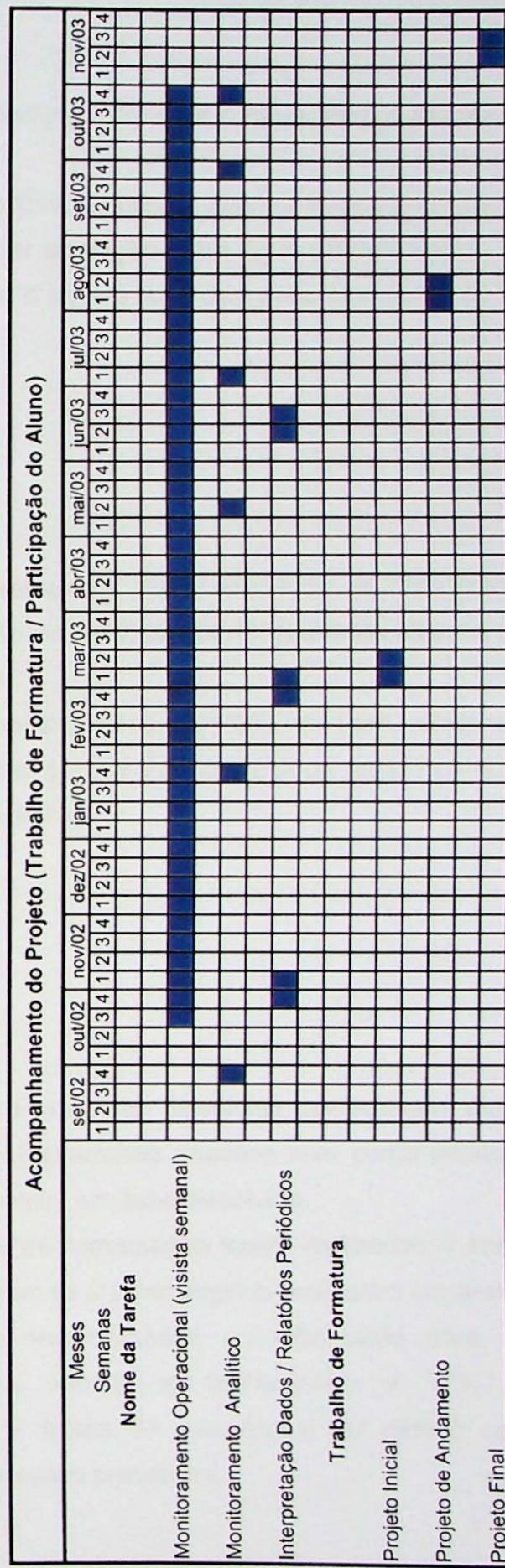
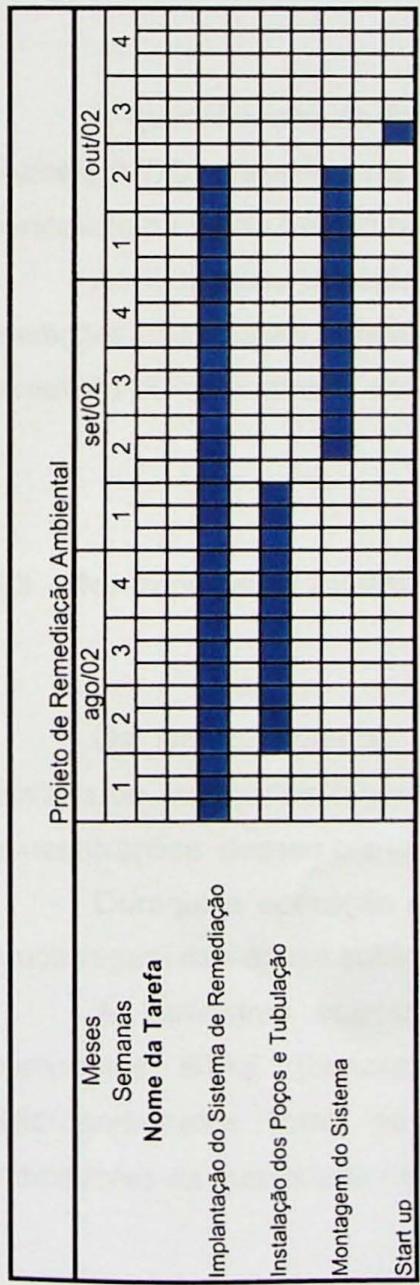
A etapa de biorremediação com a injeção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), teve início no mês de julho e a injeção de nutrientes se deu a partir dos poços PE-06, PE-07 e PE-08.

Entre as dificuldades encontradas no decorrer da operação, uma foi a impossibilidade de se realizar o monitoramento analítico de solo, pois não foi concedida a autorização para realização das sondagens pelo proprietário do auto posto. Outra, foi o aumento de concentração observada durante a 3º campanha, devido a surgência de produto observado durante o monitoramento semanal no poço PM-04, com espessuras de até 20 cm, caracterizando uma recorrência de vazamento.

## **8.2 -Cronograma das Atividades:**

A **Figura 8.2.1** apresenta o cronograma de atividades realizadas no período, demonstrando a evolução do projeto de remediação.

Figura 8.2.1 - Cronograma de Atividades



## **9-RESULTADOS OBTIDOS**

### **9.1 - Monitoramento dos Poços:**

No período foram realizadas medições do nível d'água, com o auxílio do medidor elétrico Interface Meter.

Com as medidas do nível d'água foram feitos os ajustes necessários na posição dos tubos extratores, visando sempre otimizar a relação entre água-produto-vapor. Também foi realizado um gráfico da variação do nível d'água e um mapa potenciométrico do local .

### **9.2 - Remoção de Contaminantes:**

A quantificação da fase vapor removida, compreendendo os compostos orgânicos voláteis (VOC) presentes na composição do combustível, foi realizada através de medições periódicas na saída da bomba de vácuo.

As medições periódicas das concentrações de VOC em ppm, juntamente com as medições das vazões permitiram calcular a massa de compostos orgânicos em fase vapor removida do local através dos poços de extração.

### **9.3 - Monitoramento Analítico:**

Os hidrocarbonetos de petróleo em fase dissolvida apresentam uma complexa mistura de compostos orgânicos. O monitoramento analítico teve como intuito verificar as concentrações desses compostos presentes em fase dissolvida.

Durante a operação do sistema de remediação foram realizadas 4 campanhas de amostragem das águas subterrâneas além de 2 amostragens realizadas pontualmente.

As amostras coletadas foram encaminhadas ao laboratório para análise dos compostos BTXE (benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno) e TPH GRO e DRO (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – faixas da gasolina e do diesel) os quais são indicadores da quantidade de hidrocarbonetos presentes.

Entre as campanhas de amostragem os resultados foram comparados entre si e a meta de remediação pré – definida.

Com os resultados obtidos foram, feitas plumas de isoconcentrações de benzeno e TPH<sub>GRO</sub> dissolvidas na água subterrânea a fim de avaliar a evolução ambiental da área.

#### **9.4. - Injeção de Nutrientes:**

A injeção de nutrientes teve como finalidade estimular os microorganismos presentes no solo e na água subterrânea a degradarem os compostos orgânicos.

Os nutrientes foram basicamente fósforo e nitrogênio e o poluente funcionou como fonte de carbono e o oxigênio decorrente da aeração promovida pelo sistema de MPE funcionou como agente oxidante funcionando como receptor de elétrons.

Durante a 3º campanha de amostragem foi realizada amostragem para verificar a presença de nutrientes no aquífero, os parâmetros analisados foram: fosfato total, série nitrogenada (nitrogênio albuminóide, nitrogênio amoniacial, nitrogênio kjeldahl), nitrogênio nitrato, nitrogênio nitrito, nitrogênio orgânico e sulfeto.

Esses compostos inorgânicos atuam como nutrientes para as bactérias no processo de quebra das moléculas orgânicas durante a síntese de energia, havendo o consumo do carbono orgânico presente nas moléculas dos hidrocarbonetos de petróleo, ocasionando a quebra e transformando-as em compostos orgânicos que não geram riscos a saúde humana e ao meio ambiente.

Os pontos amostrados foram PI, PM-02, PB-03, PB-02 e PM-06. A **tabela 9.4.1** apresenta os resultados obtidos.

Foi realizada uma amostragem para contagem de bactérias heterotróficas totais a fim de avaliar a eficiência da injeção de nutrientes como estimulante para os microorganismos. A amostragem foi realizada no descarte do sistema de remediação e o resultado obtido foi de  $7,5 \times 10^4$  ufc/g (unidades formadoras de colônia).

**Tabela 9.4.1 - Resultados Analíticos de Nutrientes**

Parâmetros	Unidade	PI	PM-02	PB-03	PB-02	PM-06
Fosfato Total	mg/L P	0.040	0.040	0.044	0.035	0.031
Nitrogênio Albuminóide	mg/L N	0.26	0.09	0.18	0.07	nd
Nitrogênio Ammoniacal	mg/L N	0.02	0.06	0.24	0.02	0.01
Nitrogênio Kjeldahl Total	mg/L N	1.84	1.54	1.25	0.62	1.78
Nitrogênio Nitrato	mg/L N	0.16	0.1	0.17	0.17	nd
Nitrogênio Nitrito	mg/L N	nd	nd	nd	nd	nd
Nitrogênio Orgânico	mg/L N	1.82	1.48	1.01	0.60	1.77
Sulfeto	mg/L S	nd	nd	nd	nd	nd

nd- não detectado.

## **10 - INTERPRETAÇÕES / DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### **10.1 - Monitoramento dos Poços:**

O controle dos poços de monitoramento e de extração consistiu em medições periódicas de nível d'água e da eventual existência de fase livre, com o auxílio do medidor elétrico Interface Meter. A partir dos dados de nível d'água e espessura de produto nos poços de extração, são feitos os ajustes necessários na posição do tubo extrator, visando sempre otimizar a relação entre água – produto – vapor.

Com os dados obtidos no monitoramento do nível d'água observou-se que o fluxo de água subterrânea se dá de norte para sul conforme o mapa potenciométrico da área.

A **Figura 10.1.1** apresenta a localização dos poços de monitoramento, dos poços de extração e o mapa potenciométrico da área.

