

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
MBA EM GESTÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS, DESENVOLVIMENTO
URBANO E REVITALIZAÇÃO DE BROWNFIELDS

THAYSE TESSARO DA SILVA

TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO UTILIZADAS NO TRATAMENTO DA
CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR
VAZAMENTOS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

SÃO PAULO - SP

2020

THAYSE TESSARO DA SILVA

**TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO UTILIZADAS NO TRATAMENTO DA
CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR
VAZAMENTOS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS**

**Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de
Brownfields.**

Orientador: Marcelo Martins Seckler

SÃO PAULO - SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Silva, Thayse Tessaro da
TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO UTILIZADAS NO TRATAMENTO DA
CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR VAZAMENTOS EM
POSTOS DE COMBUSTÍVEIS / T. T. Silva -- São Paulo, 2020.
83 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Química.

1.Hidrocarbonetos 2.Postos de combustíveis 3.Remediação do Solo
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química II.t.

RESUMO

SILVA, Thayse Tessaro da. Técnicas de remediação utilizadas no tratamento da contaminação de solo e água subterrânea por vazamentos em postos de combustíveis. 2020. 84 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Os postos de revenda de combustíveis são empreendimentos potencialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais, podendo causar contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, do solo e do ar. No Brasil e no mundo são detectados frequentemente vazamentos de sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis em postos de revenda, que podem ocorrer devido a derramamentos acidentais, por evaporação e na grande maioria, pela corrosão dos tanques subterrâneos. Para minimizar tais efeitos e atender as demandas ambientais, diversas técnicas de remediação podem ser empregadas. No Brasil, a contaminação por hidrocarbonetos da água subterrânea e do solo, principalmente óleo diesel e gasolina, tem sido alvo de diversas pesquisas, devido à complexidade dos fenômenos de interação que ocorrem no solo. Um dos fatos se deve a gasolina brasileira possuir na sua formulação 20% em média de etanol anidro para aumentar sua octagem e reduzir a emissão de monóxido de carbono na atmosfera. Contudo, essa adição também aumenta sua solubilidade, já que o etanol é solúvel tanto em água como na gasolina, tornando esse combustível mais móvel no meio e dificultando o tratamento. Outros fatores de importante observação são as diferenças existentes quanto à condutividade hidráulica e a ocorrência de anisotropia, que irão influenciar na direção e velocidade da migração da pluma de contaminação nos diversos tipos de solo. São estas diferenças que, somadas a dispersão e a difusão, condicionam o comportamento dos contaminantes no solo. Neste sentido, este trabalho visa apresentar as técnicas de remediação mais utilizadas para conter a contaminação por hidrocarbonetos em água subterrânea e solo em postos de combustíveis. Além disso, para complementação é apresentado um exemplo prático de remediação em um posto de combustível utilizando a técnica de oxidação química. Como resultado, o método mostrou-se efetivo na redução dos contaminantes, embora ainda necessite de monitoramentos para o encerramento da remediação. Além disso, o plano de intervenção deveria caracterizar mais parâmetros da área para uma melhor precisão da eficácia do tratamento.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos, Postos de combustíveis, Remediação do solo.

ABSTRACT

SILVA, Thayse Tessaro da. Remediation techniques used in the treatment of soil and groundwater contamination from leaks at gas stations. 2020. 84 p. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Fuel sales stations are potentially polluting undertakings and generators of environmental accidents, which can cause contamination of underground and surface water bodies, soil and air. In Brazil and in rest of the world, leaks from underground fuel storage systems are frequently detected at sales stations, which can occur due to accidental spills, by evaporation and, in most cases, by corrosion of underground tanks. To minimize such effects and comply with environmental demands, several remediation techniques can be used. In Brazil, the contamination of groundwater and soil by hydrocarbons, mainly diesel oil and gasoline, has been the subject of several researches, because of the complexity of the interaction phenomena that occur in the soil. One of the facts is that Brazilian gasoline has 20% anhydrous ethanol in its formulation to increase its octage and reduce the emission of carbon monoxide into the atmosphere. However, this addition also increases its solubility, as ethanol is soluble in both water and gasoline, making this fuel more mobile in the medium and making treatment more difficult. Other factors of important observation are the existing differences in hydraulic conductivity and the occurrence of anisotropy, which will influence the direction and migration speed of contamination plume in different types of soil. These differences that, added to dispersion and diffusion, condition the behavior of contaminants in the soil. Thus, this work aims to present the most used remediation techniques to contain hydrocarbon contamination in groundwater and soil in gas stations. In addition, for complementation, a practical example of remediation at a gas station using the chemical oxidation technique is presented. As a result, the method proved to be effective in reducing contaminants, although it still requires monitoring for the closure of remediation. Besides, the intervention plan should feature more area parameters for better accuracy of treatment effectiveness.

Keywords: Hydrocarbons, Gas stations, Soil Remediation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo Geral	8
2.2 Objetivos Específicos	8
3. CONCEITOS E DEFINIÇÕES.....	9
3.1. Contaminação por postos de combustíveis	9
3.2. Contaminantes oriundos do vazamento nos sistemas de armazenamento subterrâneos de combustíveis (SASC)	10
3.2.1 Composição dos contaminantes	10
3.2.2 Fases de distribuição dos contaminantes.....	16
3.2.3 Transporte dos contaminantes em subsuperfície	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
5. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS	22
6. TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMEDIAÇÃO DE ÁREA CONTAMINADAS COM HIDROCARBONETOS	25
6.1. Remoção e Redisposição de Solos.....	27
6.2. Bombeamento e Tratamento (Pump and Treat).....	28
6.3. Remoção de Gases (Air Strippers)	31
6.4. Extração de vapores do solo – <i>Soil Vapor Extraction</i> (SVE)	33
6.5. Injeção de Ar (Air Sparging)	36
6.6. Extração Multi-fásica (MPE).....	39
6.7. Biorremediação	41
6.8. Atenuação Natural Monitorada (AMN)	45
6.9. Tecnologias Térmicas	47
6.10. Oxidação Química.....	49
7. EXEMPLO DE CASO REMEDIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO EM POSTO DE GASOLINA UTILIZANDO A TÉCNICA DE OXIDAÇÃO QUÍMICA	53
7.1 Investigação e análise de risco	53
7.2 Descrição e Operação do Sistema de Remediação	64
7.3 Resultados da Remediação Ambiental.....	66
7.4 Comentários	74
8. CONCLUSÃO	76
9. REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente devido a frequência com que episódios tem sido registrados e a gravidade com que o meio ambiente é afetado. Mesmo que os grandes vazamentos acidentais de petróleo sejam preocupantes e ocupem grande espaço na mídia, a principal fonte já estudada de contaminação por estas espécies acontece nos pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição, favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de estocagem (WATTS, 2000).

A contaminação de aquíferos por vazamentos de derivados de petróleo provenientes de tanques de armazenamento é uma preocupação mundial e tem sido também muito discutida no Brasil, devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos.

Na década de 70 houve um aumento considerável no número de postos varejistas de combustíveis implantados no país, sendo que atualmente, segundo levantamentos da Agência Nacional de Petróleo (ANP), no Brasil, existem cerca de 40.970 mil postos (ANP, 2020). Uma situação preocupante é a de que muitos desses postos possuem tanques com mais de 25 anos de uso (tempo de vida útil estimado) e por estes serem tanques metálicos, tem uma maior probabilidade de sofrerem rachaduras e corrosão, possibilitando a ocorrência de vazamentos (CARDOSO, 2018).

A Resolução nº 273/00 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) considera que “toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis se configuram como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais” (BRASIL, 2000).

A maioria dos estados brasileiros sofre com a falta de uma estrutura legal ambiental eficiente para a regulamentação de projetos que envolvem a remediação de solos e áreas contaminadas, pois não existe uma política nacional que regulamente os níveis necessários para uma remediação de área contaminada com hidrocarbonetos de petróleo ou compostos orgânicos voláteis, desencadeando consequências indesejáveis sobre estes projetos (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

O maior problema da contaminação com derivados de petróleo está relacionado a dois grupos predominantes de compostos orgânicos, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Esses hidrocarbonetos possuem alta mobilidade em água e facilidade de volatilização, apresentando risco de contaminação por inalação (GALPÃO, 2018).

Conforme Alegretti et al (2004) os hidrocarbonetos monoaromáticos são substâncias tóxicas para a saúde humana, e podem afetar o sistema nervoso central. Já a contaminação do solo por combustíveis tem efeitos nocivos, com a alteração das propriedades das áreas, prejudicando o desenvolvimento da flora e fauna e possibilitando a ocorrência de fogo e explosões. "Na contaminação do aquífero por compostos orgânicos advindos dos combustíveis líquidos vazados, ocorre a migração destes através do solo e o seu acúmulo em reservatórios no subsolo, de onde lentamente penetram o nível d'água no decorrer de um longo período" (SPIRO; STIGLIANI, 2009).

A remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos depende de uma série de fatores específicos, como a extensão da contaminação, as características específicas dos meios atingidos e do próprio sistema de remediação implantado (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

Segundo Ferreira (2000), para que a tecnologia a ser escolhida apresente a eficácia esperada, faz-se necessária a compreensão das características químicas do contaminante e os mecanismos de transferência de massa que influenciam o sistema.

A gasolina utilizada no Brasil possui uma característica que a diferencia da maioria dos países: a adição do etanol. Este fato torna inválida a maioria dos modelos já desenvolvidos no exterior em contaminações por hidrocarbonetos (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

Desse modo, este cenário ambiental e social propõe acentuado risco à saúde humana caso as atividades envolvendo substâncias químicas tóxicas estejam sendo exercidas de forma irresponsável por parte dos empreendimentos que estocam e comercializam combustíveis. Por isso, a regulamentação das atividades dos postos de combustíveis se tornou uma das principais preocupações das legislações ambientais.

Tendo em vista a problemática acima exposta, este trabalho visa o levantamento bibliográfico das técnicas de remediação em águas subterrâneas, bem como solos, contaminados em postos de combustíveis. Para uma análise prática foi utilizado um exemplo de remediação realizada em um posto de combustível, no município de Palhoça, que faz parte da Grande Florianópolis, Santa Catarina.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O estudo visa apresentar as técnicas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, provenientes de vazamentos em postos de combustíveis.

2.2 Objetivos Específicos

- Descrever o processo de contaminação de solos e água subterrâneas por hidrocarbonetos;
- Apresentar as vantagens e desvantagens das técnicas de remediação mais usadas no tratamento de contaminação por hidrocarbonetos;
- Apresentar e analisar um exemplo de caso de contaminação de área oriunda da atividade de postos de combustíveis remediada por meio da técnica de oxidação química.

3. CONCEITOS E DEFINIÇÕES

3.1. Contaminação por postos de combustíveis

As crescentes contaminações por derivados de petróleo oriundos do vazamento de sistemas de armazenamento subterrâneos de combustíveis (SASC) são uma grande preocupação atual devido aos riscos associados a estes eventos, que podem afetar drasticamente a qualidade do solo e água subterrânea, ameaçando a segurança e saúde da população e meio ambiente (MINDRISZ, 2006).

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), estima a existência de 130 mil locais contaminados por vazamento de combustíveis em tanques de armazenamento (SUGIMOTO, 2004) no país. Um outro levantamento realizado em dezembro de 2019 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) identificou 4.475 postos de combustíveis com contaminação, representando 71% de todas as áreas contaminadas do Estado (CETESB, 2020).

Segundo levantamento da Agência Nacional de Petróleo (ANP) existem cerca de 40.970 mil postos de combustíveis no país, mas ainda não existem estatísticas sobre contaminações por BTEX (ANP, 2020).

A causa mais frequente de contaminação de solo e água é provocada por vazamentos em tanques subterrâneos e tubulações dos postos de abastecimento, sendo que em alguns casos por extravasamento junto às bombas e bocais de enchimento. Sendo que normalmente a percepção dos vazamentos ocorre somente após o afloramento do produto em galerias de esgoto ou redes de drenagens de águas pluviais. Outros pontos de percepção de vazamento são os subsolos dos edifícios, túneis, escavações e poços de abastecimento de água (CETESB, 2006).

Um dado que se deve levar em consideração é que na década de 70 houve um aumento significativo no número de postos de gasolina no país, e como a vida útil dos tanques de armazenamento é de aproximadamente 25 anos, supõe-se que os mesmos já estejam em fase de substituição. O envelhecimento e deterioração destes sistemas podem aumentar ainda mais o número de casos de vazamentos e, conseqüentemente, de áreas contaminadas (SOARES, 2008; FERREIRA, 2000).

“Outros fatores como a falta de manutenção de equipamentos e tubulações, ou falhas operacionais devido ao despreparo de profissionais que atuam nos estabelecimentos, também contribuem de forma significativa para os casos de vazamentos” (CETESB, 2005).

Em muitos casos, a contaminação pode ocorrer lentamente, devido a vazamentos

constantes ou intermitentes de pequenas quantidades de combustível, que são de difícil identificação, passando despercebidos durante muito tempo.

Apesar do alto número de casos, nem todos os acidentes são registrados e informados à CETESB, pois na maioria das vezes os proprietários dos estabelecimentos ou as distribuidoras tomam ações corretivas, sem a devida comunicação (CETESB, 2005).

Atualmente, há um grande número de tecnologias disponíveis para descontaminação do solo e água subterrânea, sendo que a escolha da técnica mais adequada envolve o conhecimento de características físico-químicas do contaminante, volume do vazamento, tempo decorrido após ocorrência do vazamento, caracterização geológica e hidrogeológica, análise do meio físico superficial e subterrâneo do local, e extensão da pluma de contaminação (MARIANO, 2006).

3.2. Contaminantes oriundos do vazamento nos sistemas de armazenamento subterrâneos de combustíveis (SASC)

3.2.1 Composição dos contaminantes

Dentre os principais componentes dos combustíveis à base de petróleo estão os hidrocarbonetos, que representam 98% da composição total de um produto petrolífero (CLARK; BROWN, 1970 apud ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Segundo Feltre (2004), os hidrocarbonetos naturais são compostos químicos constituídos por átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H), aos quais se podem juntar átomos de oxigênio (O), nitrogênio (N) ou enxofre (S) dando origem a diferentes compostos de outros grupos funcionais.

Quanto à forma das cadeias carbônicas, os hidrocarbonetos podem ser divididos em:

- Hidrocarbonetos alifáticos, em que a cadeia carbônica é acíclica, ou aberta, sendo subdividido em alcanos, alcenos, alcinos, alcadienos.
- Hidrocarbonetos cíclicos, que pelo menos uma cadeia carbônica fechada subdivididos em cicloalcanos ou ciclanos, cicloalcenos ou ciclenos, aromáticos que possuem pelo menos um anel aromático – anel benzênico – além de suas outras ligações.

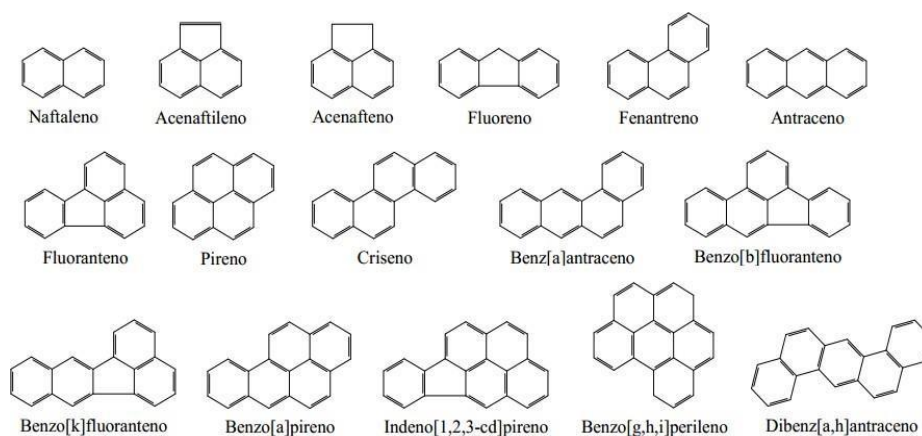
Os hidrocarbonetos são classificados como um grupo de compostos orgânicos xenobióticos (compostos químicos estranhos a um sistema biológico), com baixa solubilidade em água. Esses compostos, ao alcançarem a coluna d'água, através de processos de percolação e/ou lixiviação dos solos, são incorporados ao material particulado e, posteriormente, se

acumulam nos sedimentos. São características comuns a todos esses compostos a baixa reatividade no ambiente e a alta hidrofobicidade, o que lhes confere altos tempos de residência nos sedimentos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xilenos, são compostos arranjados em um anel aromático condensado, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio. São compostos altamente nocivos à saúde, principalmente como depressores do sistema nervoso central. “A exposição contínua ao benzeno pode causar câncer, leucopenia, vertigens, tremores entre outros distúrbios” (FERREIRA e PENNER, 2000). Além disso, as moléculas são também voláteis, mais propensas a entrarem em contato com o ser humano (SPIRO; STIGLIANI, 2009). “Em uma contaminação por combustíveis líquidos derivados de petróleo, os compostos que causam maior preocupação são os hidrocarbonetos aromáticos (BTEX e HPA) devido a sua alta toxicidade e mobilidade na subsuperfície” (CORSEUIL et al., 2004).

De acordo com Netto et al. (2000) os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) representam uma família de compostos orgânicos semivoláteis arranjados por dois ou mais anéis aromáticos condensados, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio. Atualmente mais de 100 HPAs são reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Dentre eles apenas 16, representados na Figura 1, são considerados prioritários no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos persistentes (POP), pela Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA). Segundo a European Comissão (2002), vários componentes deste grupo são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA, podem tornar-se potenciais carcinogênicos e mutagênicos.

Figura 1: Estrutura e nomenclatura dos 16 HPAs prioritários



Fonte: VALENTIN, 2008.

Bonilla et al. (2009) afirma que por apresentarem baixa solubilidade aquosa e alta hidrofobicidade, os HPAs geralmente se encontram adsorvidos nas partículas sólidas do solo e/ou sedimento.

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo e composta por uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis. De acordo com Ferreira (2003) a composição final vai depender da origem do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação, bem como dos compostos diversos que a ela são adicionados com a finalidade de melhorar o desempenho do motor, reduzir o desgaste mecânico e controlar a poluição do ar.