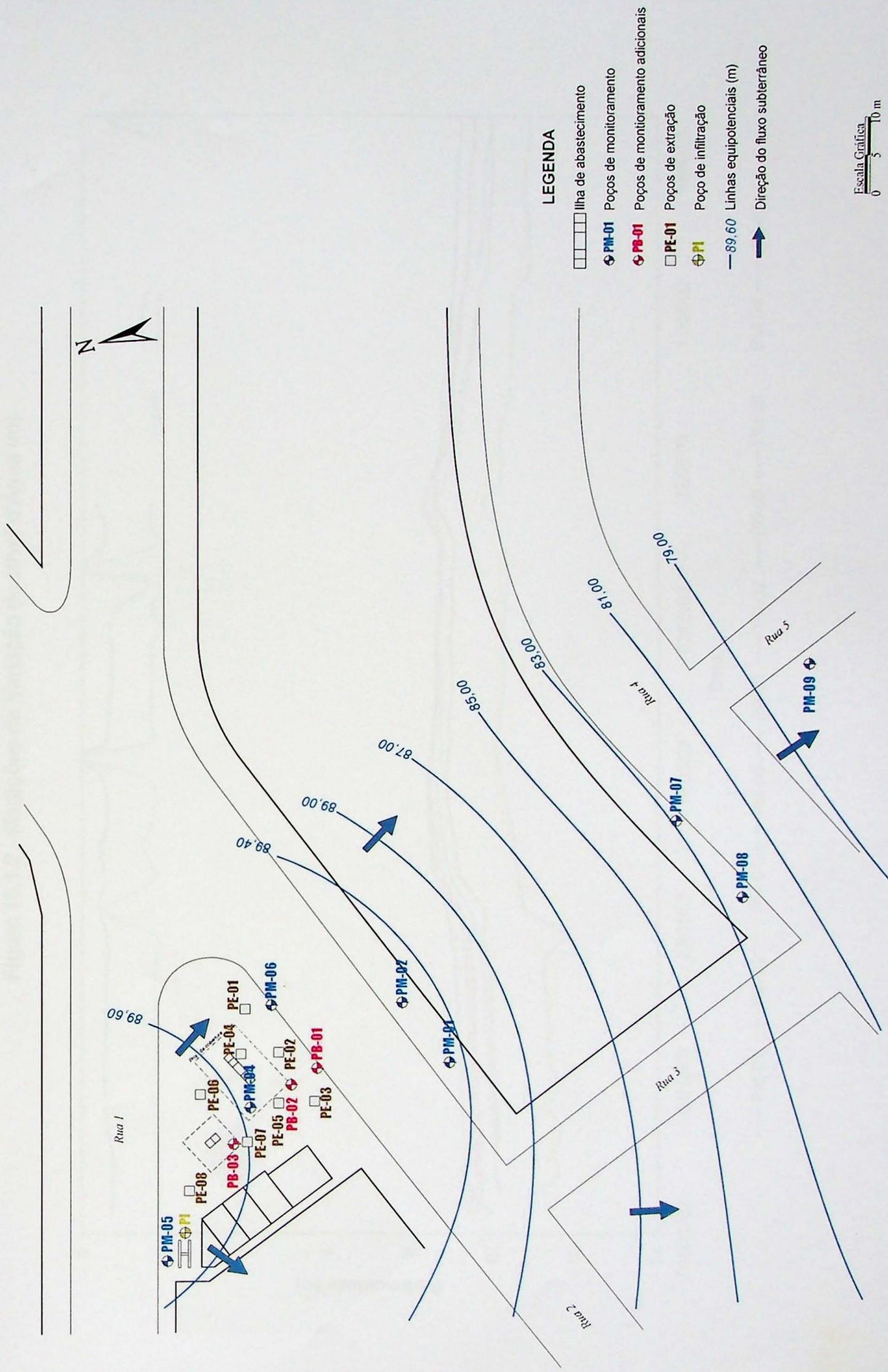
A **Figura 10.1.2** apresenta as variações da profundidade do nível d'água nos poços de monitoramento desde o start-up do sistema até o atual período.

Durante o monitoramento dos poços foi detectada a presença de fase imiscível de até 20 cm no poço PM-04. Após essa ocorrência foi instalada uma manta absorvente no poço para auxiliar a remoção do produto, sendo observado um decréscimo da espessura de produto até sua completa remoção. A **Figura 10.1.3** apresenta a evolução da presença de fase livre no poço PM-04.

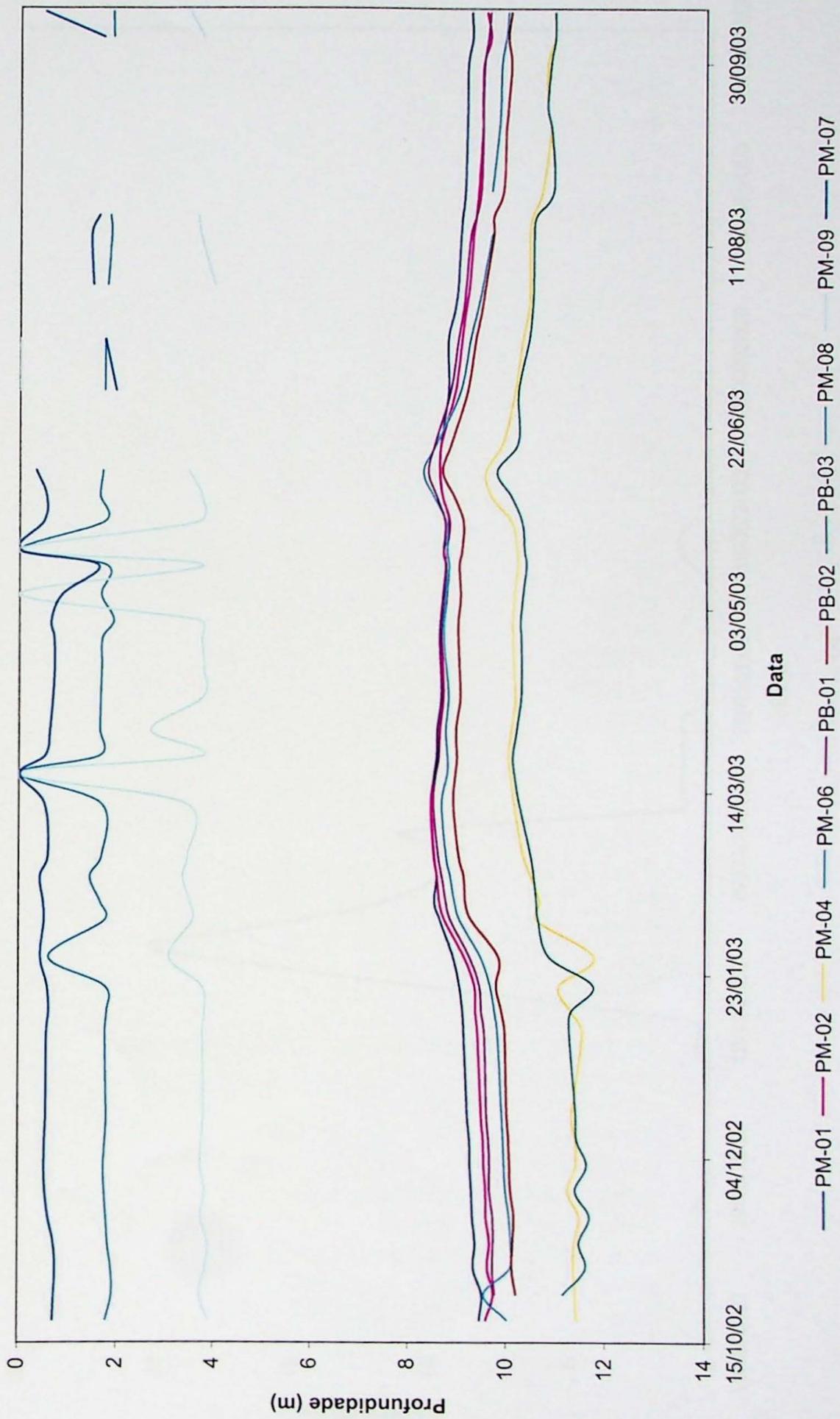
### **10.2 - Remoção de Contaminantes:**

Com as medições periódicas de concentração de VOC – em ppm-v – juntamente com as medições das vazões de gás no descarte do sistema e horas de funcionamento do sistema foi possível calcular, a massa de compostos orgânicos em fase vapor decorrentes da volatilização dos compostos orgânicos provindos da zona não saturada e da zona saturada, removida do local através dos poços de extração. A **Figura 10.2.1** apresenta a massa de VOC removida periodicamente, juntamente com a massa de VOC acumulada, totalizando 4951,75 Kg. O procedimento de cálculo está descrito no capítulo 7.1 – Operação.

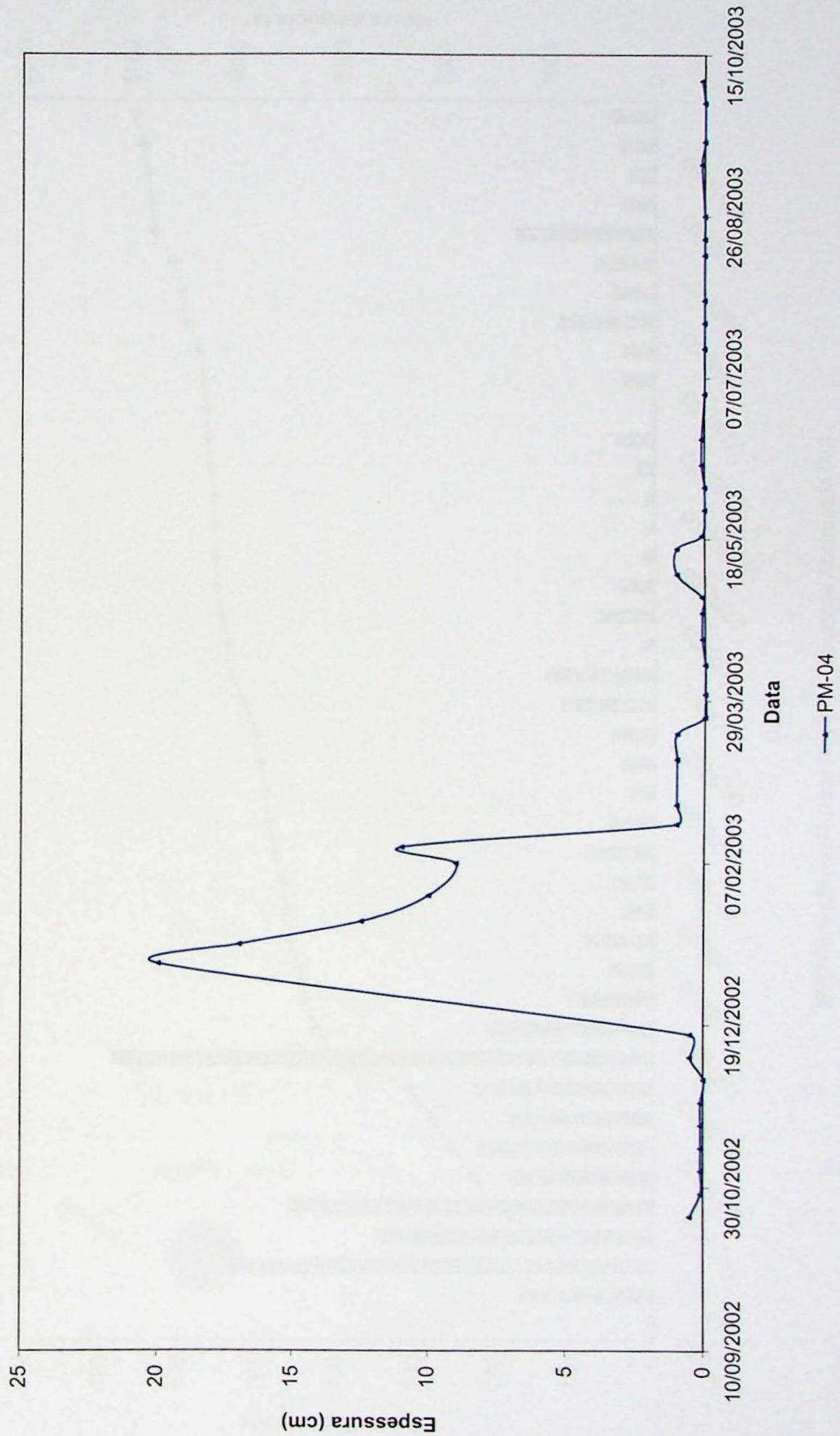
**Figura 10.11. - Mapa de Localização dos Poços e Mapa Potenciométrico**



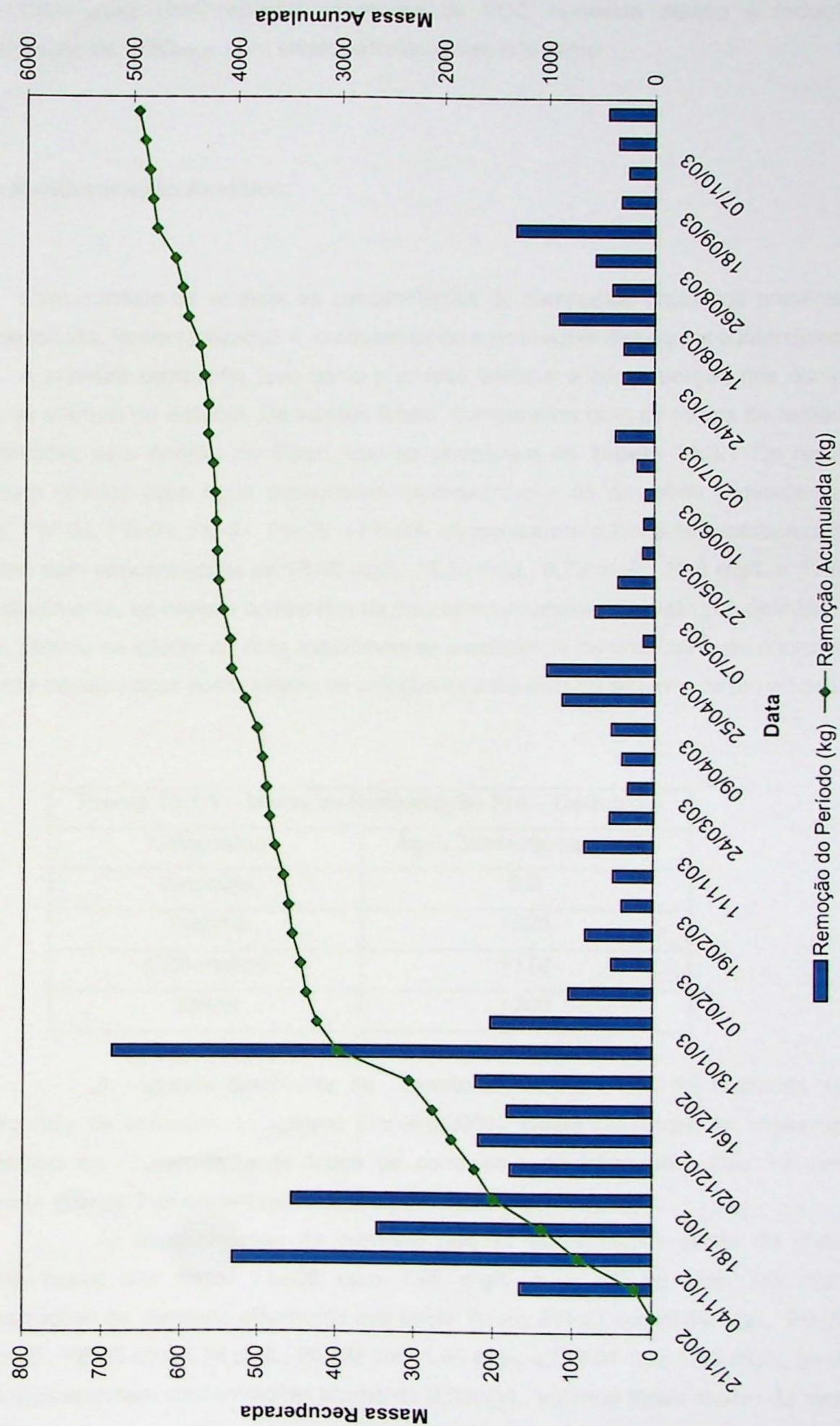
**Figura 10.1.2 - Medições da Variação do Nível d'Água (m)**



**Figura 10.1.3 - Evolução das Medições da Espessura de Fase Livre (cm)**



**Figura 10.2.1 - Massa de VOC Removida**



Observa-se uma redução na massa de VOC removida devido à redução na concentração de VOC que vem sendo extraído pelo sistema.

### 10.3 - Monitoramento Analítico:

Com o intuito de verificar as concentrações de compostos orgânicos presentes em fase dissolvida, foram realizadas 4 campanhas de amostragem das águas subterrâneas.

A primeira campanha teve como premissa verificar a concentração dos compostos antes do start-up do sistema. Os valores foram comparados com as metas de remediação pré-definidas pela Análise de Risco, que se encontram na **Tabela 10.3.1**. Os resultados analíticos obtidos para água subterrânea mostraram que as amostras provenientes dos poços PM-04, PM-06, PB-01, PB-02 e PB-03 ultrapassaram o limite pré-estabelecido para benzeno com concentrações de 13,40 mg/L, 10,50 mg/L, 9,73 mg/L, 13,8 mg/L e 11,8 mg/L respectivamente, os demais compostos se encontravam abaixo da meta pré-definida. Desta forma, decidiu-se intervir na área assumindo-se a existência de uma zona de contaminação em torno destes poços como critério de seleção da área alvo do sistema de remediação.

**Tabela 10.3.1 – Metas de Remediação Pré – Definidas.**

Compostos	Água Subterrânea (mg/L)
Benzeno	6,9
Tolueno	>520
Etilbenzeno	>170
Xileno	>200

A segunda campanha de monitoramento analítico foi realizada após o terceiro mês de operação do sistema (Janeiro/2003). Nesta campanha foi observado um decréscimo na concentração de todos os compostos de interesse. Das 10 amostras coletadas apenas 2 se encontravam acima das metas pré – definidas.

As concentrações de benzeno que se encontravam acima da meta pré-definida foram dos poços PM-06 com 7,96 mg/L e do PE-06 com 7,6 mg/L. As concentrações de benzeno observada nos poços foram: PB-01 com 6,64 mg/L, PB-02 com 4,43 mg/L, PB-03 com 1,74 mg/L, PM-02 com 1,65 mg/L e PM-01 com 1,42 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 0,05mg/L, estando todas abaixo da meta pré-definida.

As concentrações de tolueno observadas nos poços foram: PE-06 com 10,28 mg/L, PB-01 com 8,82 mg/L, PM-06 com 7,6 mg/L, PB-02 com 6,57 mg/L, PB-03 com 3,99 mg/L, PM-01 com 3,41 mg/L e PM-02 com 1,05 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 0,03mg/L, sendo que todas se encontraram abaixo da meta pré-definida.

As concentrações de xilenos observadas nos poços foram: PE-06 com 29,32 mg/L, PB-01 com 6,177 mg/L, PM-06 com 4,84 mg/L, PM-01 com 4,08 mg/L, PB-03 com 3,75 mg/L e PB-02 com 3,73 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 1,06 mg/L, estando todas abaixo da meta pré-definida.

As concentrações de etilbenzeno observadas foram: PE-06 com 4,01 mg/L, PM-06 com 0,743 mg/L, PB-01 com 0,64 mg/L, PB-03 com 0,55 mg/L e PB-02 com 0,577 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 0,5mg/L, estando todas abaixo da meta pré-definida.

As concentrações de TPH GRO observadas para nos poços foram: PE-06 com 568 mg/L, PM-01 com 59 mg/L, PB-01 com 53 mg/L, PB-03 com 48 mg/L, PM-06 com 44 mg/L, PB-02 com 40 mg/L e PM-02 com 10 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 0,3 mg/L.

Nesta campanha não foi observado o aumento de nenhum composto de interesse de nenhuma das amostras coletadas, comparadas com a 1ºcampanha.

A terceira campanha de monitoramento analítico foi realizada no sexto mês de operação do sistema (Junho/2003). A maioria das amostras apresentou um aumento nas concentrações de quase todos os compostos em relação à segunda campanha, com exceção das amostras provenientes dos poços PM-06 e PE-06, que apresentaram redução nas concentrações de benzeno com concentrações de 7,12 mg/L e 5,16 mg/L respectivamente .