No Brasil, o Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool - CIMA (2011) definiu o percentual obrigatório de etanol (álcool etílico anidro) na gasolina automotiva em 20% (v/v). A adição melhora a octanagem da gasolina A (isenta de componentes oxigenados) e diminuição da emissão de gases poluentes (ANJOS, 2012). A composição básica da gasolina brasileira compreende 31 diferentes compostos, incluindo aqueles da adição de álcool (Tabela 1). Os percentuais referidos na tabela podem sofrer variações decorrentes de condições de políticas regionais e sazonais (TEIXEIRA E.; LISBOA N.; NEMEGOTTO E., 2003).

Tabela 1: Composição básica da gasolina brasileira

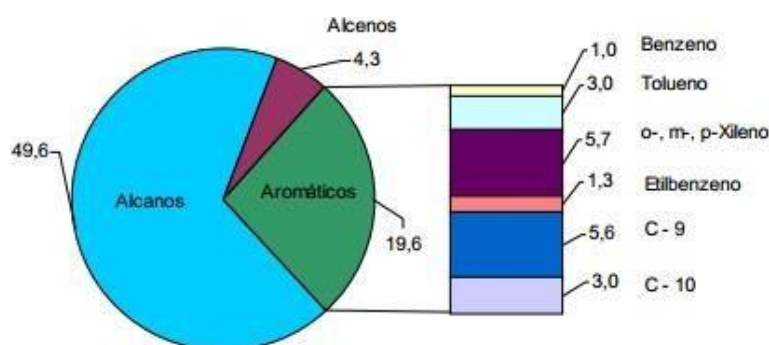
Compostos	Fórmula	Proporção (%)
Isobutano	C_4H_{10}	0,2
n-Butano	C_4H_{10}	0,7
Etanol	C_2H_6O	23,0
Isopentano	C_5H_{12}	5,1
n-pentano	C_5H_{12}	4,0
Metilbuteno	C_5H_{10}	2,1
Dimetilbutano	C_6H_{14}	0,2
2-Metilpentano + Metilciclobutano	$C_6H_{14} + C_5H_{10}$	2,8
3-Metilpentano	C_6H_{14}	1,3
n-Hexano + 1-Hexeno	C_6H_{14}	2,8
Metilciclopentano	C_6H_{12}	1,9
3-Metil-1,3Pentadieno	C_6H_{10}	0,6
Benzeno	C_6H_6	0,8
,Ciclohexano	C_6H_{12}	1,0
2-Metilhexano	C_7H_{16}	1,2
2,3-Dimetilpentano	C_7H_{16}	0,4
3-Metilhexano	C_7H_{16}	1,2
n-Heptano	C_7H_{16}	2,4
Metilciclohexano + 1,1,3-Trimetilciclopentano	$C_7H_{14} + C_8H_{16}$	1,9

Etilciclopentano	C_7H_{14}	0,3
1,2,4-Trimetilciclopentano	C_8H_{16}	0,2
Tolueno	C_7H_8	2,5
2-Metilheptano	C_8H_{18}	1,0
3-Metilheptano	C_8H_{18}	0,6
n-Octano + Dimetilciclohexano	$C_8H_{18} + C_8H_{16}$	1,8
Etilbenzeno	C_8H_{10}	0,8
(m+p)-Xileno	C_8H_{10}	3,4
3-Metiloctano	C_9H_{20}	0,5
0-Xileno	C_8H_{10}	1,2
Hidrocarboneto alifático	C_9H_{20}	1,1
Hidrocarboneto aromático	C_9H_{12}	3,3

Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas apud (CETESB, 2000).

Na Figura 2 é possível observar a composição da gasolina utilizada no Brasil, segundo PENNER (2000), o qual cita um percentual de aromáticos igual a 19,6%.

Figura 2: Composição da gasolina brasileira



Fonte: PETROBRAS (1997) apud PENNER (2000)

Segundo definição da Petrobrás (2011) o óleo diesel é uma mistura complexa composta de aproximadamente 40% de n- alcanos, 40% de iso e cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e pequena porcentagem de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. É um produto inflamável, tóxico, volátil e ligeiramente mais denso do que o querosene, constituído predominantemente por hidrocarbonetos com cadeias de 10 a 19 átomos de carbono, sendo que a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação.

O óleo diesel estudado por Kaipper (2003) foi caracterizado pelo CENPES (PETROBRAS) para concentração de compostos poliaromáticos no diesel, podendo ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração e fração molar para alguns HPAs de um óleo diesel comercial pela CENPES/PETROBRAS

HPA	CONC. (µg/g)	FRAÇÃO MOLAR
Naftaleno	622,4	9,71x10 ⁻⁴
2- Metil naftaleno	2.341	3,29x10 ⁻³
1- Metil naftaleno	1.497	2,11x10 ⁻³
C2 Naftalenos	3.534	4,53x10 ⁻³
C3 Naftalenos	3.677	4,53x10 ⁻³
C4 Naftalenos	1.431	1,55x10 ⁻³
SOMA Naftalenos	13.103	1,70x10 ⁻²
Acenafteno	14,80	1,92x10 ⁻⁵
Acenaftileno	5,400	7,10x10 ⁻⁶
Fluoreno	76,40	9,19x10 ⁻⁵
C1 Fluorenos	129,0	1,43x10 ⁻⁴
C2 Fluorenos	193,1	1,99x10 ⁻⁴
C3 Fluorenos	212,1	2,04x10 ⁻⁴
Fenantreno	265,5	2,98x10 ⁻⁴
C1 Fenantrenos	758,2	7,89x10 ⁻⁴
C2 Fenantrenos	691,0	6,70x10 ⁻⁴
C3 Fenantrenos	603,4	5,48x10 ⁻⁴
C4 Fenantrenos	182,6	1,56x10 ⁻⁴
Antraceno	6,900	7,74x10 ⁻⁶
Fluoranteno	10,70	1,06x10 ⁻⁵
Pireno	18,20	1,80x10 ⁻⁵
C1 Pirenos	58,30	5,40x10 ⁻⁵
C2 Pirenos	129,2	1,12x10 ⁻⁴
Benzo(a)antraceno	3,500	3,06x10 ⁻⁶
Criseno	16,30	1,43x10 ⁻⁵
C1 Crisenos	63,60	5,30x10 ⁻⁵
C2 Crisenos	75,50	5,89x10 ⁻⁵
Benzo(b)fluoranteno	1,500	1,19x10 ⁻⁶
Benzo(k)fluoranteno	nd	—
Benzo(a)pireno	1,700	1,35x10 ⁻⁶
Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	—
Dibenzo(a,h)antraceno	nd	—
Benzo(ghi)perileno	0,20	1,45x10 ⁻⁷
Total de HPAs	16.620	2,04x10⁻²

Fonte: KAIPPER, 2003

Os álcoois são compostos orgânicos que apresentam uma ou mais hidroxilas (OH) ligadas diretamente ao carbono saturado (MARQUES et al., 2005). Para esse estudo nos interessam dois tipos de etanol (C₂H₅OH): álcool etílico hidratado e álcool etílico anidro, o primeiro usado nos motores de veículos a álcool e para fins industriais e o segundo adicionado a gasolina.

“Em função de suas características físico-químicas, principalmente por ser um composto hidrofílico, o etanol pode interferir na solubilidade dos compostos orgânicos em sistemas superficiais através do efeito da cossolvência” (CORSEUIL E FERNANDES, 1999). Além disso, Corseuil et al. (2004), Costa e Corseuil (2009), mostraram que a presença de etanol em águas subterrâneas acarreta em um efeito negativo na biodegradação.

Dessa forma, o vazamento de etanol, assim como o de gasolina contendo álcool, terá mais desafios para o tratamento da contaminação.

As características dos hidrocarbonetos pertinentes ao óleo diesel e gasolina, bem como as suas relações no meio ambiente e saúde humana, foram relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características dos hidrocarbonetos do petróleo

CARACTERÍSTICA	BTEX	HPA
Combustível	Gasolina	Óleo Diesel
Nº de Átomos de Carbono¹	4 a 12	12 a 20
Densidade²	Baixa	Alta
Potencial de Infiltração	Alto	Baixo
Mobilidade	Alta	Baixa
Volatilidade	Alta	Baixa
Riscos para a Saúde	Depressores do sistema nervoso central Benzeno: Leucemia Aguda Tolueno e Xilenos: Distúrbios da fala, visão, audição e músculos.	Potencial Carcinogênico

Fonte: SOUZA, 2016 (adaptado)

¹Influência direta na densidade; ²Influência direta no Potencial de Infiltração e Mobilidade.

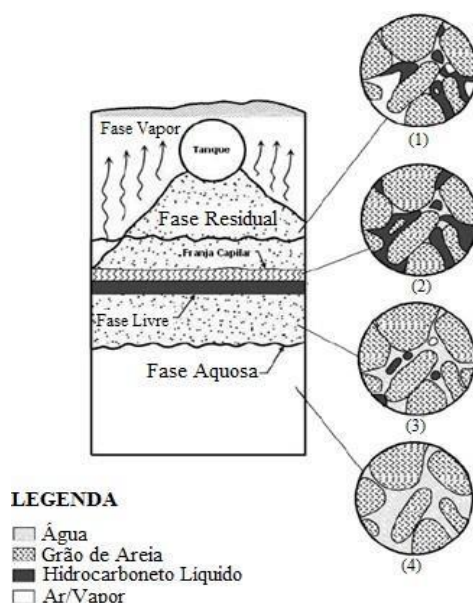
O monitoramento ambiental de um local no qual houve vazamento de diesel espera obter maiores índices de HPAs em camadas mais profundas do solo, devido à sua alta densidade,

porém cabe ressaltar que o óleo diesel possui menor poder de infiltração em comparação com a gasolina, cuja contaminação é caracterizada por maiores índices BTEX nas zonas mais próximas da superfície topográfica, com maior facilidade de expansão devido a sua maior mobilidade.

3.2.2 Fases de distribuição dos contaminantes

Após um vazamento de combustível no solo, os hidrocarbonetos derivados de petróleo se distribuem em três fases: gasosa, líquida e sólida. A fração de baixo ponto de ebulição vaporiza-se, preenchendo os espaços dos poros no solo (fase vapor). A fração que se mantém no estado líquido pode preencher espaços dos poros, como também, eventualmente se dissolver na água subterrânea, chamada fase dissolvida, ou ainda, flutuar na superfície da água subterrânea (fase livre) e subsequentemente migrar a relativas distâncias, dependendo da matriz do solo. Por fim, os hidrocarbonetos podem também ser sorvidos pelas partículas de solo (fase retida) (SAARI, 2009). A Figura 3 ilustra a distribuição de fases dos hidrocarbonetos no solo.

Figura 3: Distribuição das fases de hidrocarbonetos de petróleo em caso de vazamento de tanques subterrâneos. (1) Fase residual (2) Fase livre (3) Fase residual (4) Fase dissolvida



Fonte: USEPA, 1996 apud SANCHES, 2003

Três propriedades definem a migração dos hidrocarbonetos aromáticos na subsuperfície: a capacidade de retenção do solo, a viscosidade do fluido e o volume vazado do combustível. De modo geral, quando ocorre um vazamento, os contaminantes tendem a descer pela influência

Sendo assim, de forma resumida as fases dos contaminantes em subsuperfície se dividem em:

A volatilização em sistemas aquíferos acontece na região do solo chamada zona vadosa ou de aeração e é comandada pelos gradientes de concentração entre a fase líquida e a fase vapor e o intercâmbio entre as fases ocorrerá na zona vadosa e em outra região chamada franja capilar (camada porosa do solo preenchida por água subterrânea, ascendente a partir do lençol freático) (Figura 4). Com o passar do tempo, situações de equilíbrio podem se estabelecer entre as concentrações no ar e nos espaços dos poros na zona vadosa para um determinado contaminante. Quanto maior a pressão de vapor e a temperatura maior a tendência deste componente para mover-se da fase líquida para a fase vapor (GALVÃO, 2018).

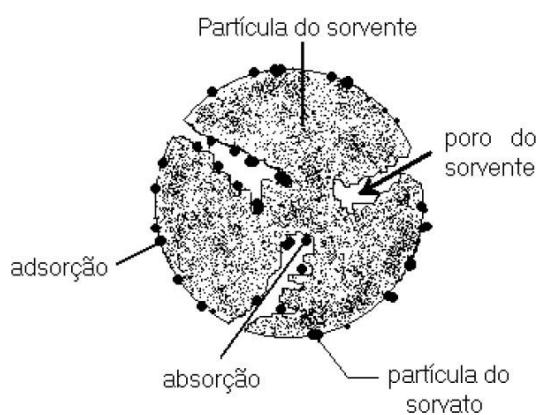
Este diagrama ilustra a estrutura vertical do solo e dos aquíferos. A superfície superior é rotulada como 'Superfície do solo'. Abaixo dela, a 'Zona de água do solo' contém a 'Água do solo' (água livre) e a 'Água pelicular e gravitacional' (água retida por forças capilares). A 'Zona intermediária' e a 'Franja capilar' representam transições entre as zonas de aeração e saturação. A 'Zona de saturação' contém a 'Água subterrânea' e a 'Água capilar'. A base da zona de saturação é delimitada por uma linha horizontal rotulada como 'Impermeável'. À direita, um 'Poço' é mostrado perfurando a zona de saturação, com o 'Nível de ascensão capilar' indicado por uma linha tracejada curva. A 'Superfície freática' é a interface entre a água capilar e a água subterrânea. Um 'Rio' é mostrado na superfície, com sua elevação relacionada ao nível da água subterrânea.

17

➤ Fase Líquida Residual ou Fase Retida (FR): São resíduos líquidos adsorvidos ou retidos no solo. Constitui um rastro de dispersão entre a fonte do vazamento e o nível freático sendo mais efetiva com produtos mais viscosos como óleo cru. São caracterizadas por finas películas de hidrocarbonetos que ficam aderidas às superfícies de grãos do solo ou em descontinuidades existentes no substrato geológico. Devido às variações freáticas específicas da área, a fase adsorvida ocupa uma parte da franja capilar, situada logo acima da zona de fase livre, podendo ser maior ou menor dependendo da viscosidade do produto, das condições geológicas e das oscilações do lençol freático.

A distribuição dos contaminantes orgânicos no solo, sua disponibilidade e sua capacidade de biodegradação vão depender de fatores como a quantidade de matéria orgânica, a composição mineralógica e as frações granulométricas do solo. Outro fator como a capacidade de sorção (adsorção + absorção) do solo irá determinar a disponibilidade dos contaminantes. Na adsorção, a substância adere à superfície da matriz sólida geralmente por atração elétrica entre íons (geralmente cátions) e cargas elétricas desta superfície, e na absorção ou sorção hidrofóbica, a substância se difunde dentro do próprio sólido da matriz porosa através da difusão (SILVA, 2005). O processo de sorção pode ser visto na Figura 5.

Figura 5: Processos de adsorção e absorção



Fonte: MONTANHER, 2009

➤ Fase Líquida Livre ou Fase Livre (FL): É o combustível sobrenadante ou flutuante na água, sua formação depende da quantidade de produto inserido no meio e da dinâmica do aquífero freático. De acordo com Sauck (2000) é composta por hidrocarbonetos que preenchem cerca de 50% dos vazios do solo, enquanto a outra metade dos vazios é ocupada por água e ar. A passagem de contaminantes da fase livre para as demais fases ocorre através de uma interface de transição de espessura variável, dependente de fatores como viscosidade do produto, disponibilidade de oxigênio, magnitude e frequência das oscilações freáticas,

porosidade do solo e, ainda, o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes.

➤ Fase Dissolvida (FD): É formada quando a fase líquida livre em contato com o nível d'água subterrâneo na franja capilar dissolve os componentes solúveis presentes na LNAPL (do inglês *Light Non-Aqueous Phase Liquid* é a fase líquida não aquosa mais leve que a água), formando a chamada pluma de fase dissolvida que se distribui por difusão (durante o seu movimento) e por advecção (através do fluxo de água subterrânea). Esses processos são responsáveis pelo transporte de contaminantes através de áreas bastante extensas (MARIANO, 2006).

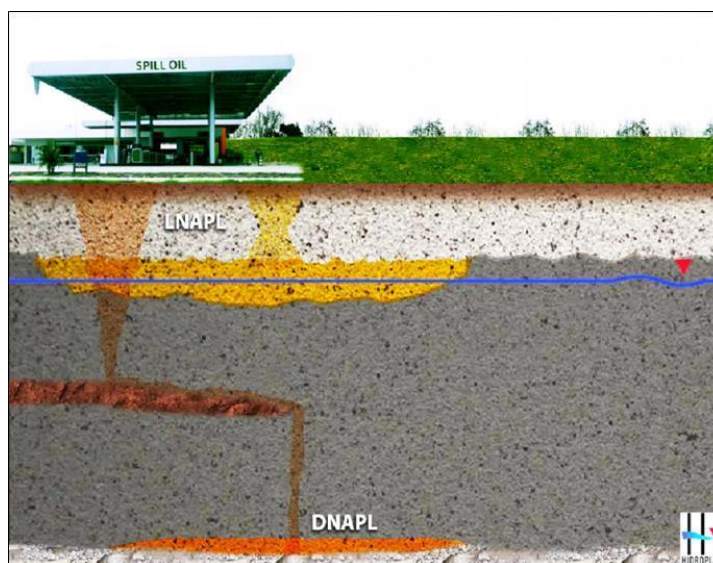
3.2.3 Transporte dos contaminantes em subsuperfície

Quando em contato com o meio físico, a trajetória de transporte de contaminantes orgânicos pode ser modelada segundo dois estágios. O primeiro, compreende todos aqueles processos que ocorrem inteiramente acima do nível freático, ou seja, na zona vadosa. O segundo, considera os processos de transporte dentro do aquífero freático em pequenas profundidades e pode ser caracterizado através de poços de monitoramento.

A fase líquida imiscível na água subterrânea é chamada de fase líquida não-aquosa, NAPL - *Non-Aqueous Phase Liquid* (NANNI, 2003).