As amostras dos poços PM-02 e PI apresentaram concentrações de benzeno semelhantes às da última campanha com concentrações de 1,74mg/L e 0,008 mg/L respectivamente.

A amostra que apresentou a maior concentração de benzeno foi a do poço PB-01 com 11,20 mg/L. A amostra proveniente do poço PB-02 apresentou concentração de 7,29 mg/L, do PB-03 com 4,77 mg/L, do PM-01 com 2,60 mg/L, do PM-08 com 0,14 mg/L e do PM-07 com 0,0025 mg/L.

A amostra do poço PB-01 também apresentou a maior concentração de tolueno com 11,89 mg/L seguida pelas amostras dos poços PM-06 com 9,94 mg/L, PB-02 com 8,44 mg/L, PE-06 com 7,8 mg/L, PB-03 com 6,18 mg/L e PM-01 com 4,35 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 0,8 mg/L, sendo que todos estas concentrações se encontram abaixo da meta pré-definida.

A concentração de xilenos também foi maior no poço PB-01 com 6,57 mg/L, seguida pelas amostras dos poços PM-01 com 6,45 mg/L, PM-06 com 5,825 mg/L, PE-06 com 5,45 mg/L, PB-02 com 4,85 mg/L e PB-03 com 3,8 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 1,1 mg/L, sendo que todas as concentrações observadas se encontram abaixo da meta pré-definida.

A concentração de etilbenzeno observada foi maior no poço PM-06 com 0,918 mg/L, seguida pelas amostras dos poços PE-06 com 0,894 mg/L, PB-01 com 0,845 mg/L, PB-02 com 0,782 mg/L, PM-01 com 0,668 mg/L e PB-03 com 0,544 mg/L, os demais poços apresentaram concentrações abaixo de 0,16 mg/L, sendo que todas as concentrações observadas se encontram abaixo da meta pré-definida.

Houve uma redução na concentração de TPH<sub>GRO</sub> nos poços PE-06 com 51 mg/L, PI com 0,1 mg/L e PB-03 com 35 mg/L. A amostra do poço PM-07 permaneceu abaixo do limite de detecção do laboratório e as amostras que apresentaram aumento na concentração foram os poços PB-01 com 74 mg/L, PM-01 com 73,4 mg/L, PM-06 com 62 mg/L, PM-02 com 11,5 mg/L e PM-08 com 0,5 mg/L.

Esse aumento nas concentrações dos compostos orgânicos deu-se após a observação de produto em fase imiscível no poço PM-04 com espessura máxima de 20 cm.

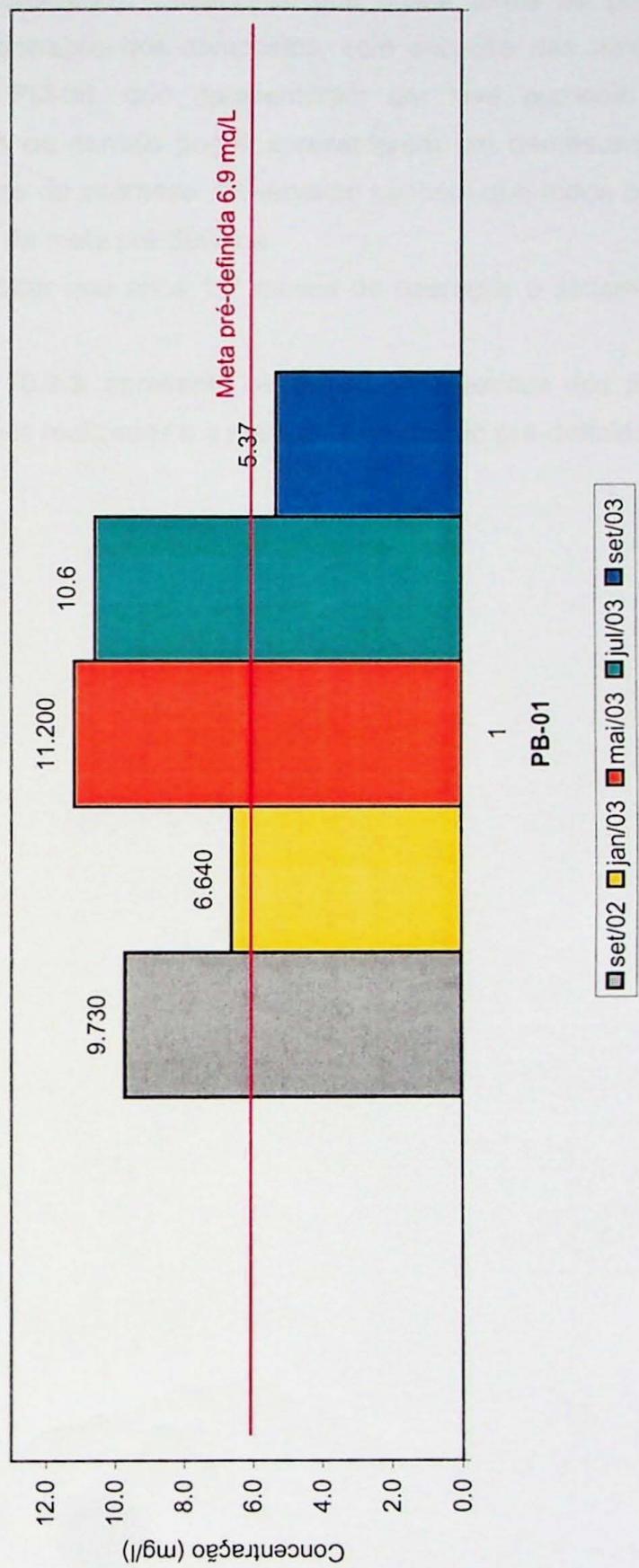
Após os dados obtidos nesta 3º campanha decidiu-se adiar a 4º campanha programada para agosto de 2003. Decidiu-se avaliar a evolução ambiental da área com um monitoramento analítico no poço PB-01 o qual apresentou as maiores concentrações durante a 3º campanha.

Foram realizadas 2 amostragens no poço PB-01, a primeira foi realizada em julho de 2003 e a segunda em setembro de 2003. Os dados obtidos em todas as campanhas para este ponto se encontram na **Tabela 10.3.2**. A Figura 10.3.1 apresenta o gráfico de comparação entre os resultados analíticos para benzeno no poço PB-01.

Tabela 10.3.2 – Resultados Analíticos dos Compostos Orgânicos na Água Subterrânea – PB-01							
	Unidade	Limites pré-definidos	1º Campanha (setembro/02)	2º Campanha (janeiro/03)	3º Campanha (maio/03)	Julho 2003	Setembro 2003
Benzeno	mg/L	6,9	9,70	6,64	11,20	10,60	5,37
Tolueno	mg/L	>520	8,13	8,82	11,89	11,50	5,82
Xileno	mg/L	>200	4,28	6,177	6,57	7,45	3,78
Etilbenzeno	mg/L	>170	0,616	0,640	0,845	0,885	0,555
TPH <sub>GRO</sub>	mg/L	-	80	53	74	-	30,90

Observa-se uma redução bastante significativa na concentração de todos os compostos de interesse neste ponto, lembrando que este foi o que apresentou a maior concentração dos compostos durante a 3º campanha.

Figura 10.3.1 - Variação de Benzeno na Água Subterrânea - PB-01



Na quarta campanha realizada após o 12º mês de operação do sistema de remediação (outubro/2003). Observa-se que quase todos os poços apresentaram uma redução na concentração dos compostos, com exceção das amostras provenientes dos poços PM-07 e PM-08, que apresentaram um leve aumento na concentração dos compostos. Todos os demais poços apresentaram um decréscimo na concentração de todos os compostos de interesse. Observa-se também que todos os pontos amostrados se encontram abaixo da meta pré-definida.

Cabe ressaltar que após 12º meses de operação o sistema foi capaz de atingir a meta pré-definida.

A **Tabela 10.3.3.** apresenta os resultados analíticos dos parâmetros orgânicos de todas as campanhas realizadas e a meta de remediação pré-definida..

**Tabela 10.3.3 - Resultados Analíticos dos Compostos Orgânicos na Amostras de Água Subterrânea**

PARÂMETRO	UNID.	PM-01			PM-02			PM-04			PM-06			PE-06			PI		
		set-02	jan-03	mai-03	set-02	jan-03	mai-03	set-02	jan-03	mai-03	out-03	jan-03	mai-03	set-02	jan-03	mai-03	out-03	mai-03	out-03
Benzeno	mg/L	4.240	1.420	2.600	6.640	1.650	1.740	13.400	4.970	10.500	7.960	7.12	2.74	7.600	5.16	2.650	0.007	0.008	0.016
Tolueno	mg/L	6.150	3.410	4.350	2.530	1.050	0.741	17.400	7.520	10.500	7.600	9.94	3.05	10.280	7.8	4.000	0.026	0.0138	0.0498
Xilenos	mg/L	4.580	4.080	6.450	1.526	1.050	1.064	8.970	6.530	5.330	4.084	5.825	1.668	29.320	5.45	2.837	0.035	0.0161	>200
Etilbenzeno	mg/L	0.599	0.462	0.668	0.730	0.198	0.151	1.650	1.030	0.949	0.743	0.918	0.263	4.010	0.894	0.459	0.005	0.0026	0.0083
TPH (GRO)	mg/L	58.0	59.0	73.4	34.0	10.0	11.5	115.0	127.0	75.0	44.0	62	15.6	568.0	51	31.0	0.2	0.1	0.8
TPH (DRO)	mg/L	na	na	8.1	na	na	1.8	na	na	na	5.7	na	10.3	na	na	0.1	na	0.1	na
PARÂMETRO	UNID.	PM-07			PM-08			PM-09			PB-01			PB-02			PB-03		
		set-02	jan-03	mai-03	out-03	set-02	jan-03	mai-03	out-03	jan-03	mai-03	set-02	jan-03	mai-03	out-03	set-02	jan-03	mai-03	out-03
Benzeno	mg/L	0.002	<0.0005	0.0025	0.0317	0.048	0.048	0.1400	0.1480	9.730	6.640	11.200	13.800	4.430	7.29	3.00	11.800	1.740	4.770
Tolueno	mg/L	0.005	<0.0005	0.0005	0.0494	0.007	0.001	0.0308	0.032	8.130	8.820	11.890	15.800	6.570	8.44	2.62	16.600	3.990	6.180
Xilenos	mg/L	0.008	<0.0005	0.0011	0.0646	0.030	0.006	0.0344	0.0582	4.280	6.177	6.570	7.660	3.730	4.85	2.574	9.990	3.750	1.730
Etilbenzeno	mg/L	0.001	<0.0005	<0.0005	0.0066	0.002	<0.0005	0.0008	0.0006	0.616	0.640	0.845	1.320	0.577	0.782	0.444	1.640	0.550	0.544
TPH (GRO)	mg/L	<0.1	<0.1	0.4	0.4	0.2	0.5	0.7	80.0	53.0	74.0	101.0	40.0	51	41	126.0	48.0	35.0	12.0
TPH (DRO)	mg/L	na	na	<0.1	na	na	<0.1	na	na	5.5	na	5.7	na	na	5.1	na	5.1	na	na

NC - não calculado  
na - não analisado

A **Figura 10.3.2.** mostra o gráfico de comparação entre os resultados analíticos para benzeno de todos os pontos amostrados e a meta de remediação pré-definida.