A NAPL é em geral dividida em duas classes, uma mais leve que a água (LNAPL - *Light Non-Aqueous Phase Liquids*) e, outra, com densidade maior que a da água (DNAPL - *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*). Hidrocarbonetos de petróleo presentes em combustíveis como gasolina, querosene e diesel são LNAPL (CODUTO, 1998). A classificação mencionada pode ser vista na Figura 6.

Figura 6: Sistemática dos LNAPL'S e DNAPL'S no meio físico



Fonte: HIDROPLAN, 2017.

Os LNAPL's são contaminantes provenientes da gasolina e diesel comuns em zonas agrárias, industriais e urbanas. Por serem menos densos do que a água difundem-se ao longo da superfície do nível freático formando uma capa. Contaminantes incluídos nesta classificação formam a fase livre, objeto desta pesquisa.

Conforme Newell (USEPA, 1995) o movimento dos LNAPL's em sub-superfície é controlado por severos processos que são descritos de maneira simplificada no cenário. Se um pequeno volume é liberado para a sub-superfície, vai se mover pela zona insaturada onde a fração de hidrocarbonetos será retida por forças de capilaridade nos poros do solo e o transporte vai ocorrendo até que o movimento de LNAPL cesse. Já se uma maior quantidade de LNAPL for liberada, este migrará até que encontre uma barreira física (ex. estrato de baixa permeabilidade, como a argila) ou será afetado pelas forças de capilaridade próximas a franja capilar. Uma vez que essa é alcançada, o LNAPL pode mover-se lateralmente de maneira contínua, a fase-livre ficará assentada na camada superior da zona saturada devidos as forças de capilaridade e gravidade.

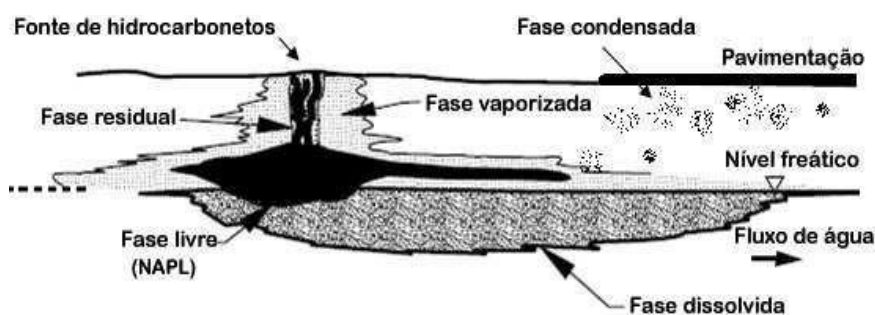
O autor ainda afirma que embora a principal migração ocorra na direção do gradiente hidráulico, alguma migração pode ocorrer inicialmente em outras direções. A abundante massa de LNAPL em fase contínua pode sofrer a depressão da franja capilar e do lençol subterrâneo. Uma vez que a fonte é removida, o acúmulo de LNAPL migra lateralmente e a pressão hidrostática é removida. A infiltração da precipitação e a passagem de água subterrânea em contato com a fase residual ou móvel de LNAPL vai dissolver compostos solúveis e formar uma pluma do contaminante em fase aquosa, comumente chamada de pluma de fase dissolvida.

Além disso, a volatilização de compostos provenientes destas fases pode resultar na formação de uma fase gasosa que pode propagar a contaminação (pluma de vapor).

Oscilações no nível freático alteram o cenário de situação das diferentes fases. Em caso de rebaixamento do nível freático, uma franja de LNAPL fica aderida aos solos como fase residual. Numa situação de recomposição do nível freático ou até mesmo na elevação deste acima da profundidade habitual, uma franja residual de LNAPL se origina abaixo do nível freático (RAIMUNDO, 2013).

Nas ocasiões de rebaixamento do lençol freático, a fase residual de contaminantes passa a ser mais facilmente degradada, pois passa a contar com maior disponibilidade de oxigênio no ambiente. O inverso ocorre em ocasiões de elevação do nível freático. Na Figura 7 são mostradas as possíveis fases de contaminação originadas por vazamento de combustíveis derivados de petróleo.

Figura 7: Distribuição das fases de contaminação originadas por vazamento de combustíveis derivados de petróleo



Fonte: Adaptado de TESTA & WINEGARDNER, 2000

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento temático deste trabalho baseou-se na questão da contaminação de áreas por hidrocarbonetos e nas tecnologias utilizadas para promover a descontaminação destas áreas.

Para isso foram apresentadas as principais técnicas de remediação, obtidas através de levantamento bibliográfico por meio da literatura afim, sites de agências ambientais, artigos técnicos, consultas às normas e legislação, além de dados obtidos pelo órgão ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e informações de trabalhos monográficos de relevância para o tema escolhido, confrontando dados e evidências sobre o assunto Remediação de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos.

As técnicas de remediação foram relacionadas e o trabalho foi desenvolvido com o objetivo de reunir informações sobre o tema e a partir destas colaborar com a definição da técnica a ser aplicada visando minimizar os impactos ambientais, causados pela contaminação das áreas.

Além disso, como forma de complementação, foi apresentado um exemplo de caso de contaminação ocorrida em um posto de combustível localizado no município de Palhoça/SC.

Para tanto, realizou-se análise dos estudos ambientais, onde foram avaliados os resultados provenientes da investigação e remediação realizada com o objetivo de restabelecer os padrões exigidos para qualidade do solo e da água subterrânea. Além de aspectos geológicos, hidrogeológicos e técnicos, quanto à evolução das plumas de contaminação e a discussão da remediação aplicada.

As informações referentes ao local estudado, funcionamento, prestação de serviços assim como toda a estrutura e composição do posto que serviu de exemplo foi obtida de estudos investigativos apresentados ao órgão ambiental do município de Palhoça/SC (Fundação Cambirela do Meio Ambiente - FCAM).

As análises do solo e da água, o monitoramento, as investigações e as remediações destes foram realizadas por empresas contratadas pelo proprietário do posto, e os dados retirados de relatórios elaborados pelas mesmas. A título de nomenclatura, a consultoria responsável pela execução dos estudos será chamada como Consultoria A e o posto de combustível exemplificado neste trabalho será denominado Posto 1.

5. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

A remediação é a aplicação de tecnologias que visam à contenção, o isolamento, à redução ou remoção das concentrações de contaminantes para níveis aceitáveis, tais técnicas podem ser aplicadas sozinhas ou concomitantemente (CETESB, 2001).

De acordo com a Lei nº 13577/09 do Estado de São Paulo a remediação de áreas contaminadas é a “adoção de medidas para a eliminação ou redução dos riscos em níveis aceitáveis para o uso declarado”.

Os sistemas de remediação podem apresentar diferentes configurações, conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Tipos de configuração de sistemas de remediação

Remediação	Metodologia
<i>In Situ</i>	Tratamento no Local sem remoção
<i>On Site</i> ou <i>Ex Situ</i>	Remoção e Tratamento no Local
<i>Off Site</i>	Remoção com Tratamento em outra área

Fonte: FREIRE, 2011

As técnicas que envolvem tratamento *in-situ* apresentam baixos custos e não provocam contaminações secundárias, já que não há necessidade de escavação, nem disposição final ou transporte. Entretanto, existem diversas situações onde os processos *ex-situ* são mais indicados, principalmente quando são detectadas dificuldades técnicas, solo muito heterogêneo, com baixa condutividade hidráulica, migração dos contaminantes até regiões inacessíveis, presença de fase livre, entre outros fatores que não permitam o uso de técnicas *in-situ*. A principal vantagem do tratamento *ex-situ* é o menor tempo necessário, além da garantia da uniformidade do tratamento, pois os equipamentos utilizados normalmente permitem a homogeneização eficiente do solo. Contudo, apresentam maiores custos quando comparados às técnicas *in-situ*, que não necessitam de escavação, transporte, ou obras de engenharia mais elaboradas (USEPA, 1996).

Conforme Eugris (2020), as tecnologias de remediação podem ser categorizadas em:

- Tratamentos biológicos: são processos que utilizam microorganismos (bactérias, fungos e leveduras) para a degradação de contaminantes, transformando-os em substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade, como dióxido de carbono e água. São processos de baixo custo, que podem ser aplicados *in situ* ou *ex situ* e sem necessidade de tratamento residual, porém requer tempo e é difícil verificar se os contaminantes foram destruídos por completo.
- Tratamentos físico-químicos: utilizam as propriedades físicas e/ou químicas e/ou elétricas do contaminante e/ou do meio contaminado para destruir, separar ou conter a contaminação. Podem ser classificados como processos nos quais ocorre a remoção dos poluentes para tratamento ou eliminação (*ex situ*), cujo objetivo principal é a extração através dos métodos físicos das substâncias contaminantes do meio natural (solo ou água), para seu posterior tratamento por meio de processos químicos e bioquímicos, a fim de produzir compostos menos tóxicos. Como também se refere a imobilização/estabilização ou confinamento

in situ dos poluentes, cuja característica principal é o isolamento da contaminação do local em vez da sua remoção. Nos processos químicos, a estrutura e o comportamento químico das substâncias são alterados por meio de reações químicas. Tais tratamentos apresentam boa relação custo-benefício e, se comparados aos processos biológicos, são rápidos.

- Processos térmicos: são processos que usam o calor para aumentar a volatilidade, queimar, decompor, destruir ou dissolver os contaminantes. São uma alternativa rápida para o tratamento porém mais caros.

A Agência Ambiental do Reino Unido, Environment Agency UK (2002), categoriza de maneira diferente as opções de remediação:

- Sistemas de Contenção: aqueles que fisicamente impedem o transporte dos contaminantes. Exemplos: fendas, cobertura e barreiras.
- Processos biológicos: a eliminação, atenuação ou transformação dos contaminantes usando processos biológicos. Exemplo: biopilhas.
- Processos químicos: a transformação, destruição ou concentração de contaminantes por meio de reagentes químicos. Exemplo: oxidação química.
- Solidificação/Estabilização: fixação de contaminantes e/ou encapsulamento físico para diminuir a disponibilidade e mobilidade dos contaminantes. Exemplos: solidificação e encapsulamento.
- Processos físicos: separação e/ou concentração de contaminantes fazendo uso das diferentes propriedades físico-químicas dos contaminantes e do solo e/ou água. Exemplos: extração de vapor, lavagem e barreiras permeáveis reativas.
- Processos térmicos: visam destruir ou concentrar contaminantes via aquecimento do solo ou água. Exemplo: incineração.
- Outros: esta categoria inclui técnicas para remoção de solos e/ou águas contaminadas do local contaminado e mecanismos para controle de receptores.

As técnicas de remediação podem ser passivas ou ativas. Na técnica passiva não ocorre a intervenção do homem, sendo que o tratamento ocorre pela própria capacidade de recuperação natural do solo, por exemplo através da atuação de bactérias que degradam os contaminantes em compostos de menor toxicidade. Ao contrário, no processo ativo, ocorre a interferência do homem no processo natural de degradação com a aplicação de técnicas de remediação (FREIRE, 2011).

Em solos de baixa permeabilidade, o sistema mais comum para remediação a ser utilizado é a escavação e a incineração do solo, no caso de contaminação de aquíferos, e quando se esta encontra abaixo de vias e casas, é necessário também o bombeamento e tratamento (PAGLIARI, 2009).

Na contenção tem-se as remediações através do bombeamento e tratamento, realizada por poços verticais e horizontais, além de barreiras verticais e barreiras horizontais. Sendo as contenções executadas através de barreiras verticais através de diafragmas flexíveis, cortinas de injeção, estacas, biobarreiras e barreiras reativas, e por contenções de barreiras horizontais com uso barreiras horizontais de injeção (PAGLIARI, 2009).

6. TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS COM HIDROCARBONETOS.

Nunes e Corseuil (2007) destacam as seguintes tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos: Biorremediação; Escavação, Remoção e Destinação do solo; Bombeamento e Tratamento das água subterrânea (Pump and Treat); Recuperação de Fase Livre; Extração Multifásica (Biosplurping e MPE); Extração de Vapores do Solo; Injeção de Ar (Air Sparging); Atenuação Natural Monitorada; Barreira Hidráulica; Barreiras Reativas Permeáveis (BRP's); Estabilização; Biopilha; Tecnologias Térmicas (Thermal Enhanced); Oxidação Química, entre outras.

Na Tabela 5 apresenta-se um resumo das técnicas de remediação recomendadas pela bibliografia, para solos e águas subterrâneas contaminados por hidrocarbonetos presentes nos lubrificantes, em função do meio a tratar e local de tratamento.

Tabela 5: Tecnologias de remediação para solos e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos presentes em lubrificantes

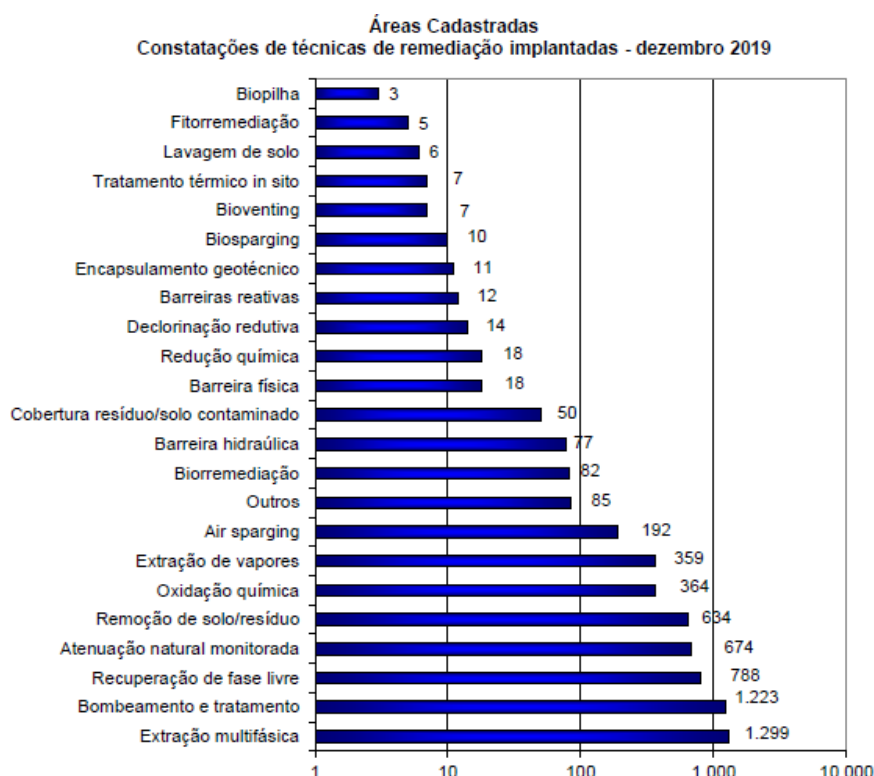
Processos de tratamento	Solos	Água subterrânea	Tecnologias	In situ	Ex situ
Biorremediação	✓		Landfarming		✓
	✓		Bioventilação	✓	
	✓	✓	Atenuação natural	✓	
Físico-Químico	✓	✓	Extracção de vapor	✓	✓
	✓	✓	“Air sparging”	✓	
	✓		“Soil Flushing”	✓	
	✓		Lavagem do solo		✓
		✓	Extracção de Dupla Fase	✓	

Térmico	✓	Dessorção térmica	✓
Solidificação e Estabilização	✓		✓

Fonte: Brunner et al., 2001; Vik e Bardos, 2002; Deuren et al., 2002; Singh e Ward, 2004, Khan et al., 2004; USEPA, 2004; Nathanail e Bardos, 2004; Mindrisz; 2006

No Estado de São Paulo, conforme dados da CETESB, nas áreas que se encontram em remediação e nas áreas, nas quais, a remediação foi finalizada, pode-se observar que as técnicas de remediação mais empregadas no tratamento das águas subterrâneas (zona saturada) foram a extração multifásica, o bombeamento e tratamento e a recuperação de fase livre, enquanto que a remoção de solo/resíduo e a extração de vapores destacam-se como as técnicas mais utilizadas para os solos (zona não saturada). Essas e as demais técnicas de remediação empregadas podem ser visualizadas no gráfico da Figura 8 apresentado a seguir:

Figura 8: Sistemas de remediação implantados no Estado de São Paulo



Fonte: CETESB, dezembro 2020

Sendo assim, considerando os dados obtidos são apresentadas nos itens abaixo as principais técnicas atualmente utilizadas para a remediação de hidrocarbonetos do solo e água

subterrânea, com informações sobre sua descrição, forma de operação, além de vantagens e desvantagens das mesmas.

6.1. Remoção e Redisposição de Solos

É uma das técnicas mais tradicionais dentre aquelas empregadas na remediação de locais contaminados. Consiste na substituição de solo contaminado por solo limpo, que é escavado e disposto em locais *ex situ*, como centro de tratamento e aterros para posterior tratamento como o co-processamento, a disposição final em aterro industrial, a incineração entre outras (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

Apesar de possibilitar a eliminação dos principais focos de contaminação na zona insaturada, deve-se ter cuidado durante a sua execução para não propiciar a intensificação de algumas vias de exposição ao risco (como a inalação de vapores e materiais particulados contaminados), além da propagação da contaminação para outros meios, inicialmente não afetados, como o ar e as águas, a exemplo do que ocorreria durante a remoção de solos contaminados com substâncias voláteis. O transporte e o tratamento “off site” dos solos possibilitam a transferência do problema para outros locais que também poderão vir a se tornar contaminados (CETESB, 2001).

Dependendo da quantidade de material removido, pode se tornar a alternativa mais onerosa, dentre as técnicas de remediação pois, além dos custos relacionados com a remoção propriamente, devem ser considerados os custos de transporte, tratamento e disposição final do solo removido. Por estas razões a adoção da técnica de remoção de solos se justifica nos casos de presença de resíduos perigosos, solos altamente contaminados ou em que uma análise mais criteriosa demonstre a impossibilidade de aplicação de outras técnicas, de maneira a se atingir as metas de remediação requeridas, no intervalo de tempo desejado (CETESB, 2001).