As **Figuras 10.3.3.** e **10.3.4** apresentam, respectivamente, as plumas de isoconcentrações de benzeno e TPH GRO dissolvidos na água subterrânea. Pode-se observar que o aumento nas concentrações de benzeno durante a 3º campanha refletiu em um aumento na concentração média da pluma com relação a 2º campanha. Entretanto, a atuação eficiente do sistema de extração MPE garantiu que a área da pluma se mantivesse praticamente a mesma contendo o avanço da pluma. Com relação à pluma de TPH GRO dissolvido na água subterrânea observa-se que houve uma diminuição de massa.

A pluma de isoconcentrações de benzeno da 4º reflete a eficiência do sistema, com a redução de sua área e diminuição da concentração dos compostos, assim como em relação à pluma de TPH GRO dissolvido na água subterrânea.

Os parâmetros in situ medidos em todas as campanhas de amostragem encontram-se na **Tabela 10.3.4.**, é possível observar uma melhora nas condições do meio, com o aumento da taxa de oxigênio dissolvido (OD), indicando um meio mais aeróbio o que auxilia no processo de biodegradação.

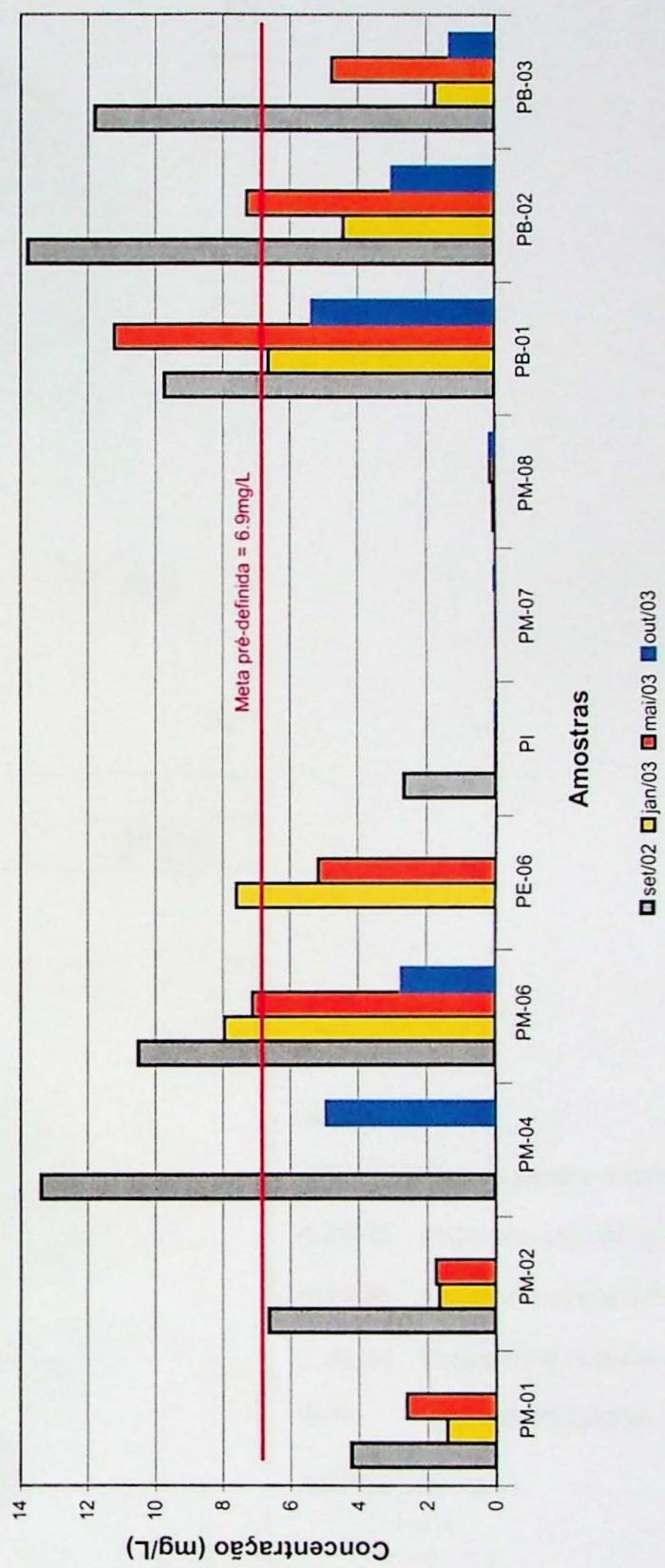
#### **10.4 -Monitoramento da Biorremediação:**

Durante a 3º campanha de amostragem foram obtidos os dados dos compostos inorgânicos (nutrientes) (Tabela 9.4.1), nota-se que valores de nitrato, sulfeto e fosfato se encontram baixos ou até mesmo ausentes em alguns pontos, indicando uma baixa concentração de nutrientes. Nitrato e sulfeto são considerados um dos receptores de elétrons e são essenciais para o crescimento de microorganismos e no processo de biorremediação.