A utilização da técnica deverá seguir um plano, que contemple os seguintes aspectos:

- medidas de proteção individual dos trabalhadores, para evitar riscos de inalação, ingestão ou absorção dérmica de poluentes;
- medidas de segurança, para evitar a emissão de contaminantes e a exposição da população vizinha a riscos, durante as operações de escavação, armazenamento intermediário e transporte de solos escavados ao local de disposição final,
- armazenamento intermediário de acordo com normas técnicas da ABNT;
- tratamento e disposição final dos solos escavados em local adequado, previamente aprovado pelo órgão ambiental.

O tratamento “on site” dos solos escavados ou sua disposição em aterros apresentam custo usualmente inferior ao do seu tratamento “off site”. Os inconvenientes são reduzidos se a execução do aterro também for realizada no mesmo local, eliminando-se o transporte dos solos contaminados. Entretanto, durante o período de tratamento, as áreas envolvidas sofrerão restrições de uso e ocupação. No caso de aterros, estas áreas terão restrições com prazo longos e indefinidos (CETESB, 2001). A Tabela 6 apresenta algumas das vantagens e desvantagens dessa técnica.

Tabela 6: Vantagens e Desvantagens da tecnologia Remoção e Redistribuição de Solos

Vantagens	Desvantagens
Elevada garantia de eliminação da contaminação.	Produz impactos ambientais originados pela escavação.
Rapidez de execução e proporciona redesenvolvimento imediato do solo para usos futuros.	Eventual necessidade de repor o solo extraído: a reposição pode ser feita por um outro solo, com custos acrescidos ou pelo original depois de tratado.
Aplicável a locais com contaminação pouco profunda	Custos de deposição e de transporte elevados.
	Transferência de poluição

Fonte: Apemeta, 2015.

6.2. Bombeamento e Tratamento (Pump and Treat)

É o método mais comum de remediação de águas subterrâneas e embora recentemente tenha sido substituído ou utilizado em combinação com outros métodos de remediação, ainda é largamente usado em todo o mundo. Consiste em remover as águas contaminadas da zona saturada do solo, por meio de poços de extração posicionados geográfica e estrategicamente, para unidades de tratamento (filtração, extração de compostos voláteis em torre de aeração, também conhecido como “air stripping” ou carvão ativado) acima do solo (on-site) (TAVARES, 2013), podendo também ser transportada para um sistema fora da área (off-site) e por fim reinjetar a água tratada no aquífero (APEMETA, 2015).

O método de bombeamento e tratamento de águas subterrâneas também é bastante empregado para a contenção hidráulica de plumas de contaminação (CETESB, 2001).

Como os compostos BTEX, são moderadamente hidrofóbicos, ficam adsorvidos pelos materiais do aquífero, sendo uma constante fonte de contaminação. Este motivo, torna difícil a remoção completa destes compostos por bombeamento. Fator que torna a tecnologia de Pump

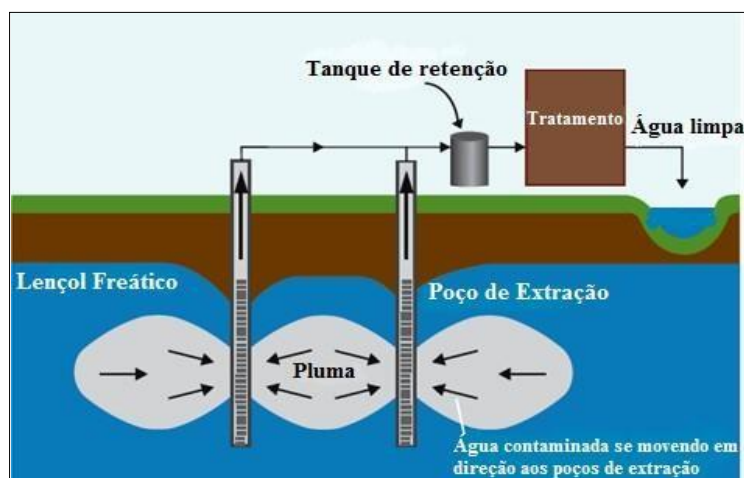
& Treat proibitiva para remoção de contaminação residual e inviável economicamente, quando utilizada isoladamente (SCHENK, 2004).

A utilização de Pump & Treat com carvão ativado, não são considerados destrutivos, transferindo a contaminação de uma fase para a outra, não tornando inócuo o contaminante (STIER, 2004).

O sistema (Figura 9) pode ser composto por um poço com uma bomba simples que recupera água e contaminante simultaneamente ou pode ser um sistema de duas bombas, uma rebaixando o nível d'água só retirando a água subterrânea e outra retirando o contaminante. Considerando a necessidade de remediação de áreas contaminadas, essa técnica é utilizada em muitas ocasiões, pois é relativamente mais barata do que muitas outras (TAVARES, 2013).

O planejamento do sistema de bombeamento obriga o conhecimento aprofundado das condições hidrodinâmicas e hidrogeológicas do meio, do comportamento dos poluentes e à definição do número e localização dos poços, o dimensionamento do caudal e o volume de águas a tratar.

Figura 9: Representação da técnica Bombeamento e Tratamento



Fonte: U.S.EPA, 2012 (adaptado)

O método de bombeamento e tratamento poderá ser aplicado sem restrições quando as condições hidrogeológicas e de transporte do contaminante nas águas subterrâneas forem favoráveis. No entanto, quando o subsolo for pouco permeável e o transporte de contaminantes muito retardado, devido às características intrínsecas dos materiais constituintes do subsolo, o método encontrará restrições a sua aplicação (CETESB, 2001).

A operação e manutenção pode ser relativamente onerosa pois, além do sistema operar continuamente por muitos anos, com poços bombeando 24 horas por dia e 7 dias por semana, é necessária a amostragem e análise periódica de água em vários pontos do sistema, para

determinar as concentrações do contaminante na água não tratada (originada do poço de extração) e as concentrações dos contaminantes na água tratada e no ar (para assegurar que os limites estabelecidos estejam sendo atingidos antes do descarte final). Os resultados da amostragem auxiliam a avaliação do volume de contaminante removido, com base nas concentrações da água subterrânea e nas taxas de bombeamento praticada (CETESB, 2001).

Embora a maior parte dos sistemas de bombeamento e tratamento sejam muito eficientes no início, removendo grandes volumes do contaminante do aquífero impactado, depois de um certo tempo de operação, os níveis de concentração tendem a se estabilizar ou decrescerem em uma taxa muito baixa, aproximando-se assintoticamente de um determinado valor que pode ser maior, igual ou inferior às concentrações-alvo, que geralmente estão na faixa de ppb (partes por bilhão) (CETESB, 2001).

Isto acontece porque quase todos os contaminantes são afetados por taxas de retardamento, causada pela tendência de adsorção, dispersão no aquífero, devido a diferenças nas velocidades da água subterrânea, difusão de zonas de alta para baixa concentração, além de características heterogêneas do aquífero impactado, principalmente materiais de granulometria fina (CETESB, 2001).

O insucesso de sistemas Pump & Treat, cita Nobre, M. M. e Nobre, R. C. M. (2003), normalmente resulta de uma caracterização preliminar insuficiente ou inadequada do problema. No entanto, sistemas de bombeamento de águas subterrâneas bem executados podem controlar a migração da pluma para regiões mais afastadas, permitindo a remoção de fontes secundárias da contaminação, além de ser uma necessidade indiscutível antes da implementação da maioria das tecnologias de remediação, em áreas que apresentam fase livre de contaminante.

A Tabela 7 apresenta as principais vantagens e desvantagens do sistema Pump and Treat.

Tabela 7: Vantagens e Desvantagens da tecnologia Pump and Treat

Vantagens	Desvantagens
Flexibilidade do Projeto: os poços podem ser adicionados posteriormente	Se a condutividade é baixa e/ou a geologia local é complexa e heterogênea, a tecnologia pode não ser a mais adequada para a descontaminação do aquífero
Pode-se usar água tratada para recarga do aquífero	Custos elevados com operação, manutenção e com sistema de monitoramento
Os custos para sua implantação são menores do que para a implantação de barreiras físicas	Requer uso de sofisticados modelos matemáticos para avaliar a sua eficiência
Pode-se utilizar os poços de extração para o monitoramento da tecnologia	Requer tempos longos para atingir níveis de contaminação aceitáveis (cleanup)

A água bombeada pode ser tratada por métodos já disponíveis para tratamento de efluentes	Geralmente a tecnologia só é eficiente quando utilizada em conjunto com outras
Evita a migração das plumas de contaminação dissolvidas na água subterrânea para áreas de abastecimento potável em rios, lagos, etc.	Geralmente usada para aquíferos altamente contaminados, pois a tecnologia possui menor eficiência em concentrações menores

Fonte: Santos apud TAVARES, 2013.

6.3. Remoção de Gases (Air Strippers)

A técnica Air Stripping consiste na extração de contaminantes orgânicos do solo ou da água subterrânea, através da aplicação de vácuo ou ar (FERREIRA, 2000). Implica a combinação de métodos físicos de remoção e a biodegradação, com a injeção de ar abaixo do nível freático que ocasionam a transferência da fase aquosa para a fase vapor, que é coletada e tratada posteriormente (APEMETA, 2015). O tratamento se dá em unidades. de carvão granulado ativado, oxidadores catalíticos ou catalisadores térmicos (NEGRÃO, 2002). Normalmente, é utilizado de forma conjunta com o Bombeamento e Tratamento na remediação de águas subterrâneas (TIBURTIUS et al., 2004).

Segundo Negrão (2002), o processo acontece de forma não destrutiva, sendo que a extração de água subterrânea contaminada aumenta a área de contato dos compostos orgânicos voláteis com o ar, o que resulta no particionamento dos compostos voláteis presentes na água contaminada.

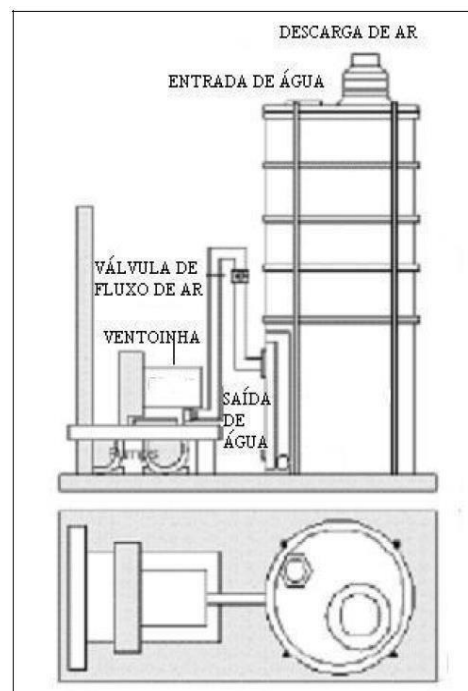
Além disso, Negrão (2002) diz que o método de tratamento pode ser realizado através de colunas de stripping (Figura 10) ou de tanques de aeração (Figura 11). O modelo padrão de air stripper de coluna é composto por um jato de água contaminada no topo da coluna, que é distribuída sobre o material de enchimento (packer). Há um ventilador que força um fluxo de ar no sentido contrário ao escoamento da água. A água descontaminada fica armazenada num tanque na base da coluna.

Podem ser adicionados ao air stripper padrão, alguns equipamentos auxiliares, tais como: aquecedores de ar para aumentar a eficiência da remoção de gases; sensores de nível no tanque de armazenamento de água para automatização do sistema; de dispositivos de segurança, tais como medidores diferenciais de pressão, sensores de nível crítico para o tanque d'água; componentes a prova de explosão; controladores de emissão de gases e sistemas de tratamento de gases, tais como (NEGRÃO, 2002).

Já os tanques de aeração retiram os compostos voláteis através da introdução de bolhas de ar no tanque aonde a água contaminada é armazenada (NEGRÃO, 2002). Um sistema de

ventiladores e *manifolds* de distribuição das bolhas de ar são projetados para garantir um ótimo contato água-ar, de maneira que não seja necessário nenhum material de preenchimento (*packers*). As chicanas e as unidades múltiplas garantem um tempo de residência adequado para que o fracionamento ocorra. Os tanques de aeração são tipicamente oferecidos em unidades de operação contínua. Uma das vantagens do tanque de aeração é a altura reduzida da unidade (menos de 2m de altura) em comparação com os *strippers* de torre (5 a 12 m de altura).

Figura 10: Esquema de um Air Stripper de coluna



Fonte: NEGRÃO, 2002.

Figura 11: Esquematisação de um Low Profile Air Strippers



Fonte: NEGRÃO, 2002.

Negrão (2002), define também alguns fatores limitantes na utilização da tecnologia de *air strippers*:

- Existência de compostos orgânicos no solo (ex: ferro acima de 5ppm, dureza acima de 800ppm) ou incrustações de matérias biológicas no equipamento, exigindo pré- tratamento ou limpeza periódica do sistema;
- Eficiente somente para água contaminada por compostos orgânicos voláteis (COV) ou semivoláteis (SCOV) com constantes de Henry maiores que 0,01;
- Deve se considerar a quantidade e tipo de material de preenchimento (*packer*) que deve ser usado na torre;
- Os custos com energia para operar o sistema são tipicamente elevados;
- Compostos de baixa volatilidade a temperatura ambiente podem exigir pré-aquecimento da água subterrânea; e
- A emissão de gases pode exigir tratamento dependendo das taxas de emissão.

As principais vantagens e desvantagens do sistema Air Stripping estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8: Vantagens e Desvantagens do sistema Air Stripping

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

Fonte: Neto apud VERHNJAK, 2015

6.4. Extração de vapores do solo – *Soil Vapor Extraction* (SVE)

Consiste na extração de vapores do solo, por meio da aplicação de vácuo. Com a redução

da pressão, um fluxo de ar é induzido na subsuperfície, volatilizando e eliminando os compostos orgânicos voláteis (VOCs) (CETESB, 2001). A injeção de ar é efetiva para facilitar a extração de contaminantes em profundidades com baixa permeabilidade e em zona saturada. (TECNOHIDRO, 2020)

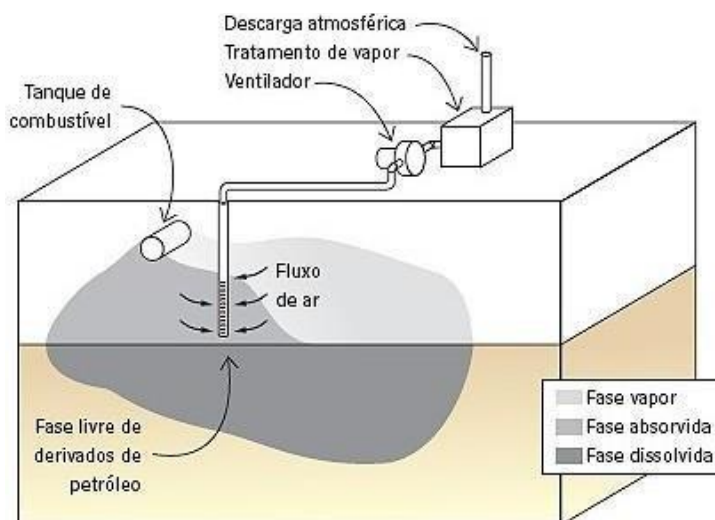
É uma tecnologia eficiente na remoção de compostos orgânicos voláteis (VOC) e compostos orgânicos semivoláteis (SVOC), sendo afetada por fatores como umidade, fração orgânica e permeabilidade do solo.

Dado que o processo implica em um fluxo contínuo de ar através do solo, o sistema de SVE também remove alguns hidrocarbonetos por voláteis por biodegradação *in situ*. A biodegradação ocorre porque o fluxo de ar induzido fornece oxigênio para a biodegradação aeróbica (APEMETA, 2015)

Um sistema de SVE padrão consiste na instalação de vários poços de extração de vapores, perfurados na zona não saturada e na franja capilar, atingindo geralmente menos de 10 metros de profundidade (sistemas pouco profundos). Os vapores são extraídos pelo poço e direcionados para um tanque final de ar/água, passando por uma torre de vácuo e por uma estação de tratamento de vapor, ao final do processo, o ar recuperado é lançado na atmosfera. A metodologia favorece atuação em grandes volumes de solo a serem tratados, promovendo perturbações mínimas na formação geológica (CETESB, 2001).

O sistema também dispõe de amostradores de vapores, instalados em subsuperfície, próximos aos poços de extração e de vários pontos de amostragem, usados para coleta de amostras para análise de vários parâmetros, com a finalidade de avaliar a efetividade do sistema (CETESB, 2001). A Figura 12 apresenta o sistema de forma resumida.

Figura 12: Sistema de extração de vapores

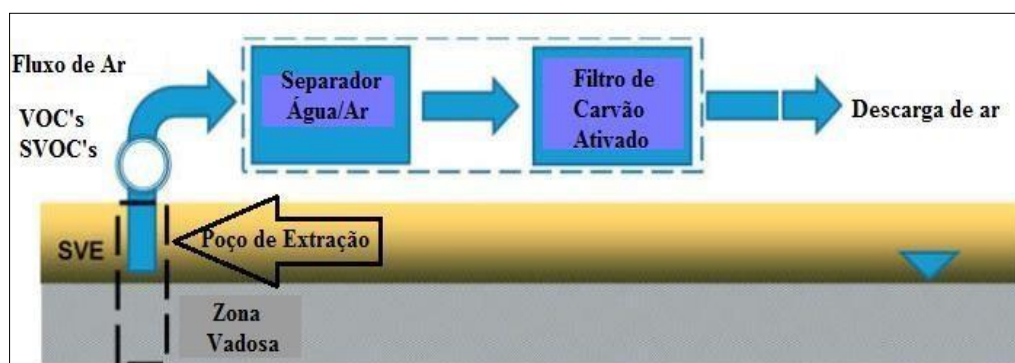


Fonte: EGRE, 2010.

Podem ser instaladas extrações horizontais (instalações em trincheiras ou furos horizontais) para aumentar a segurança, dependendo da geometria da pluma e outras especificidades. Além disso, o rebaixamento do lençol freático pode ser usado para reduzir a elevação do nível d'água no poço induzido pelo vácuo ou aumentar a faixa de zona não saturada (TECNOHIDRO, 2020).

A Figura 13 exemplifica o funcionamento de um sistema de extração de vapor.

Figura 13: Funcionamento do sistema de extração de vapor



Fonte: EGRE, 2010

Segundo Schmidt (2010), as taxas mais altas de remoção dos voláteis ocorrem no início do processo, que tendem a aumentar. Já nos estágios finais, através da biodegradação, os compostos menos voláteis resistentes e adsorvidos nas partículas sólidas são removidos

Para aplicação desta tecnologia é necessário dados que incluem a profundidade e área de extensão da contaminação, a concentração de contaminantes, a profundidade de nível d'água, o tipo de solo e as propriedades do mesmo (estrutura, textura, permeabilidade e umidade). Ensaios pilotos devem ser realizados para obter informações de desenho, incluindo raio de influência dos poços de extração, taxas de fluxo de gás, vácuo ótimo aplicado e taxas de remoção de contaminantes (TROVÃO, 2006).

De acordo com a Tecnohidro (2020) existem fatores limitantes da utilização desta tecnologia:

- Os solos com permeabilidades variáveis podem resultar em envio de fluxo de gás para regiões não contaminadas, uma vez que grandes intervalos de filtro são necessários nos poços de extração;
- Os solos com alto índice de matéria orgânica ou extremamente secos apresentam alta capacidade de absorção de VOC, o que resulta em redução de taxas de remoção;

- O controle da emissão gasosa pode ser necessário para eliminar possíveis danos ao público e ao meio ambiente;
- O resultado da produção de efluentes gasosos, líquidos residuais e resíduos, poderá requerer tratamento com carvão ativado.

As principais vantagens e desvantagens na utilização do SVE, estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9: Vantagens e Desvantagens na utilização do SVE

Vantagens	Desvantagens
Alto custo-benefício	Aplicação restrita às zonas não saturadas
Desempenho comprovado	Baixa eficácia em solos de permeabilidade reduzida ou estratificados
Simplicidade na instalação e operação	Redução de concentrações para níveis inferiores a 90%, que são dificilmente atingíveis
Grande capacidade de associação com outras tecnologias	Pouca eficiência na extração de compostos orgânicos semi-voláteis
Uso com baixa perturbação no local da contaminação	Altas concentrações de matéria orgânica que limitam a volatilização, podendo requerer tratamentos custosos para a liberação dos vapores na atmosfera
Pouca chance de vazamento durante a aplicação, pois os contaminantes estão sob vácuo	
Tempo de tratamento curto (6 meses a 2 anos)	
Pode ser utilizado sob edificações e outros locais que não podem ser escavados	

Fonte: Neto apud VERHNJAK, 2015

6.5. Injeção de Ar (*Air Sparging*)

O processo de *air sparging* é um método utilizado para remediação *in situ* de águas subterrâneas contaminadas (zona saturada), em aquíferos não confinados (ROCHE, 2008). Consiste na combinação de métodos físicos de remoção e biodegradação da contaminação através da injeção de ar comprimido, em volumes e pressões controlados, na água subterrânea, abaixo dos pontos mais profundos da contaminação.

O ar injetado produz um borbulhamento na água, que provoca a remoção dos contaminantes da água subterrânea por arraste e volatilização. Depois da extração, as águas

podem ser tratadas por processos de adsorção (carvão ativado), ou por métodos biológicos, no caso de contaminantes orgânicos e físico-químicos para contaminantes inorgânicos (ROCHE, 2008).

O *air sparging* deve ser utilizado em conjunto com um sistema de extração de vapores (SVE), para onde os contaminantes são carregados. Nesta tecnologia opera-se com altas taxas de fluxo de ar, com o objetivo de manter contato constante entre a água e o solo e propiciar uma maior aeração da água subterrânea. Os grupos-alvo de contaminantes do *air sparging* são VOC e combustíveis derivados de petróleo. (TECNOHIDRO, 2020).

Durante a aplicação deste método, são observados três processos de transferência de massa:

- extração *in situ* dos compostos orgânicos voláteis (VOC's) dissolvidos;
- volatilização da contaminação em fase adsorvida abaixo do nível d'água e
- aumento da biodegradação dos contaminantes em fase adsorvida e dissolvida, em função do aumento dos níveis de oxigênio dissolvido (CETESB, 2001)

Assim como no método de bombeamento e tratamento, o *air sparging* utilizam o transporte advectivo para remover os contaminantes da água subterrânea. Sendo que no sistema de bombeamento e tratamento, utiliza-se o transporte advectivo da água e no caso do sistema *air sparging*, utiliza-se o transporte advectivo do ar (CETESB, 2001).

O sistema é composto por um ou mais poços, que injetam ar através de um compressor que não use derivados de petróleo e contenha válvulas de controle de bombeamento e medidores de pressão.

Para medir a eficiência do método são utilizadas sondas de monitoramento, posicionadas tanto na zona saturada como na zona não-saturada. Essas sondas medem a extensão lateral da sobrelevação da água subterrânea; o aumento dos níveis de oxigênio dissolvido e potencial de oxi-redução (comparados às condições iniciais antes da operação do sistema); o aumento da pressão dentro do cone e a redução nas concentrações de VOC's. A sobrelevação da água subterrânea pode gerar problemas, caso haja produto sobrenadante em fase livre no aquífero, pois irá propiciar o espalhamento do produto (CETESB, 2001).

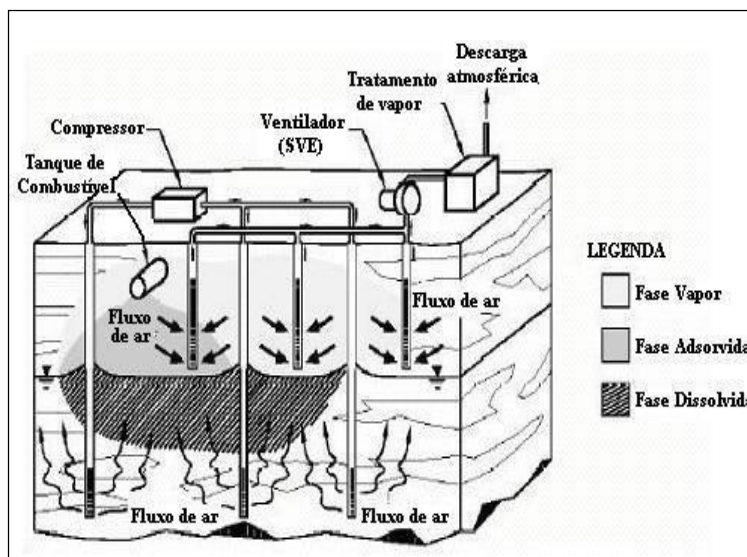
“Além disso, a injeção contínua de ar no aquífero e o deslocamento da água dos poros do solo podem resultar na formação de bolsões de ar, que acabam gerando resistência ao movimento da água subterrânea” (CETESB, 2001).

Na implantação do sistema, os poços devem ser posicionados tais que gerem um cone de influência a partir do(s) poço(s) de injeção que cubra(m) a área contaminada. Geralmente

são utilizados múltiplos poços, para que os cones de influência se interceptem e cubram toda a área de interesse.

Na Figura 14 é possível ver um modelo de Sistema *Air Sparging* associado ao SVE.

Figura 14: Sistema Air Sparging associado ao SVE



Fonte: Tecnohidro, 2020

Antes da instalação de um sistema de injeção de ar na zona saturada deve ser realizados testes pilotos na área. Os objetivos dos testes pilotos são determinar a viabilidade técnica do método; determinar os raios de influência dos poços em função de diferentes vazões de injeção; determinar a vazão mínima de injeção e avaliar os efeitos adversos (CETESB, 2001)

Durante a execução do teste piloto devem ser realizadas as seguintes medições: taxas de vazão, pressão de injeção no poço de *air sparging*, sobrelevação do nível d'água, leituras da pressão de saturação, concentração de oxigênio dissolvido, observação visual da formação de bolhas, concentrações na zona vadosa e na água subterrânea (CETESB, 2001)

Para a aplicação do método deve-se verificar a geologia da área, já que a eficácia do tratamento irá depender da facilidade que os fluxos de ar injetado tenham para migrar na direção vertical. As duas principais limitações nesse sentido são a condutividade hidráulica e a homogeneidade. Alguns problemas podem ocorrer se a permeabilidade do solo for muito baixa ou muito alta (CETESB, 2001).

As principais características que determinam a eficiência geral do método são a permeabilidade gasosa na zona não saturada, taxa de fluxo d'água, permeabilidade do aquífero, volatilidade do contaminante e a sua solubilidade.

“O processo *air sparging* é uma opção barata e eficiente de remediação quando

contaminantes orgânicos facilmente biodegradáveis e/ou voláteis estão presentes na água subterrânea, em aquíferos não confinados, com solos relativamente homogêneos e permeáveis” (CETESB, 2001).

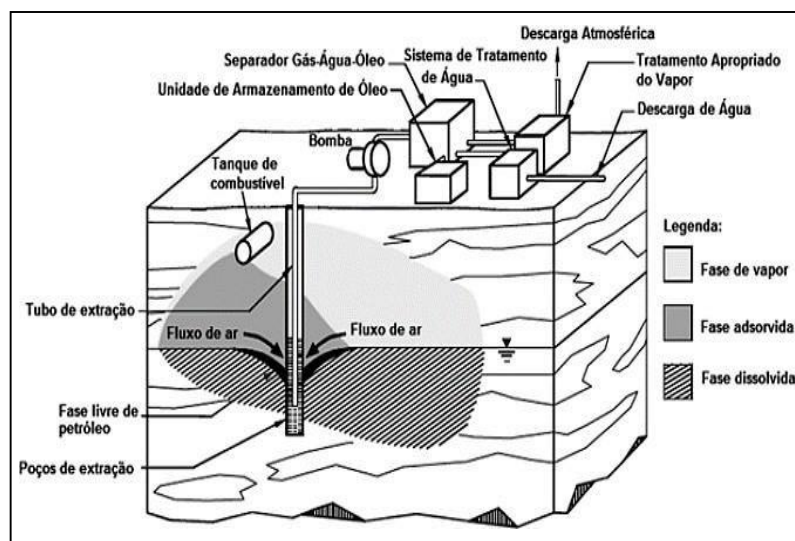
6.6. . Extração Multi-fásica (MPE)

Segundo Roche (2006) a Extração Multi-fásica (MPE) é uma tecnologia de remediação *in situ* também conhecida como extração de fase dupla ou bioslurping, na qual é aplicado um alto vácuo através de poços de extração com o objetivo de remover compostos imiscíveis e menos densos que a água (LNAPL's), além de atuar na eliminação de vapor presente na zona insaturada contaminada do solo.

Para o funcionamento do MPE (Figura 15) é instalado um sistema de ventilação a vácuo em poços de extração que são distribuídos na área de interesse, estes criam uma zona de influência toda a extensão da pluma de contaminação, o sistema é então combinado a técnicas de bioventilação e remoção de massa a vácuo, possibilitando a extração da fase livre, fase vapor, fase dissolvida na matriz do solo e estimulando o processo de biodegradação natural na zona não saturada. (TECNOHIDRO, 2020)

As bombas de vácuo succionam o vapor e água através dos poços de monitoramento para um tanque de vácuo, o vapor é encaminhado para um tratamento por carvão ativado, destruição catalítica ou térmica, para então ser liberado na atmosfera. Já a água captada é direcionada para um tanque pulmão através de uma bomba de transferência, com o objetivo de tornar o fluxo mais lento e reter maior quantidade de combustível. Em seguida, por gravidade, os efluentes são direcionados para a Caixa Separadora de Água e Óleo (CSAO), onde é separado o contaminante em fase livre sobrenadante no efluente através da diferença de densidade entre água e óleo, de modo que a gravidade promove a flutuação do óleo, que por ser menos denso é capturado e encaminhado para tambores metálicos. O efluente, contendo hidrocarbonetos dissolvidos, é submetido a um segundo tratamento, através de adsorção em um filtro de carvão ativado, diminuindo assim a concentração do contaminante. Por fim é liberado na rede de efluentes (ANTARES, 2012).

Figura 15: Sistema de extração multifásica (MPE)



Fonte: U.S.EPA, 2012 apud DIAS, 2012

O MPE é uma tecnologia eficiente quanto à redução da concentração de hidrocarbonetos na zona não saturada do solo, desde que o trabalho esteja dentro da faixa hidrogeológica indicada e das propriedades do contaminante (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

Em locais em que o nível da água não é muito profundo, o bombeamento da fase livre e dissolvida é realizado por meio da aplicação de vácuo nos poços de extração. Quando o nível da água subterrânea atinge profundidade superior a 10 m, recomenda-se a utilização de um sistema que combine a extração de vapores por vácuo com o bombeamento convencional do produto em fase livre e da água subterrânea (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

Ackermanm (2004) afirma que uma vantagem desta tecnologia sobre o bombeamento simples é que esta permanece operacional mesmo se a superfície das águas subterrâneas estiver abaixo do ponto de sucção e o ar entrar no tubo de sucção.

Para o acompanhamento da performance do sistema na área em estudo, toma-se como base a velocidade de extração, vazão e volume de água, pressão, compostos orgânicos voláteis (VOC), pH, potencial de oxiredução, condutividade, volume recuperado de fase livre, nível d'água dos poços de monitoramento e espessura de fase livre (TECNOHIDRO, 2020).

Os custos da remediação multi-fásica são superiores quando comparados à remediação tradicional, isso se deve aos equipamentos e acessórios complementares que este tipo de tratamento requer. A utilização da bomba de vácuo ou ventilação e a válvula que dá suporte ao coletor de vácuo são alguns dos instrumentos que encarece o método. A partida do sistema e seus períodos de ajustes podem ser longos devido à necessidade de otimizar o fluxo, pressão do vácuo e o rebaixamento do lençol freático realizado em todo o local a ser recuperado e deve

atender às exigências do monitoramento (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

A maior limitação da técnica de extração multifásica é a profundidade das configurações, como *bioslurping*, que são usados para recuperação LNAPL.

A Tabela 10 apresenta as principais vantagens e desvantagens do sistema:

Tabela 10: Vantagens e Desvantagens do sistema MPE

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

Fonte: USEPA apud VERHJAK, 2015

6.7. Biorremediação

A biorremediação consiste na transformação ou destruição de contaminantes orgânicos por decomposição biológica, pela ação de microrganismos de ocorrência natural no solo (bactérias, fungos e protozoários), em substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade, principalmente dióxido de carbono, água, sais minerais e gases (metano e sulfeto). Dentre os compostos biodegradáveis incluem-se os hidrocarbonetos derivados do petróleo, os preservantes de madeira (creosoto e pentaclorofenol), os solventes halogenados e os pesticidas. (CETESB, 2001).

Existem diversos tipos de biorremediação, como a biorremediação aditivada, bioventilação, *landfarming*, compostagem e fitorremediação (APEMETA, 2015).

Na biorremediação aditivada ou bioestimulação o crescimento dos microorganismos é estimulado pela adição de nutrientes, oxigênio (processo aeróbio) ou outros aditivos visando otimizar a degradação. Geralmente utilizam-se galerias de infiltração ou irrigação por aspersores ou poços de injeção, dependendo da profundidade do solo (APEMETA, 2015).

A bioventilação, baseia-se no estímulo da degradação *in situ* de qualquer composto degradável aerobicamente através do fornecimento de oxigênio, por meio de injeção direta de ar ao microorganismos presentes na zona não saturada do solo (APEMETA, 2015).

A *landfarming* é um tratamento *ex situ* onde os solos contaminados são remexidos periodicamente para serem arejados e expostos às condições climáticas visando a interação dos resíduos, do solo, da atividade biológica e das condições climáticas como um sistema dinâmico que irá degradar, transformar e imobilizar os contaminantes (APEMETA, 2015).

A compostagem é um processo biológico controlado onde os contaminantes orgânicos biodegradáveis, por exemplo solos contaminados com HPAs, são convertidos em subprodutos inócuos e estabilizados devido a ação de microorganismos (APEMETA, 2015).

Por fim, a fitorremediação utiliza as propriedades naturais das plantas para remediar locais contaminados com metais, pesticidas, solventes, explosivos, óleos, HPAs, etc. A vegetação pode ajudar na biodegradação através da acumulação, metabolização, volatilização dos contaminantes que são armazenados no interior das plantas, como em raízes, ramos ou folhas. Estes são então modificados para contaminantes menos agressivos e transformados em gases liberados para o ar através da própria respiração das plantas (APEMETA, 2015).

Segundo Widada et al., 2002 tem-se ainda a bioadição, técnica que consiste na adição de microrganismos, pertencentes ou não à comunidade indígena, crescidos em laboratório e com capacidade para degradar o contaminante a remover.

As tecnologias de biorremediação podem ser classificadas como *in-situ* ou *ex-situ*. Para Schenk (2004), a biorremediação *in situ*, envolve o uso de microorganismos naturais para degradar os contaminantes do aquífero. Esta técnica vem sendo bastante utilizada principalmente pelos baixos custos envolvidos, além de ser uma solução satisfatoriamente viável.

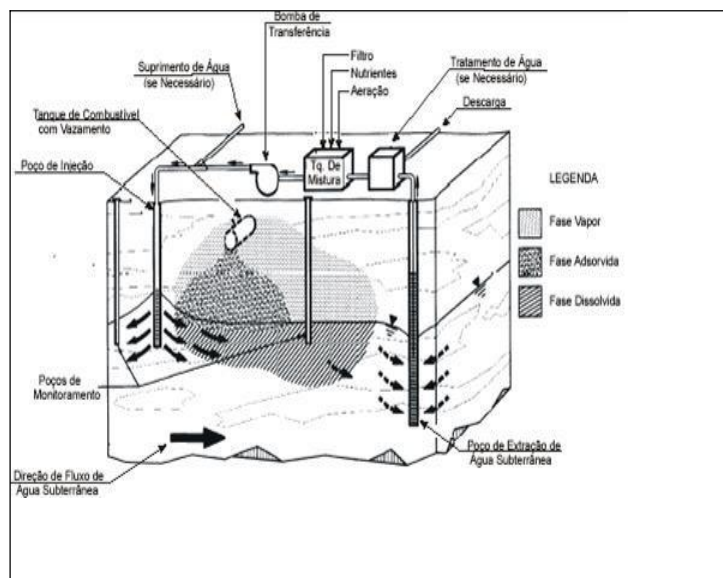
Para que a biorremediação *in situ* seja satisfatória devem ser conhecidos os processos que compõe o sistema, as unidades de extração e tratamento de águas subterrâneas, a dosagem de nutrientes e a re-infiltração das águas no subsolo.