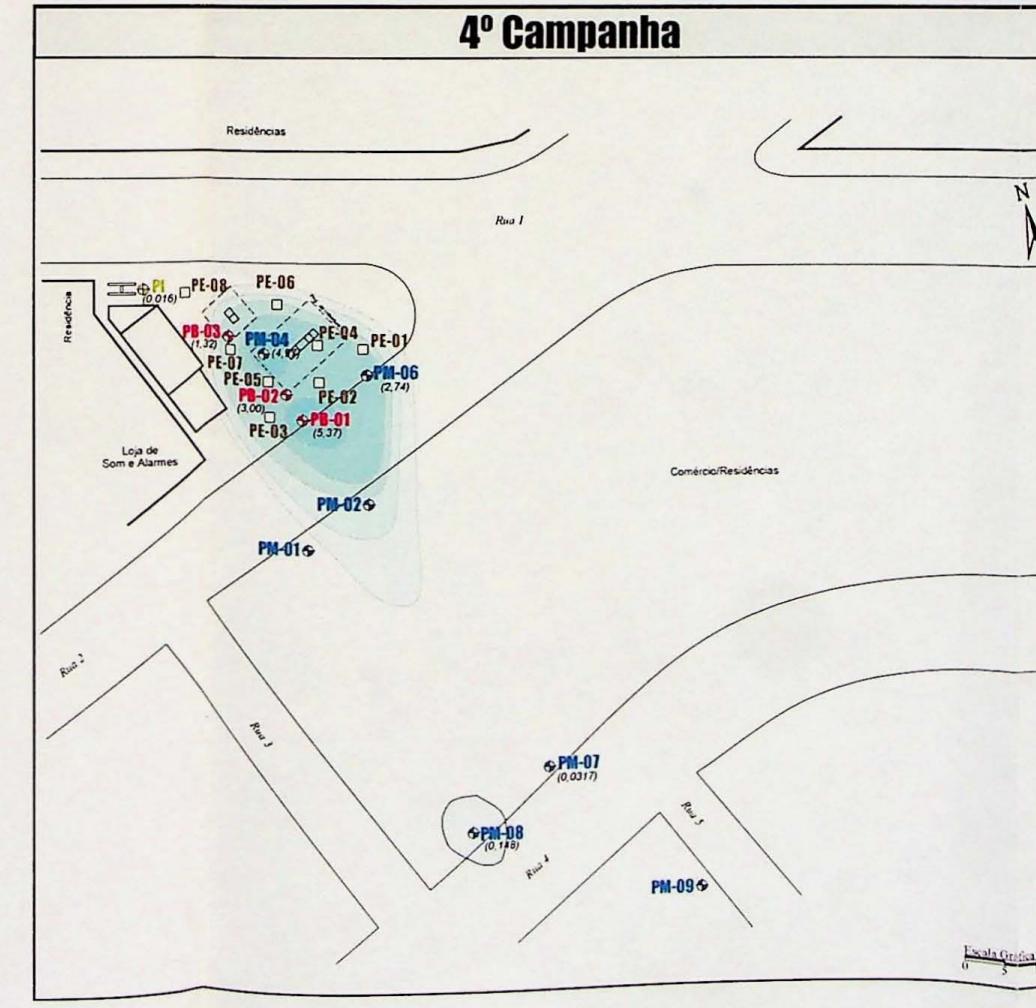
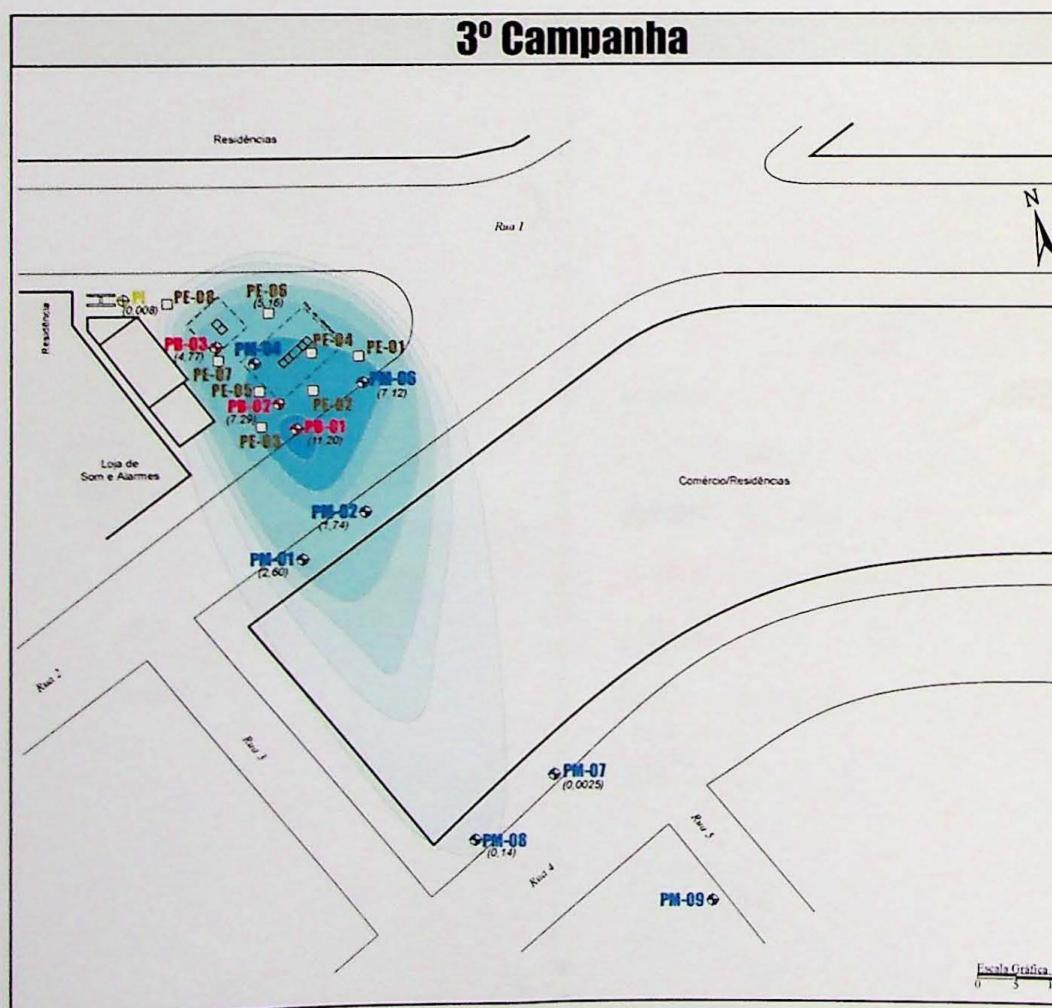
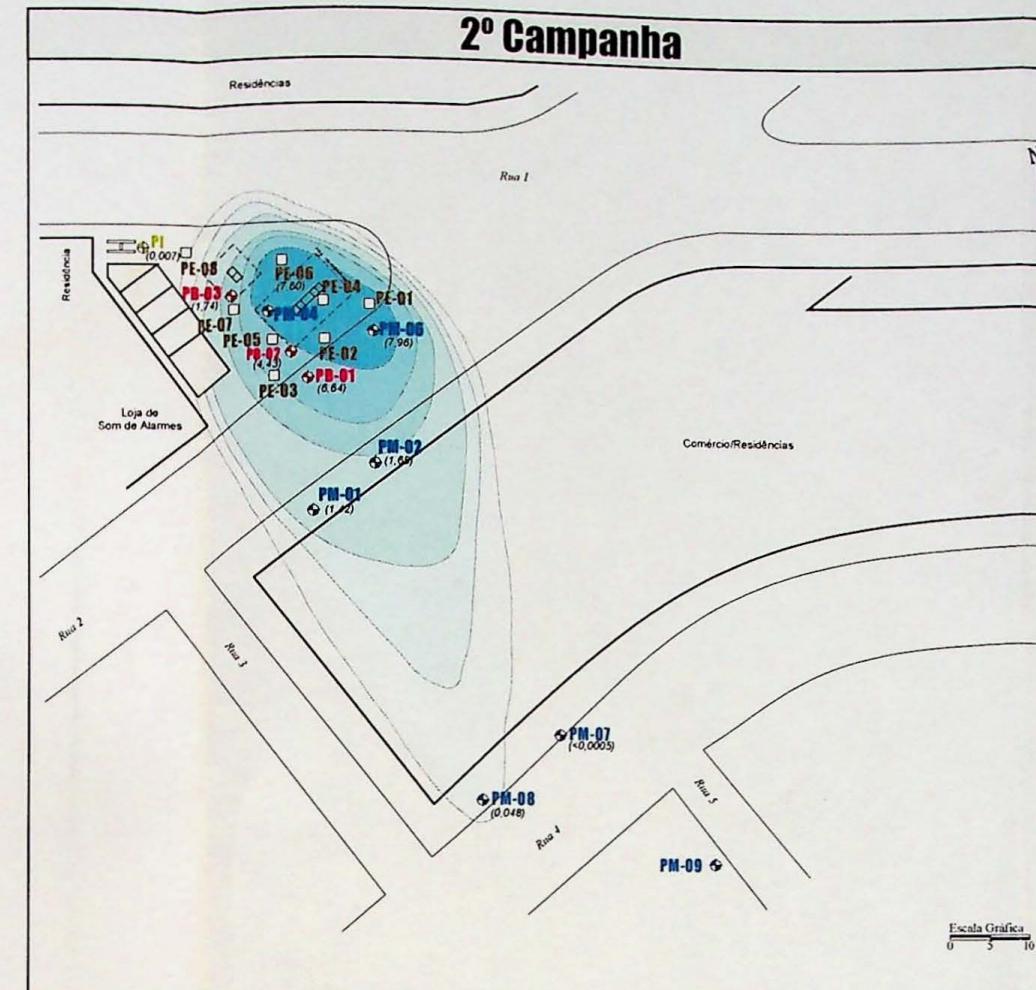
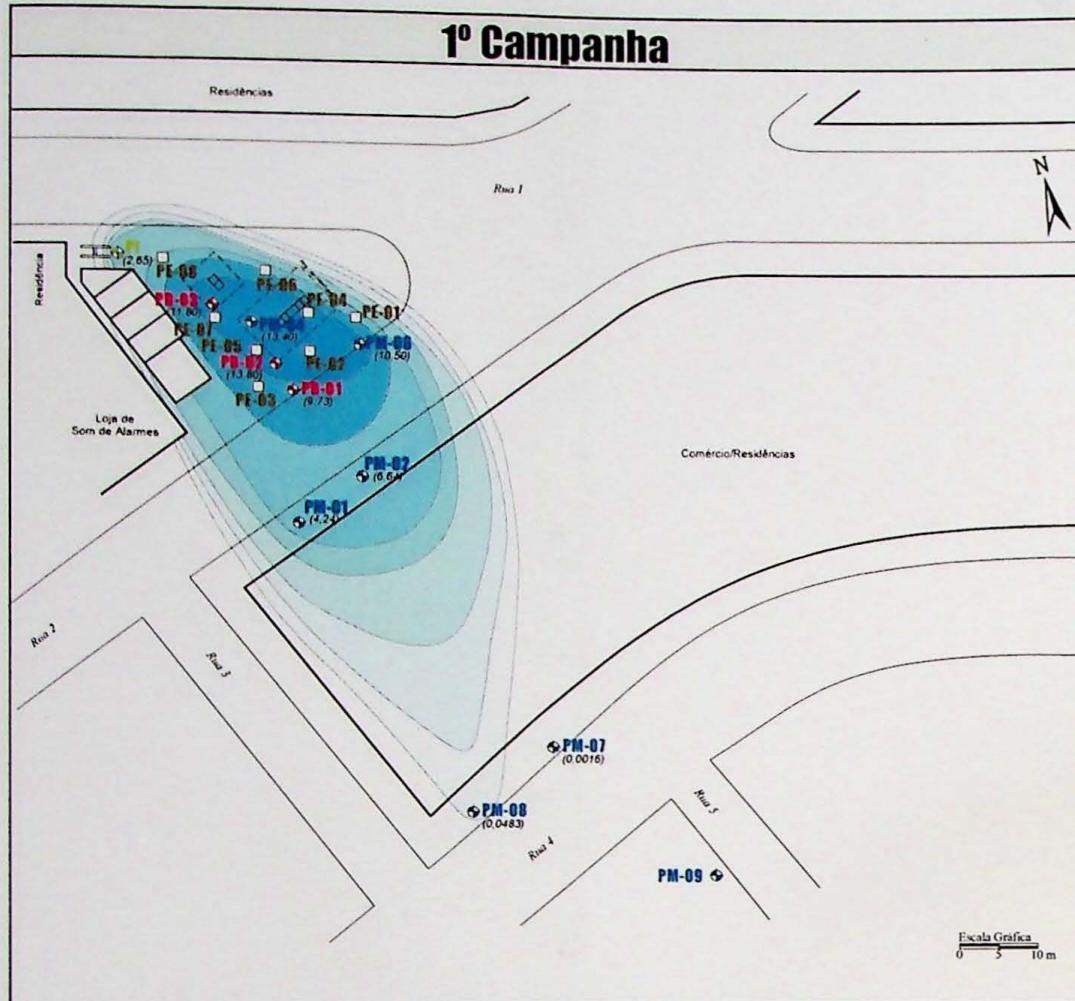
A injeção de nutrientes no aquífero foi realizada em sistema de rodízio nos poços PE-06, PE-07 e PE-08, localizados a montante e no centro da pluma de contaminação.

A presença de bactérias heterotróficas totais no descarte do sistema indica a eficiência da bioestimulação, indicando um desenvolvimento biológico no local.