Já a biorremediação *on site* ou *ex situ* ocorre quando o solo e/ou a água subterrânea são removidos e tratados em um sistema em separado (tanques de reação contínua ou reatores de fluidificação, por exemplo); respectivamente na própria área ou em uma instalação situada em

um outro local. Estas apresentam uma maior versatilidade para o tratamento de grande número de contaminantes e tipos de solo (TECNOHIDRO, 2020).

Na Figura 16 é possível ver esquema do sistema de biorremediação *in situ*.

Figura 16: Sistema Biorremediação *in situ*



Fonte: Tecnohidro, 2020

A biorremediação é uma ferramenta viável na restauração ambiental de uma superfície contaminada, principalmente quando a área contaminada possui grande extensão e volume, permitindo a remediação no próprio local. Uma vantagem deste método é o custo relativamente baixo (CARDOSO, 2018).

A técnica opera na zona não saturada do solo atuando na remoção da contaminação de compostos adsorvidos que o bombeamento não consegue atingir. Um fator decisivo na eficiência da biorremediação é a ausência de fase livre (MARIANO, 2006). A flutuação do nível freático, faz com que ocorra uma alteração no desenho da pluma. Se nele houver uma fase livre de contaminante, impedindo a regressão da pluma de contaminação, esta pode causar, por vezes, uma expansão da mesma. A biorremediação tem melhores resultados quando o aquífero é homogêneo e de alta permeabilidade ($>10^{-5}$ m/s) (TROVÃO, 2006).

Os fatores hidrogeológicos que influenciam na biorremediação, de acordo com USEPA apud Mariano (2006) são:

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

- Potencial Redox;
- pH;
- Temperatura.

Um fator que muitas vezes dificulta a biorremediação no Brasil é a heterogeneidade do solo. Este problema complica a distribuição dos reagentes para a biorremediação. Esta tecnologia adapta-se melhor a solos arenosos.

As principais vantagens e desvantagens na utilização da biorremediação, estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11: vantagens e desvantagens na utilização da biorremediação

Vantagens	Desvantagens
Habilidade dos microrganismos de biodegradar substâncias perigosas em vez de meramente transferir o contaminante de um meio para outro	Para os compartimentos água e ar, maior dificuldade de aclimação dos microrganismos
Eficiente em meios homogêneos e de textura arenosa	Limitações de escala para aplicação in situ
Baixo custo comparativamente a outras técnicas de remediação, se os compostos forem facilmente degradáveis	Biodisponibilidade na zona saturada
A tecnologia pode ser considerada como destrutiva dos contaminantes;	Limitações em função de heterogeneidades em subsuperfície
Permite atingir concentrações alvo ambientalmente aceitáveis para o solo (destruindo a maior parte dos compostos biodisponíveis)	Possibilidade de colmatação do meio poroso devido ao crescimento de biomassa
	Inibição por compostos competidores (a exemplo do MTBE na presença de BTEX);
	Possibilidade de formação de sub-produtos tóxicos

Fonte: USEPA(2004)

Embora apresente as vantagens acima citadas, segundo Schenk, para que esta tecnologia seja utilizada de forma bem sucedida é necessário que o local apresente algumas condições básicas:

- presença de microorganismos com potencial para biodegradação dos contaminantes;
- acessibilidade dos poluentes aos microorganismos;

- indução de enzimas de degradação apropriadas;
- disponibilidade de receptores de elétrons;
- disponibilidade de nutrientes inorgânicos;
- pH adequado;
- temperatura adequada; e
- ausência de substâncias tóxicas.

No entanto, a utilização da gasolina brasileira prejudica algumas destas condições. A presença de etanol causa uma indução das enzimas de degradação dos BTEX à sua própria degradação. Assim, percebe-se que o etanol é degradado muito antes dos compostos BTEX, em efeito diauxico. Quanto ao reagente consumido na biodegradação, dos cinco mais utilizados (oxigênio molecular, nitrato, ferro ferroso, sulfato e dióxido de carbono) dois deles são inviáveis: o oxigênio molecular e o nitrato, pois o etanol utiliza o oxigênio presente para sua degradação e o benzeno é recalcitrante sob condições denitrificantes (TROVÃO, 2006).

6.8. Atenuação Natural Monitorada (AMN)

O termo “atenuação natural” tem sido empregado para descrever a remediação passiva de solo que envolve a ocorrência de diversos processos, de origens naturais, que reduzem a concentração de contaminantes a níveis aceitáveis. A MNA envolve processos físicos, químicos e biológicos como biodegradação, estabilização química, dispersão, adsorção, volatilização e dissolução. Dentre estes, somente a biodegradação, facilitada por microorganismos, destrói fisicamente os contaminantes de interesse. Os demais processos citados envolvem, basicamente, a transferência dos contaminantes de um local para outro ou a retenção do contaminante, no caso do processo de sorção (ROBB & MOYER, 2001).

A MNA não é uma abordagem de “não fazer nada”, uma vez que envolve modelação, amostragem, análise e monitoramento para verificar se a degradação da pluma ocorre como esperado. Alguns indicadores de eficiência do processo são, um registro histórico, que irá demonstrar se a pluma está regredindo e indicadores químicos, como redução dos níveis de oxigênio, nitrato, sulfato e produção de Fe(II), Mn(II) e CH₄ (APEMETA, 2015).

Para que seja eficiente, são necessários estudos que comprovem que o solo possui microorganismos suficientes para eliminar os contaminantes e que haja constante monitoramento da pluma de contaminação (TROVÃO, 2006).

O processo de ANM em águas subterrâneas, baseada nos princípios naturais de degradação *in-situ*, resulta da interação de uma série de mecanismos no subsolo que são classificados como “destrutivos” ou “não-destrutivos”. Com diversas denominações – atenuação natural, bioatenuação, biorremediação intrínseca, remediação natural e atenuação natural monitorada – essa tecnologia de remediação vem ganhando popularidade e se solidificando no mercado como uma alternativa viável para os casos em que são confirmadas as condições biogeoquímicas favoráveis à ocorrência das reações naturais (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

A atenuação natural nunca deve ser considerada apenas como uma justificativa para não se fazer nada na área, estando estabelecida como método de remediação apenas para alguns tipos de contaminantes destacando-se o benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xileno. É um processo lento, sendo que o monitoramento da atenuação natural pode ir de anos até décadas. Deve-se atentar para a formação de sub-produtos perigosos de alguns compostos como o cloreto de vinila como sub-produto final de PCE, por exemplo, que em alguns casos podem ser muito persistentes no meio. Os processo de atenuação natural não destroem metais, podendo em alguns casos imobilizá-los. A presença de misturas de contaminantes pode inibir ou aumentar a atenuação natural para alguns dos contaminantes da mistura (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

A biodegradação aeróbica ou anaeróbica é considerada o processo mais relevante para a redução da massa de contaminantes no subsolo. Processos de atenuação não- destrutivos, por outro lado, incluem a dispersão, diluição (por recarga), volatilização e adsorção nas partículas do solo. Embora seja uma alternativa adicional para o tratamento de aquíferos contaminados, essa tecnologia normalmente demanda um maior período de tempo para atingir os critérios de tratamento estabelecidos para o sítio (SANTOS E.; UNGARI; SANTOS M., 2008).

A maior vantagem do uso da atenuação natural monitorada como método de remediação é o custo que em geral é significativamente mais baixo que o custo de outros métodos.

Dentre as desvantagens e limitações da atenuação natural monitorada, podem ser citados os seguintes aspectos apresentados na Tabela 12:

Tabela 12: Vantagens e desvantagens na utilização da ANM

Vantagens	Desvantagens
Não há transferência de resíduos;	Mais tempo para chegar aos resultados requeridos;
Menos intrusivo do que os métodos de engenharia;	Monitorização a longo prazo e custos associados;
Pode ser combinado com medidas de remediação ativa ou usado em parte da área;	Se a MNA é muito lenta a pluma pode continuar a migrar;
Custos mais reduzidos.	O uso dos terrenos tem de se manter restringido.

Fonte: Apemeta, 2015

6.9. Tecnologias Térmicas

Este processo de tratamento consiste no aquecimento do solo, com o objetivo de promover a separação de contaminantes orgânicos pela volatilização ou destruição.

Pode ser realizada:

- *in situ*, por meio da injeção de vapor, aquecimento condutivo em poços térmicos ou aquecimento por eletroresistividade;
- *on site* ou *ex situ*, mediante escavação do solo e tratamento em instalações específicas.

O calor utilizado objetiva a redução da pressão de vapor dos contaminantes, redução da viscosidade, tensão superficial e aumento da solubilidade da maioria dos compostos, além de acelerar o processo de Biorremediação. Esta técnica geralmente é empregada concomitante a outras tecnologias para captação dos contaminantes desprendidos no aquecimento tais como Extração Multifásica, Extração de Vapores e Bombeamento e Tratamento. As formas mais conhecidas que utilizam o emprego do calor no solo e água subterrânea são: a Injeção de Vapor de Água, Injeção de Ar Quente, Aquecimento por Radio-frequência; Aquecimento por Eletrodos e por Resistência Elétrica. (PUJOL, 2008)

Com o aquecimento no processo *in situ* os compostos voláteis e semi voláteis se transformam em gases, que se movem mais facilmente através do solo. Os poços de coleta capturam os compostos químicos perigosos e gases que são bombeados para a superfície, onde são tratados. Os métodos térmicos podem ser usados para compostos em fase líquida não aquosa (NAPL), que não se dissolvem ou não se movem facilmente em água subterrânea (CETESB, 2001).

São processos econômicos pois possibilitam a eliminação rápida de muitos tipos de

compostos químicos do solo para muitos casos. Contudo, estes custos podem se elevar dependendo da extensão da área a ser tratada, das condições do subsolo e do tipo e concentrações de compostos químicos presentes.

Os processos térmicos estão incluídos dentre os poucos métodos capazes de eliminar fases livres não aquosas, NAPL's, evitando os altos custos de escavação do solo para redistribuição ou tratamento *ex situ*. Além disso, podem ser empregados em muitos tipos de solo, incluindo os solos argilosos, onde outros métodos não funcionariam muito bem.

Esses processos também possibilitam que se alcancem contaminações profundas no subsolo, onde a escavação seria muito difícil ou dispendiosa.

São métodos seguros quando operados adequadamente. Se existir uma chance dos gases poluírem o ar, uma cobertura deve ser colocada sobre a superfície do solo, para prevenir que escapem sem tratamento para a atmosfera. Sendo que é importante a realização de testes para garantir que a poeira e os gases emitidos estejam sendo devidamente capturados e tratados.

A desadsorção termal é uma técnica de remediação *ex situ* também conhecida como Dessorção Termal, Volatilização Térmica em Baixas Temperaturas, Dissociação Térmica e Aquecimento Controlado de Solo (TECNOHIDRO, 2020). Esta tecnologia consiste em separar fisicamente hidrocarbonetos de solos escavados utilizando para tanto calor.

Conforme informado no site da Tecnohidro (2020), dissociadores térmicos são projetados com o intuito de aquecer solos a temperaturas suficientes para causar a volatilização dos compostos e dissociá-los (separar fisicamente) do solo, sem que haja alteração em suas propriedades físicas. Dependendo dos compostos orgânicos presentes e da temperatura do sistema, estes podem ser decompostos parcial ou completamente pelos dissociadores térmicos, embora esta não seja sua função. O objetivo principal é permitir a disposição do solo em seu local de origem ou em uma nova utilização.

Após a volatilização, os hidrocarbonetos são geralmente tratados em uma unidade de tratamento secundária, como câmaras de oxidação catalítica, condensadores, ou unidade de adsorção de carbono, só então são liberados na atmosfera. Nas câmaras de oxidação, ocorre a destruição dos compostos orgânicos, enquanto que nos condensadores e unidades de adsorção de carbono os compostos orgânicos ficam capturados para posterior tratamento ou disposição (TECNOHIDRO, 2020).

Conforme informações de Essencis (2008), este sistema de tratamento apresenta como vantagens:

- custo competitivo;
- tempo de tratamento menor devido à capacidade da unidade;

- tratamento no local para áreas com grande volume de solo contaminado;
- solos tratados podem ser recolocados no local de origem ou em uma nova utilização;
- possibilidade de utilização também em solos com elevadas concentrações de hidrocarbonetos de petróleo, e
- capacidade para reduzir o BTEX- Benzeno Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos para menos de 500 ppb e o TPH -Teor de Hidrocarboneto Total de Petróleo-para menos de 500 ppm.

6.10. Oxidação Química

As tecnologias de oxidação química utilizam compostos químicos altamente oxidantes para transformar os contaminantes *in situ*, como Peróxido de Hidrogênio, Permanganato de Potássio entre outros. em formas não tóxicas através de reações químicas de oxi-redução dos composto orgânicos (TECNOHIDRO, 2020).

Embora técnicas como a atenuação natural e a biorremediação sejam menos dispendiosas, a oxidação química é indicada quando existe um limite de tempo e outras logísticas hierarquicamente mais importantes (Greenberg et alli, 1998).

De acordo com Nogueira et al. (2007), os processos oxidativos avançados (POAs) são utilizados através da geração de radicais, hidroxilas (OH[·]) e outros, com características muito reativas. Após sua geração, estes radicais reagem rapidamente e indiscriminadamente com uma grande gama de compostos orgânicos. Estas reações ocorrem via mecanismos de adição à duplas ligações ou remoção de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com oxigênio, para ao final das reações serem obtidos compostos inofensivos como CO₂ e H₂O.

Enquanto vários tipos de oxidantes têm sido utilizados no tratamento de efluentes por décadas, somente recentemente eles têm sido empregados para o tratamento *in-situ* de solos e águas subterrâneas contaminados especificamente com derivados de petróleo (USEPA, 2002).

Os oxidantes mais utilizados atualmente são aqueles com maior força de oxidação, necessária para degradar compostos como o Benzeno, força esta que é medida através do potencial de oxirredução dos compostos. Portanto, destacam-se o persulfato (potencial de -2,0 V), o peróxido de hidrogênio (-1,8 V), o ozônio (-2,1 V) e o permanganato (-1,7 V) (BLOCK, 2004).

Com um tempo suficiente de contato entre o contaminante orgânico, os oxidantes químicos podem ser capazes de converter, por exemplo, os hidrocarbonetos de petróleo a dióxido de carbono e água, com consequente redução das concentrações destes compostos tanto em solos como em águas subterrâneas.

Dentre as técnicas químicas relacionadas com os POA, as mais utilizadas são: reagente de Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+} /H⁺), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), permanganato (MnO_4^-), ozônio (O_3 /UV; O_3 /H $_2\text{O}_2$ /UV; O_3 /-OH; O_3 /H $_2\text{O}_2$), H_2O_2 /UV e fotocatalise heterogênea (TiO_2 /UV).

O reagente de Fenton destaca-se frente aos demais POA, por ser capaz de gerar o radical OH• mesmo na ausência de luz, ao contrário dos processos que utilizam a radiação ultravioleta para catalisar a reação. Além dessa vantagem, esse processo, em função da sua natureza homogênea, é de fácil implementação, mesmo para a remediação de matrizes complexas, como os solos e as águas subterrâneas (ANDRADE, 2005).

Segundo Furtado (2005) em solos muito argilosos, onde é difícil a injeção de nutrientes utiliza-se, comumente, processos oxidativos avançados (POA), com o agente “Fenton” (peróxido de hidrogênio + catalisador). Normalmente, é utilizado o ferro como agente catalisador, o que gera radicais hidroxilas livres, que oxidam os compostos orgânicos presentes no meio. O peróxido de hidrogênio residual decompõe-se em água e oxigênio e o ferro sofre precipitação. Esta inserção é um processo mais rápido podendo ser aplicado quando não há fase livre de contaminante (TECNOHIDRO, 2020).

Sua aplicação é possível a diversos tipos e granulometria de solos (silte e argiloso), como também no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COVs), incluindo dicloroetano (DCE), tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (PCE), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, assim como os compostos orgânicos semi-voláteis (SCOVs) tais como os pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e as bifenilas policloradas (PCBs).

A reação de oxidação pode causar aquecimento suficiente para ferver a água, causando a evaporação dos compostos químicos presentes nas águas subterrâneas ou transformando-os em gases. Os gases caminham através do solo até a superfície, onde são coletados e tratados.

A escolha do oxidante geralmente é feita mais pela preferência do cliente e/ou do fornecedor do que pelos métodos de seleção e avaliação. A sistemática mais apropriada para a escolha do oxidante seria através da realização de testes em laboratório, com mais de um tipo de oxidante, verificando se a reatividade é tão boa com o solo contaminado quanto com os contaminantes.

Na Tabela 13, são apresentadas a reatividade dos oxidantes para os compostos orgânicos

voláteis:

Tabela 13: Reatividade dos oxidantes com outros compostos orgânicos

Oxidante	Benzeno	Tolueno Etilbenzeno Xileno	HPAs	Fenóis
Fenton	A	A	M	A
Novo Fenton	A	A	A	A
Permanganato (K/Na)	NR	A	A	A
Persulfato Na, Fe	A	A	M	A
Persulfato Na, calor	A	A	A	A
Ozônio	M	M	A	A
Peroxônio	A	A	A	A

Fonte: Tecnohidro, 2020

A= Alta, M=Média, B=Baixa, NR= Não reage

A oxidação química não envolve necessariamente a escavação de solo ou bombeamento de água subterrânea. Os oxidantes podem ser injetados por meio de perfurações no solo, em diferentes profundidades, incluindo os poços de monitoramento perfurados durante a investigação da área. Para agilizar a descontaminação, os oxidantes podem ser injetados num poço e bombeados em outro a jusante, forçando um fluxo que auxilia na mistura dos oxidantes com os contaminantes na água subterrânea e solo. A mistura de oxidantes e contaminantes é bombeada e reinjetada no primeiro poço.(poço de recirculação).