**Figura 10.3.2 - Variação de Benzeno na Água Subterrânea**



**Figura 10.3.3. - ISOCONCENTRAÇÕES DE BENZENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**



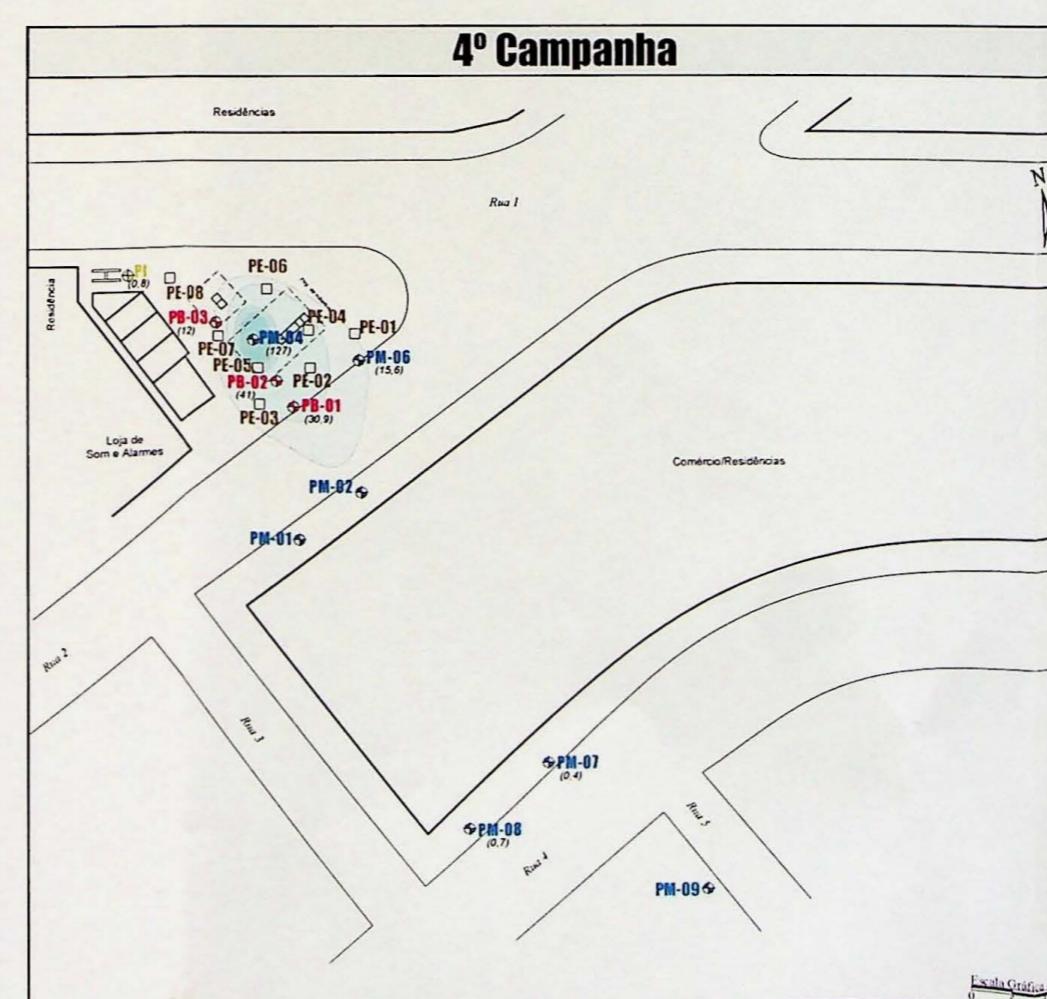
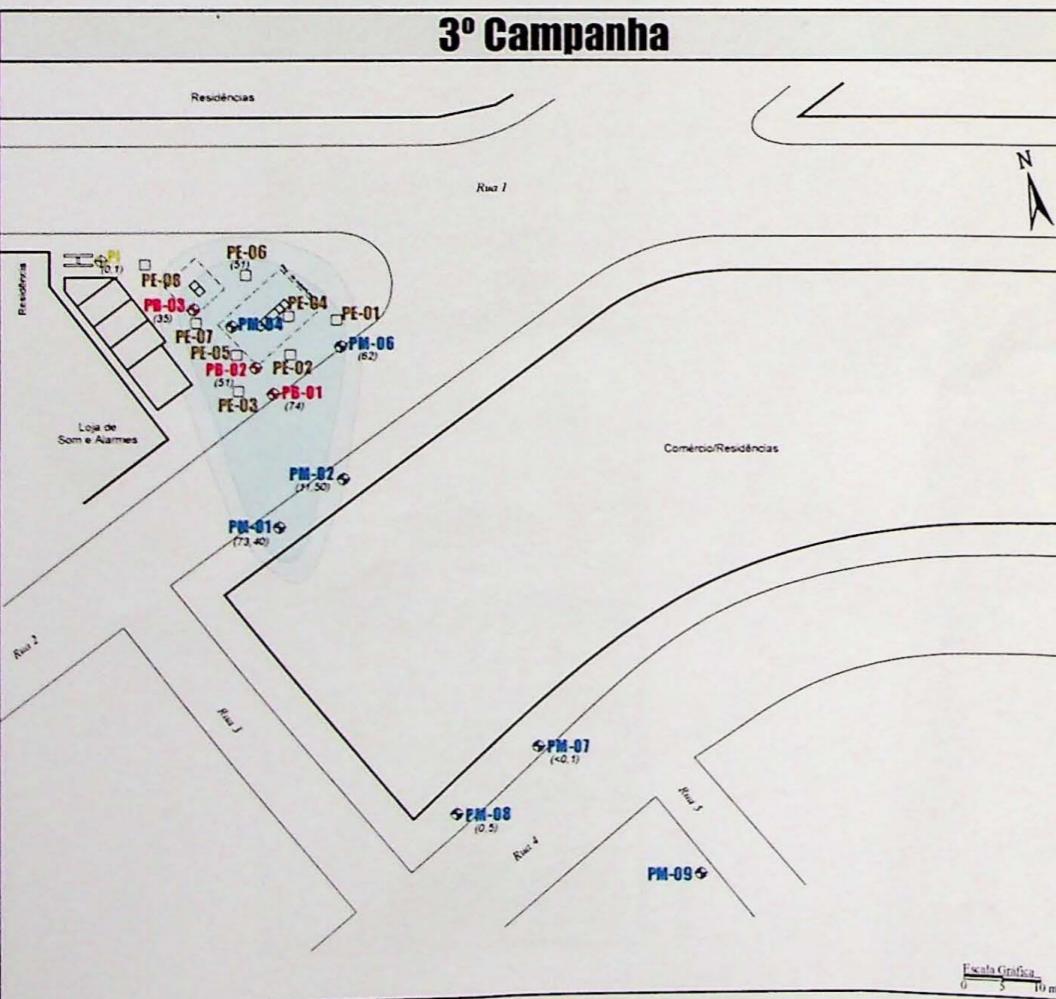
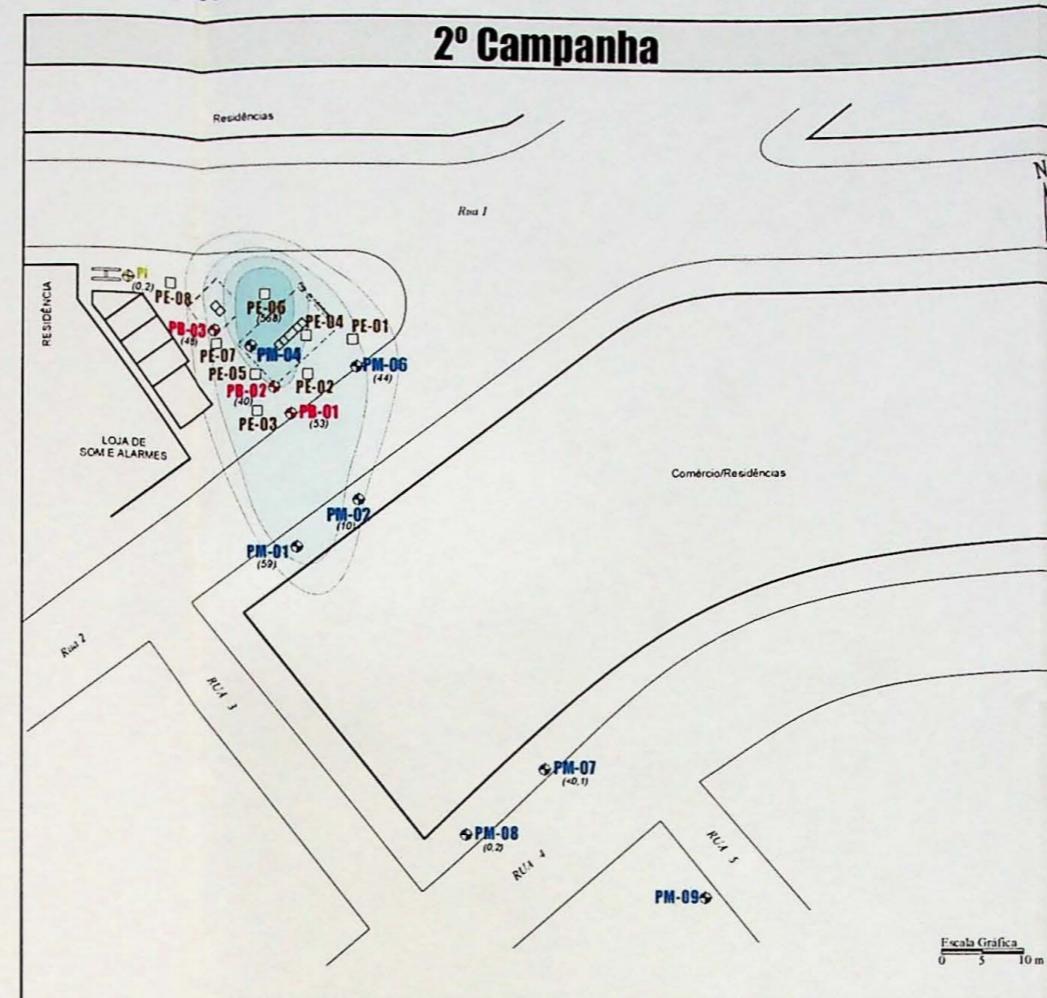
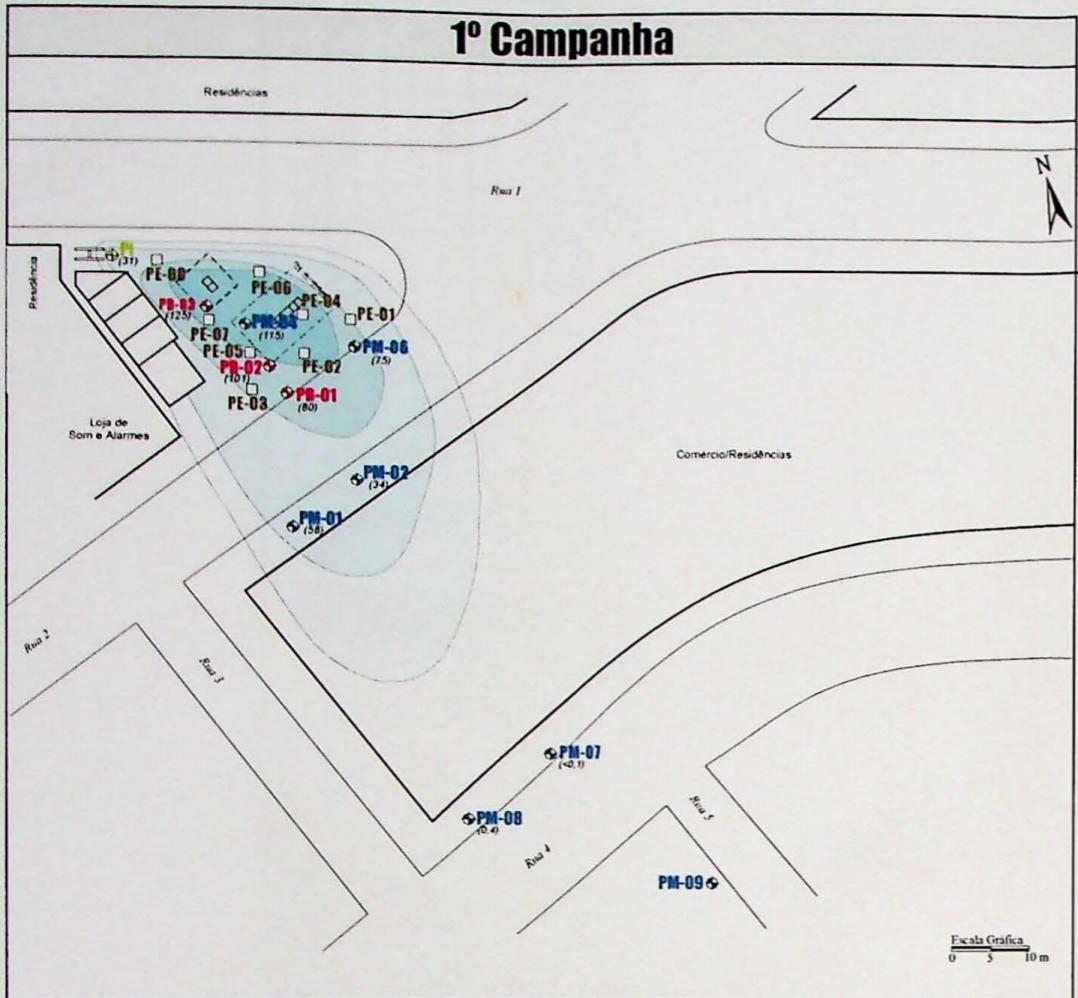
**Legenda:**