A injeção dos oxidantes nos pontos exatos onde se encontram os contaminantes pode ser um pouco difícil, por esse motivo, antes da perfuração dos poços de injeção, devem ser estudadas as condições da subsuperfície para o conhecimento da localização e concentrações dos contaminantes, além de como os oxidantes vão se espalhar no solo e águas subterrâneas para alcançar esses contaminantes.

O processo é afetado por uma série de fatores, incluindo :

- temperatura;
- pH
- concentração de oxigênio na fase líquida (percolados e água intersticial);
- impurezas presentes;
- presença de catalisadores;
- concentração e propriedades químicas dos contaminantes;
- teor de umidade.

A oxidação química de solos, mediante a introdução de agentes oxidantes, apresenta limitações relacionadas ao consumo de agentes por outras substâncias presentes, não objeto da remediação.

Na prática, o reagente é aplicado a taxas determinadas em testes de laboratório e confirmadas por testes-piloto.

A aplicação do oxidante é realizada, em escala real, por meio de poços de injeção, estrategicamente localizados e distribuídos na área objeto, em função das características geológicas e hidrogeológicas e da extensão da área contaminada.

O processo é controlado por poços de monitoramento. O sucesso do tratamento está na maximização da dispersão e difusão do reagente através do solo, caso contrário, o tratamento ocorrerá apenas por caminhos preferenciais, sem atingir toda a massa de solos contaminados.

Dentre as desvantagens e limitações da oxidação química, podem ser citados os seguintes aspectos apresentados na Tabela 14:

Tabela 14: Vantagens e Desvantagens da Oxidação Química

Vantagens	Desvantagens
Mineralizam o poluente e não somente o transferem-no de fase;	Elevado teor de matéria orgânica no solo
Muito utilizados para refratários transformando-os em biodegradáveis	Ph do solo acima de 8
Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);	Elevados teores de dureza ou carbonatos nas águas subterrâneas
Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;	Distribuição de contaminantes até camadas muito profundas do subsolo
Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;	Elevados teores de finos no solo
Não formam subprodutos tóxicos	Heterogeneidade das formações constituintes do subsolo.
Possibilidade de remediação in-situ	
Tempo de remediação curto frente a outros processos (semanas ou meses)	
Redução dos custos de operação e monitoramento	
Causa o mínimo distúrbio nas características físicas e químicas originais do local	

Fonte: Teixeira e Jardim (2004); USEPA (2004)

O controle do processo e das reações é de fundamental importância, sobretudo no que se refere às taxas, frequência de aplicação e difusão da mistura de reagentes, para garantir a eficiência e eficácia esperadas no tratamento; bem como no que se refere às temperaturas e pressões resultantes das reações, para garantir as condições de segurança dos trabalhadores e bens a proteger.

O método de remediação que emprega a oxidação química pode ser potencialmente perigoso, pois os oxidantes são substâncias corrosivas que podem destruir certos materiais e queimar a pele. Sendo assim, as pessoas que trabalham com oxidantes devem usar roupas de proteção. Além disso, alguns oxidantes podem explodir se usados em condições inadequadas. As explosões podem ser evitadas pela execução de um projeto completo e adequado do sistema de oxidação.

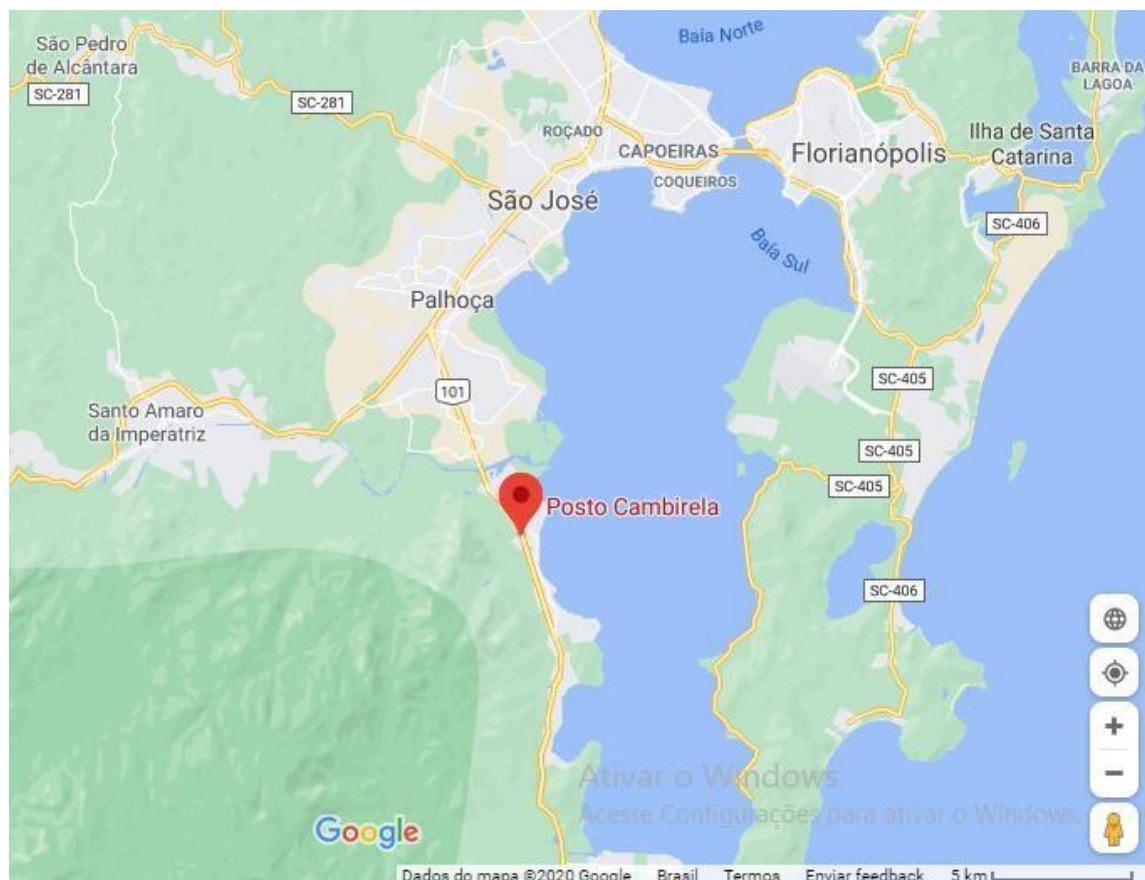
Após a oxidação química, o solo, as águas subterrâneas e o ar devem ser testados para a confirmação da eficiência do processo de limpeza do site. Sendo que o sucesso do método está na maximização da dispersão e difusão do reagente através do solo, caso contrário, o tratamento ocorrerá apenas por caminhos preferenciais não atingindo toda a massa de solos contaminados. É de fundamental importância o controle do processo, sobretudo das taxas, frequência de aplicação e difusão da mistura de reagentes, garantindo a eficiência e eficácia esperadas no tratamento; bem como as temperaturas e pressões resultantes das reações, garantindo as condições de segurança dos trabalhadores e bens a proteger.

7. EXEMPLO DE CASO REMEDIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO EM POSTO DE GASOLINA UTILIZANDO A TÉCNICA DE OXIDAÇÃO QUÍMICA

7.1 Investigação e análise de risco

O exemplo de caso em questão refere-se a um posto localizado na Rodovia BR – 101, s/nº, km 224, Praia de Fora, no município de Palhoça, estado de Santa Catarina (Figura 17). Segundo os relatórios apresentados ao órgão ambiental, a área total do terreno é de 15.279 m², sendo utilizados 690 m². Além disso, historicamente o local sempre foi um posto de combustível, com início de operação em março de 1972.

Figura 17: Localização geográfica e principais vias de acesso da área avaliada em relação a Florianópolis/SC



Fonte: Google Maps, 2020

O armazenamento subterrâneo de combustíveis possui um conjunto de 04 (quatro) tanques subterrâneos com capacidade de 30m³ cada, sendo: 01 (um) tanque pleno para diesel comum, 01 (um) tanques bipartido com capacidade total de 30m³ e 01 (um) tanques tripartido com capacidade total de 30m³, 01 (um) tanque pleno com capacidade total de 15m³ para diesel comum. Os produtos armazenados nos tanques subterrâneos compreendem: gasolina comum, gasolina aditivada, etanol, diesel comum e diesel S-10. (WAB Biotecnologia Ambiental, 2016)

Na região, a ocupação do solo é predominantemente comercial e residencial (Figura 18). Não foram identificados poços de captação de água subterrânea no entorno, no entanto, foram identificadas rede de drenagem de águas pluviais, rede subterrânea de serviços e fossa séptica em área urbana.

Figura 18: Imagem de satélite da área em estudo com limite de entorno de 200 metros a partir de seu perímetro (círculo tracejado)



Fonte: Google Earth, 2015

Como características da geologia local, pode-se dizer que o embasamento na área do Posto 1 é composto pela Suíte intrusiva Pedras Grandes (570 Ma). A litoestratigrafia é composta por granitos intrusivos alcalinos, leucocráticos, em geral sienogranitos, granulação média a grossa, isótopos e homogêneos. Além de quartzo, feldspatos sódicos e cálcicos, biotitas e hornblenda, podendo apresentar piroxênios sódicos. O Posto 1 está situado sobre os depósitos aluvionares do Terciário e Quaternário que são compostos por terraços de sedimentos são constituídos por cascalhos, areias argilosas e argila-arenosas localmente com laterização.

A investigação da Geologia Local foi realizada por meio de 05 (cinco) sondagens a trado mecanizado helicoidal e o perfil litológico das sondagens determinou que o subsolo possui homogeneidade litológica marcante, com diferenciações granulométricas incipientes. A porção superficial do substrato local, abaixo dos paralelepípedos apresenta horizonte composto por aterro de areia grossa até o nível d'água (2,0m). A partir desta profundidade a composição do solo é de areia argilosa com ocorrência de areia média e porções brancas argilosas. A compactação do solo é baixa até o nível do aquífero livre, identificado em média a 2,0 metros de profundidade. (WAB Biotecnologia Ambiental, 2016).

Os resultados da amostra indeformada/deformada, coleta em profundidade de 2,5 metros, e os resultados obtidos na execução do ensaio granulométrico estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Resultados da amostra Indeformada/Deformada em profundidade de 2,5 metros

Parâmetro	Unidade	Resultado
Fração de Carbono Orgânico	mg/mg	<0,00165
Densidade Aparente	g/cm ³	0,92
Densidade Real	g/cm ³	2,38
Porosidade total	%	61,2
Porosidade efetiva	%	4,6
Condutividade elétrica	ms/cm	0,32
pH	-	-
Umidade	%	12,3

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

Tabela 16: Resultados do ensaio granulométrico para amostra coletada em profundidade de 2,5 metros.

Parâmetro	Unidade	Resultado
Grânulo	%	2
Areia muito grossa	%	2,8
Areia grossa	%	4,9
Areia média	%	7,4
Areia fina	%	8,2
Areia muito fina	%	2,9
Areia Total	%	28,2
Silte	%	17,3

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

O sistema hidrogeológico é composto por rochas sedimentares da Bacia do Rio Cubatão. Para caracterização hidrogeológica da área e delimitação de uma possível contaminação das águas subterrâneas, foram instalados nos locais das sondagens mais 05 (cinco) poços de monitoramentos, denominados PM-06, PM-07, PM-08, PM-09, PM-10, tendo em vista que os poços PM-01 a PM-05 já existiam na área. Os poços de monitoramento PM-03, e PM-04 foram reinstalados, pois verificou-se que os poços estavam danificados e o PM-03 estava seco pela segunda campanha consecutiva. Além disso, foram instalados, mais 04 (quatro) novos poços de monitoramento (PM-11, PM-12, PM-13 e PM-14) com o objetivo de delimitar a pluma identificada. As informações técnicas referentes aos poços instalados são indicadas na Tabela 17 e o seu posicionamento geográfico na Figura 19.

Tabela 17: Informações dos poços de monitoramento

Poços de monitoramento					
Pontos	Profundidade (m)	Nível de Água (m)	Coluna de Água (m)	Cota Corrigida (m)	Carga Hidráulica (m)
PM-01	2,10	1,60	-	16,42	14,82
PM-02	2,05	SECO	-	16,08	-
PM-03	2,71	2,02	0,69	16,14	14,12
PM-04	2,80	2,35	0,45	16,00	13,85
PM-05	2,76	2,00	-	15,63	13,63
PM-06	3,05	2,02	1,03	15,87	13,85
PM-07	3,24	2,22	1,02	15,81	13,59
PM-08	3,22	2,02	1,20	15,53	13,51
PM-09	3,41	2,41	1,00	15,19	12,78
PM-10	3,20	1,45	1,75	16,00	14,55
PM-11	3,27	3,04	0,23	15,78	12,78
PM-12	2,71	1,64	1,07	16,13	12,78
PM-13	3,60	2,07	1,53	16,01	12,78
PM-14	3,50	1,45	2,05	15,48	12,78

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

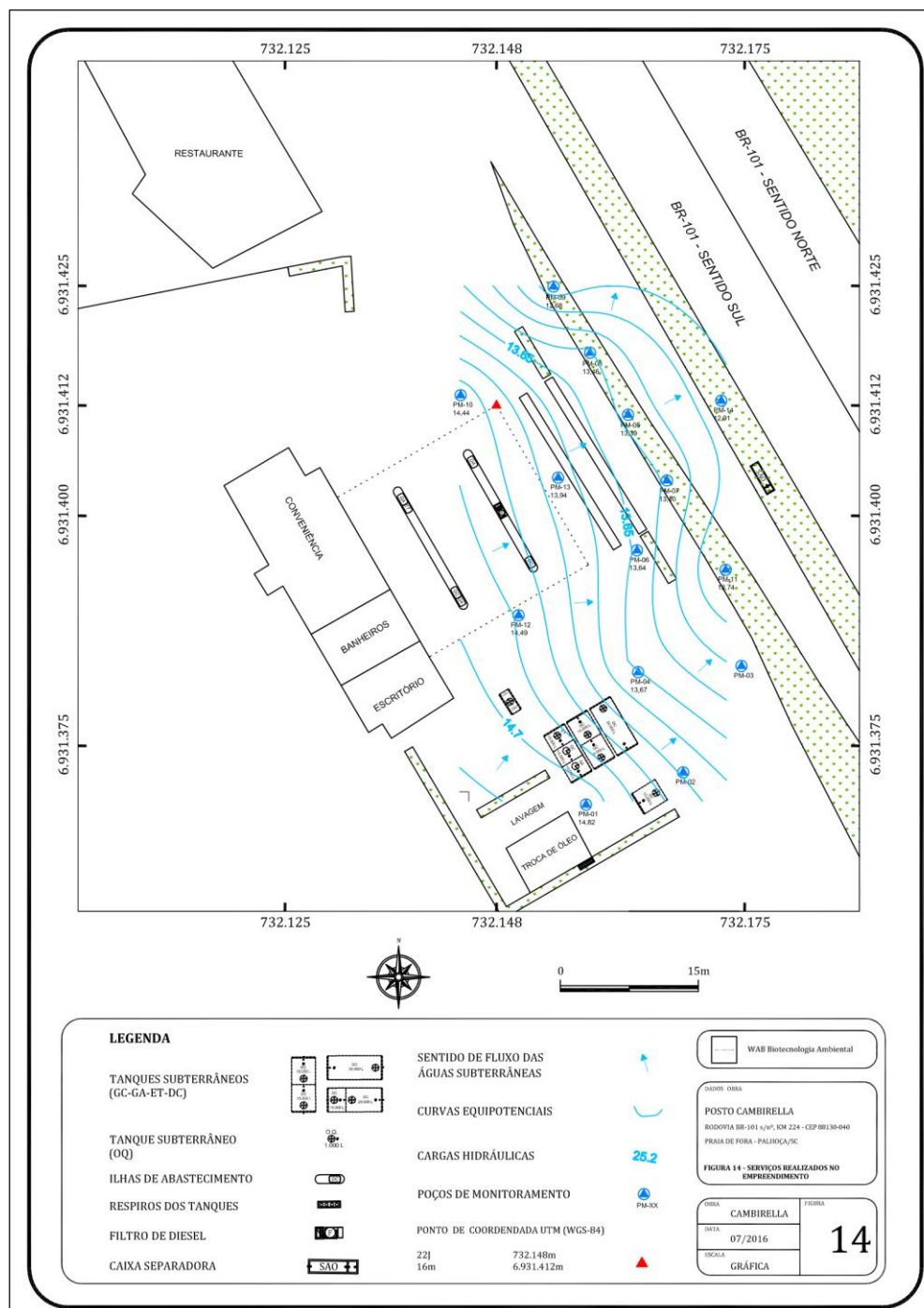
De acordo com o monitoramento do nível d'água realizado nos poços de monitoramento, observa-se que o aquífero é livre e encontra-se em média a 2,00 metros de profundidade.

A condutividade hidráulica (k) foi calculada em $2,42 \times 10^{-2}$ m/dia, verificada através de ensaio de slug test no PM-06, correspondente a solos com predominância de granulometria areia argilosa, assim tem-se também o valor estimado da porosidade específica de 6% (FETTER, 1993).

A velocidade média de escoamento das águas subterrâneas calculada através da Lei de Darcy é de: $4,59 \times 10^{-2}$ m/dia – 1,37 m/mês - 16,78 m/ano.

O Mapa potenciométrico (Figura 18) foi obtido a partir da interpolação dos dados de carga hidráulica, através de isolinhas equipotenciais para o fluxo das águas subterrâneas. A análise deste mapa evidencia que a direção preferencial do fluxo da água subterrânea possui direção Sudoeste (SW) – Nordeste (NE).

Figura 19: Mapa potenciométrico



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

Em 2015 o Posto 1 apresentou o Relatório de Investigação Detalhada em postos de combustíveis realizado pela Consultoria A. A coleta das amostras foi realizada em 21/06/2016 e destinou-se à análise dos parâmetros BTEX, HPAs e TPH fingerprint. Não foram observadas espessuras de fase livre na área do posto, sendo apenas constatada a presença de uma película

de 0,3 cm no PM-05.

Foram coletadas 14 (quatorze) amostras de solo subsuperficial para avaliação da presença de fase retida por hidrocarbonetos derivados de petróleo, destas as sondagens, ST-03 (1555,9 mg/kg) ST-06 (9632,0 mg/kg), ST-08 (1473,0 mg/kg), ST-10 (6862,0 mg/Kg) e ST-13 (3101,0 mg/Kg), apresentaram concentrações acima dos parâmetros quando comparados à resolução CONAMA 420 (1000 mg/Kg) para o TPH Total.