- Ilha de abastecimento
- PM-01 Poços de monitoramento
- PB-01 Poços de monitoramento adicionais
- PE-01 Poços de extração
- ⊕ PI Poço de infiltração

**BENZENO(mg/L)**

<0,04
0,04 - 0,4
0,4 - 0,8
0,8 - 1,7
1,7 - 3,5
3,5 - 6,9
6,9 - 10,0
10,0 - 14,0

**Figura 10.3.4. - ISOCONCENTRAÇÕES DE TPH GRO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**



**Legenda:**

- Ilha de abastecimento
  - PM-01 Poços de monitoramento
  - PB-01 Poços de monitoramento adicionais
  - PE-01 Poços de extração
  - PI Poço de infiltração
- | TPH(mg/L) |
|-----------|
| <10       |
| 10 - 30   |
| 30 - 75   |
| 75 - 110  |
| >110      |

**Tabela 10.3.4 - Medições dos Parâmetros in-situ**

30 analisado

## **11-CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Foi possível desenvolver os conceitos práticos e teóricos dos processos de remediação, realizando o monitoramento operacional do sistema e a avaliação da evolução ambiental da área.

Mesmo com uma nova urgência de produto e prorrogação do tempo de remediação pode-se concluir até o momento que:

- A utilização de um sistema de remediação integrado apresentou um grande potencial na recuperação de áreas degradadas por hidrocarbonetos de petróleo.
- O sistema de extração multifásica apresenta resultados positivos na diminuição da concentração dos compostos de hidrocarbonetos de petróleo e na contenção da migração da pluma.
- O sistema de remediação implantado foi capaz de atingir as metas pré-definidas dentro do prazo estipulado de 12 meses.
- O processo de bioestimulação com a injeção de nutrientes apresenta bons resultados, auxiliando na biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo.
- O sistema de remediação atuou na diminuição da concentração de VOC presente no solo e águas subterrâneas, apresentando uma remoção de aproximadamente de 4.950 kg, provenientes da zona saturada e da zona não saturada.
- Mesmo atingindo as metas de remediação pré-definidas, recomenda-se a continuação do monitoramento ambiental do local.

## 12-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**CASARINI, C.P.D. & SPILBORGHES** – Biorremediação: Tecnologia Inovadora para Remediação de Locais Contaminados. - Anais:18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental Salvador, BA – 1995.

**CETESB** – Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água (1987).

**CETESB** – Norma 06.010 – Anexo A – Orientação para Coleta de Amostras (nov/1987).

**CHAPELLE, F.H.** – Groundwater Microbiology & Geochemistry. New York. John Wiley & Sons Inc, 424p. – 1992.

**NBR 9897** – Planejamento de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores (jun/1987).

**NBR 9898** – Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores (jun/1987).

**NYER, E.K.** – In Situ Treatment Technology, Boca Raton, Flórida; Ed. Lewis, 329p - 1996.

**NYER, E.K.** – Hidrogeologist Should Manage Biological in situ Remediations. Groundwater Monit. Review, Spring. P.92-97- 1995.

**NGWA** –Short Course – Fundamentals of Groundwater Geochemistry – Instructors Deutsch, W.J. and Longmire,P. – Class notes – 2000.

**OLIVEIRA, E. de; CLEARY,R.W; CUNHA,R.C.A; PACHECO,A.-** Gasoline Hidrocarbons: Groundwater Pollution Potential in Metropolitan. São Paulo. Water Science and Technology, p.189-200 – 1991.

**RALINDA, R.M.** - Bioslurping - Ground Water Remediation Technologies Analyses Center (GWRTAC) TO-96-05. October 1996.

**RUSSEL, J. B.,** Química Geral – São Paulo : McGraw-Hill do Brasil , 1981. 897p

**SPILBORGHS, M.A.F.** Biorremediação do Aquífero Contaminado com Hidrocarboneto. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1997. 147p.

**USEPA** – U.S.ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Multi-Phase Extraction: State-of-the-Practice. EPA/542/R-99/004. Washington. Environmental Protection Agency (EPA), 1999a.

**USEPA** – U.S.ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ground Water ISSUE – In situ Bioremediation of Contaminated Ground Water EP/540/S-92/003. Washington: Environmental Protection Agency (EPA), 1992.

**USEPA** – U.S.ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – Technologies and Options for UST Corrective Actions. Overview of Current Practices EPA/542/R-92/010, (EPA), 1992

**USEPA** – U.S.ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – Assessing UST Corrective Action Technologies Early Screening of Clean Up Technologies for the Saturated Zone. EPA/600/2-90/027- p.124. (EPA), 1990

**USACE** - US ARMY CORPS OF ENGINEERS. Multi-Phase Extraction – Engineer Manual. EM/1110-1-4010; june 1999.

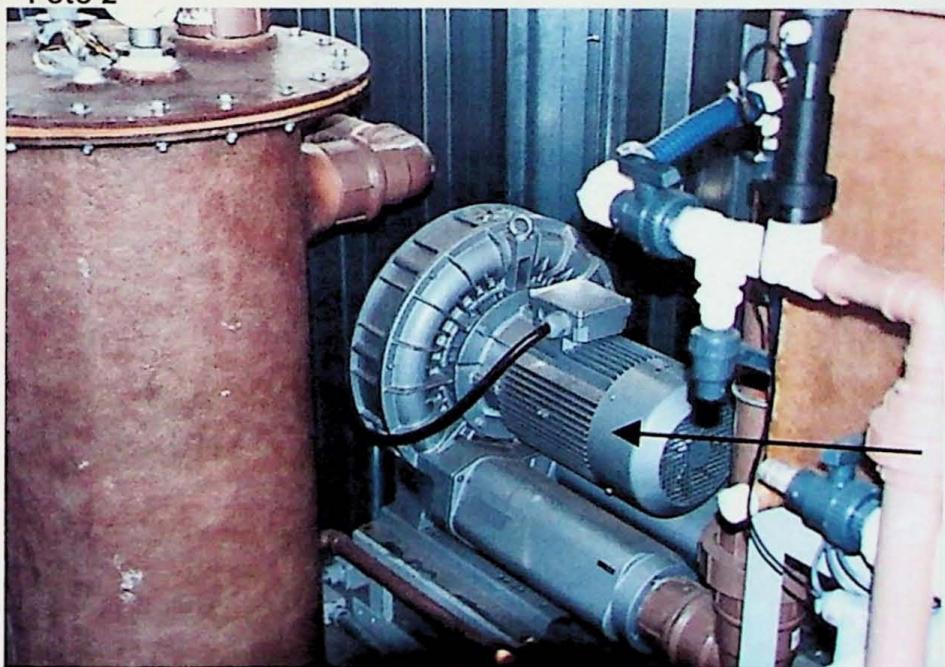
**13-ANEXO**  
Levantamento Fotográfico

Foto 1



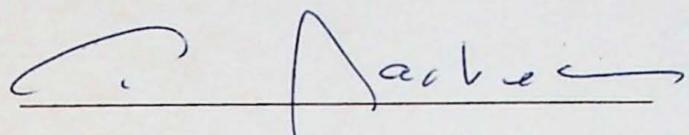
Caixa de Visita do Poço de Extração

Foto 2

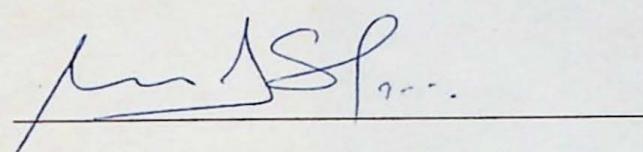


Bomba de Vácuo

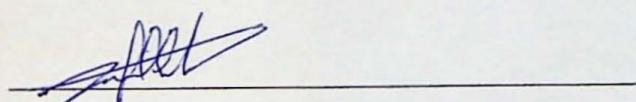
De acordo:



Orientador: Alberto Pacheco



Co-orientador : Martim Afonso de Souza



Aluno : Rafael Caetano