Ainda desta campanha, os resultados das análises químicas das amostras de água subterrânea estão apresentados nas Tabelas 18 e 19:

Tabela 18: Informações dos poços de monitoramento

Parâmetros		PM-1 (ug/L)	PM-3 (ug/L)	PM-4 (ug/L)	PM-5 (ug/L)	PM-6 (ug/L)	PM-7 (ug/L)	LQ (ug/L)	VALORES ORIENTADORES CONAMA 420/2009 (ug/L)
BTEX	Benzeno	nd	4,957	58,419	31,621	nd	10,530	1,0	5
	Tolueno	nd	22,976	1,703	nd	nd	nd	1,0	700
	Etilbenzeno	nd	136,247	237,447	205,508	1	4,026	1,0	300
	m,p - xilenos	nd	55,873	12,519	67,146	nd	nd	2,0	
	o - xilenos	nd	5,408	1,564	17,743	nd	nd	1,0	500
	Xilenos	nd	61,280	14,082	84,889	nd	nd	2,0	
HPA	Benzo(a)pireno	nd	nd	nd	2,312	nd	nd	0,01	0,7
	Benzo(b)fluoranteno	nd	nd	nd	2,81	-	nd	0,01	-
	Benzo(k)fluoranteno	nd	nd	nd	<LQ	nd	nd	0,01	0,05
	Criseno	nd	nd	nd	58,001	nd	0,032	0,01	0,05
	Acenaftileno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	-
	Fluoreno	< 0,01	nd	0,889	78,282	0,021	1,254	0,01	-
	Antraceno	nd	nd	0,038	nd	nd	0,042	0,01	5
	Benzo(g,h,i)perileno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,5
	Fenantreno	0,04	nd	1,023	10,818	0,012	2,138	0,01	140
	Dibenzo(a,h)antraceno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,18
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,17
	Pireno	nd	nd	0,021	47,442	nd	0,042	0,01	-
	Acenafteno	nd	nd	0,449	20,316	0,011	0,462	0,01	-
	Fluoranteno	nd	nd	0,011	nd	nd	0,017	0,01	1
	Naftaleno	0,016	nd	36,1	186,04	0,154	56,95	0,01	140
	Benzo(a)antraceno	nd	nd	<LQ	15,823	nd	<0,01	0,01	1,75
TPH Fingerprint	TPH gasolina (C8-C11)	nd	nd	<2,0	<400	nd	2,39	2,0	-
	TPH querosene (C11-C14)	nd	nd	nd	<400	nd	<2,0	2,0	-
	TPH diesel (C14-C20)	nd	nd	8,12	24568	nd	21,76	2,0	-
	TPH óleo lubrif. (C20-C40)	nd	nd	nd	<15,0	nd	nd	2,0	-
	TPH Total	< 100	nd	713,0	944469,0	111	1271,0	100,0	600

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

Legenda: nd - não detectado; ● - valor acima do limite aceitável pela legislação

Tabela 19: Informações dos poços de monitoramento

Parâmetros		PM-8 (ug/L)	PM-9 (ug/L)	PM-10 (ug/L)	PM-11 (ug/L)	PM-12 (ug/L)	PM-13 (ug/L)	PM-14 (ug/L)	LQ (ug/L)	VALORES ORIENTADORES CONAMA 420/2009 (ug/L)
BTEX	Benzeno	nd	nd	nd	nd	13,099	53,585	nd	1,0	5
	Tolueno	nd	nd	nd	nd	<1,0	1,234	nd	1,0	700
	Etilbenzeno	<1,0	21,9399	47,782	nd	79,959	13,947	2,834	1,0	300
	m,p - xilenos	nd	<2,0	6,151	nd	5,418	6,336	11,161	2,0	
	o - xilenos	nd	nd	nd	<1,0	nd	2,198	2,893	1,0	500
	Xilenos	nd	<2,0	6,151	<1,0	5,418	8,534	14,055	2,0	
HPA	Benzo(a)pireno	nd	nd	0,018	nd	0,021	<0,050	<0,050	0,01	0,7
	Benzo(b)fluoranteno	nd	nd	0,019	nd	0,024	nd	<0,050	0,01	-
	Benzo(k)fluoranteno	nd	nd	0,015	nd	0,012	nd	<0,050	0,01	0,05
	Criseno	nd	<0,01	0,038	nd	0,27	nd	<0,050	0,01	0,05
	Acenaftileno	nd	<0,01	0,033	<0,01	nd	0,019	<0,050	0,01	-
	Fluoreno	0,07	0,224	0,908	1,34	3,523	1,24	1,06	0,01	-
	Antraceno	nd	<0,01	0,155	nd	0,207	0,126	<0,050	0,01	5
	Benzo(g,h,i)perileno	nd	nd	0,011	nd	<0,01	nd	<0,050	0,01	0,5
	Fenantreno	<0,01	0,104	1,271	<0,01	5,837	1,816	1,42	0,01	140
	Dibenzo(a,h)antraceno	nd	nd	<0,01	nd	<0,01	nd	<0,050	0,01	0,18
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	nd	0,012	nd	<0,01	nd	<0,050	0,01	0,17
	Pireno	<0,01	0,012	0,167	<0,01	0,259	0,112	<0,050	0,01	-
	Acenafteno	0,035	0,11	0,361	<0,01	1,571	0,487	0,34	0,01	-
	Fluoranteno	nd	<0,01	0,246	nd	0,128	0,179	<0,050	0,01	1
	Naftaleno	0,039	184,0	15,138	0,033	16,072	10,627	5,49	0,01	140
	Benzo(a)antraceno	nd	nd	0,029	nd	0,071	nd	<0,050	0,01	1,75
TPH Fingerprint	TPH gasolina (C8-C11)	nd	nd	nd	nd	3,74	nd	<2,0	2,0	-
	TPH querosene (C11-C14)	nd	nd	nd	nd	5,38	nd	nd	2,0	-
	TPH diesel (C14-C20)	nd	2,2	17,5	nd	116,63	nd	nd	2,0	-
	TPH óleo lubrif. (C20-C40)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,0	-
	TPH Total	<100,0	203,0	1037,0	<100,0	4556,0	292,0	286,0	100,0	600

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

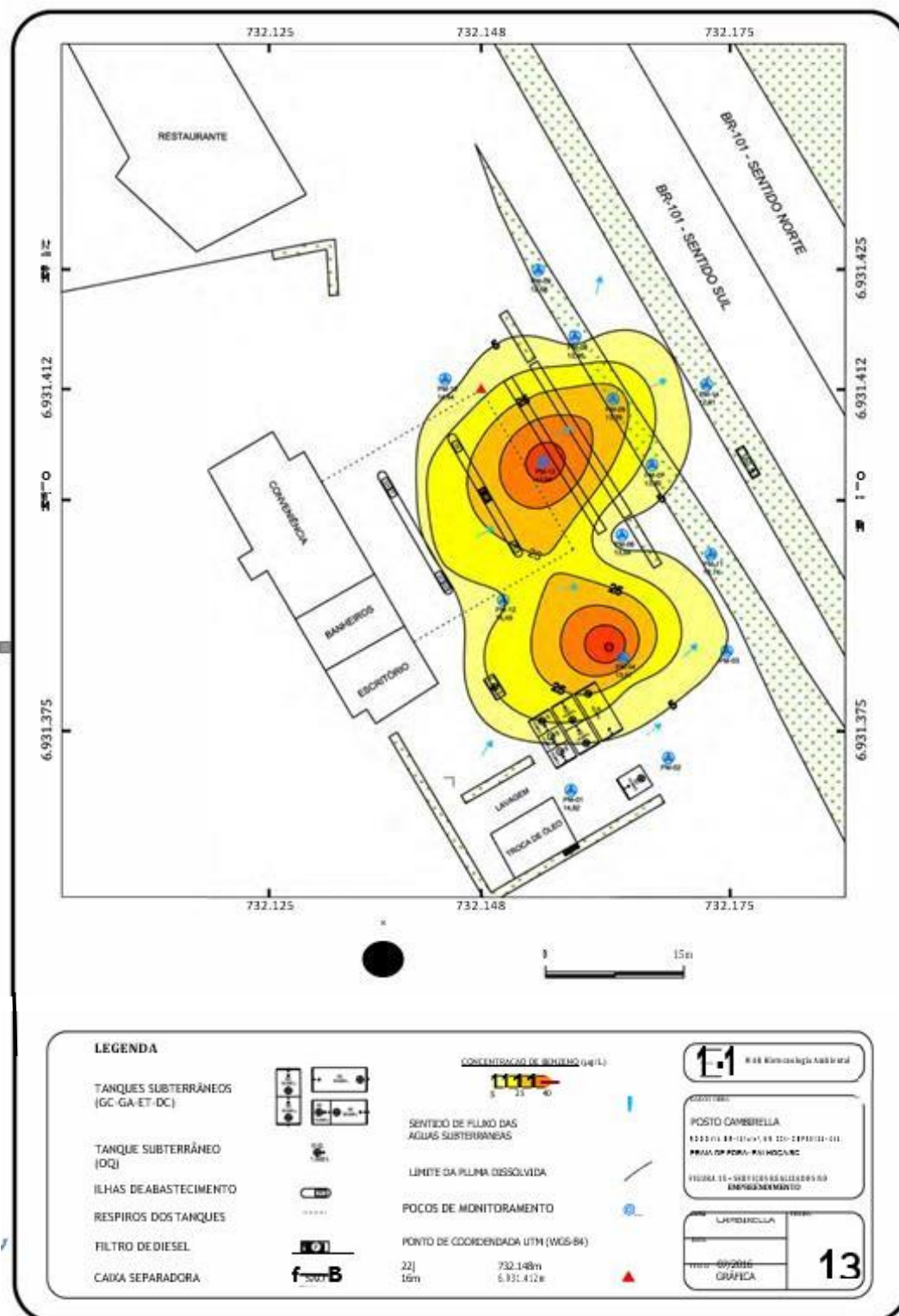
Legenda: nd - não detectado; ● - valor acima do limite aceitável pela legislação

A partir dos resultados observamos que 06 (seis) dos 14 (catorze) poços apresentaram concentrações de BTEX acima do máximo aceitável pela Resolução CONAMA 420/09 para o benzeno. Além disso, os poços PM-05, PM -09 e PM-12 apresentaram valor acima do exigido pela norma para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs. Por fim, quanto ao parâmetro de TPH foram identificados cinco poços com resultado acima da concentração

máxima aceitável de 600 ug/L, estes foram: PM-04, PM-05, PM-07, PM-10 e PM-12.

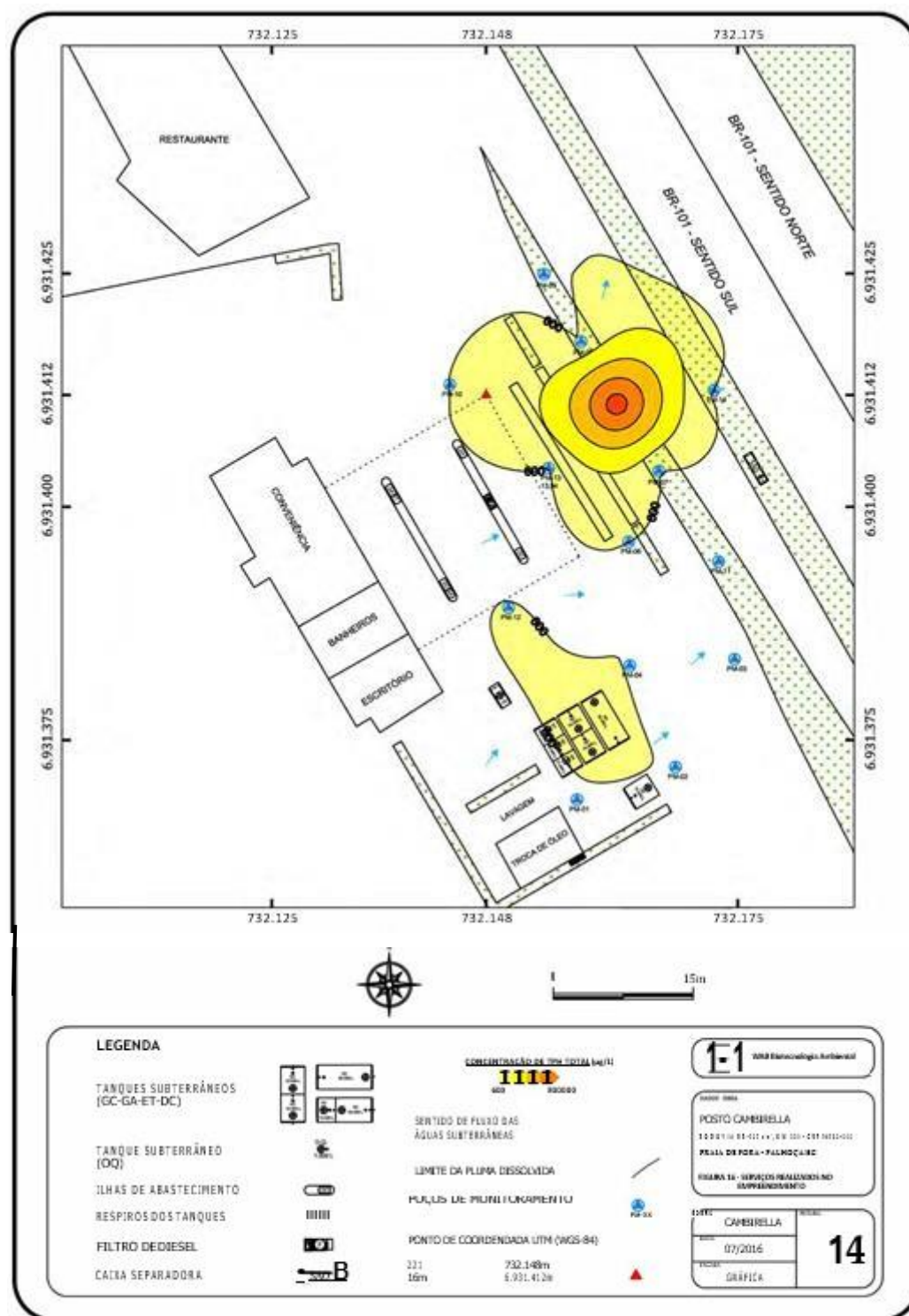
As Figuras 20 e 21 representam as plumas de contaminação obtidas através da investigação detalhada para os compostos de benzeno e TPH total.

Figura 20: Pluma de contaminação de benzeno



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

Figura 21: Pluma de contaminação de TPH total



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

Em setembro de 2016, foi realizada uma análise de risco onde se concluiu que a contaminação do Posto 1 apresentava risco a saúde e segurança da população local, sendo necessária a implantação de medidas de remediação para o site até serem atingidas as metas

de remediação estabelecidas na análise de risco.

A partir dos dados de risco calculados na etapa anterior estipulou-se o valor da concentração máxima aceitável e definição das metas de remediação a serem alcançadas.

Na Tabela 20 podem ser observadas as concentrações máximas de interesse (CMAs) estipuladas em função das concentrações risco no modelo conceitual proposto por receptor definido.

Os valores mais restritivos de cada composto devem ser considerados como índices alvo da remediação a ser implantada.

Tabela 20: CMA calculados para os receptores considerados

Meio	Composto	Vias de Exposição Residencial/Urbano Criança	Unidade	CMA (1)	CMD (2)
Água	Benzo(a)pyrene	Contato Dérmico	µg/L	0,12	2,312
Água	Benzo(a)anthracene	Contato Dérmico	µg/L	4,0	15,823
Solo	Benzo(a)pyrene	Contato Dérmico	mg/kg	0,119	0,25

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

Nota: (1) – Concentração máxima aceitável. (2) – Concentração máxima detectada na área.

Posteriormente, foi elaborado um "Plano de Remediação Ambiental", selecionando a técnica mais adequada para as condições encontradas. Neste contexto foi implantada a técnica de remediação por processo de oxidação avançada (POA) com o objetivo de reduzir as concentrações de hidrocarbonetos dissolvidos em água que excediam os limites estabelecidos na análise de risco.

Os fatores preponderantes para a escolha dessa técnica são listados abaixo:

- Fase livre inexistente, permitindo o uso de técnicas de remediação para remoção exclusiva de fases residuais no solo ou em fase dissolvida;
- A geologia local composta por solo arenoso, com baixo teor de matéria orgânica e comportamento isotrópico, o que facilita o acesso do agente oxidante à região contaminada;
- Possibilidade da remediação ser *in situ*, sem a necessidade de pós tratamento e disposição final;
- Possui um tempo de remediação curto em comparação a outros processos;
- Menor custo para operação e monitoramento.

A partida do sistema ocorreu em 06 de fevereiro de 2017 e desde então foram realizados monitoramentos periódicos para avaliar a eficiência do processo de remediação.

7.2 Descrição e Operação do Sistema de Remediação

A técnica instalada no local foi um sistema do tipo processo oxidativo avançado e conforme explicado no anteriormente é uma técnica de remediação de solo e águas subterrâneas, onde são injetadas substâncias oxidantes no solo. Estas substâncias geram radicais hidroxilas (-OH) que reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, por adição a dupla ligação, abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas ou pela adição radicalar nos compostos aromáticos. Isso resulta em radicais orgânicos que, menos estáveis, propiciam uma série de reações de degradação, terminando nos produtos de mineralização, como CO₂ e H₂O.

Para esse processo foi utilizada como substância oxidante o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) juntamente de sais de ferro como catalisadores da reação, formando assim o Reagente de Fenton.

A injeção de agente oxidante foi realizada a montante e dentro da pluma de contaminação para acelerar o processo de descontaminação. Foram 12 (doze) campanhas de injeção que ocorreram de fevereiro/2017 a fevereiro/2018. A Tabela 21 a seguir apresenta os pontos de injeção do agente oxidante e as concentrações utilizadas por campanha de oxidação:

Tabela 21: Pontos de injeção de agente oxidante e concentrações utilizadas por campanha

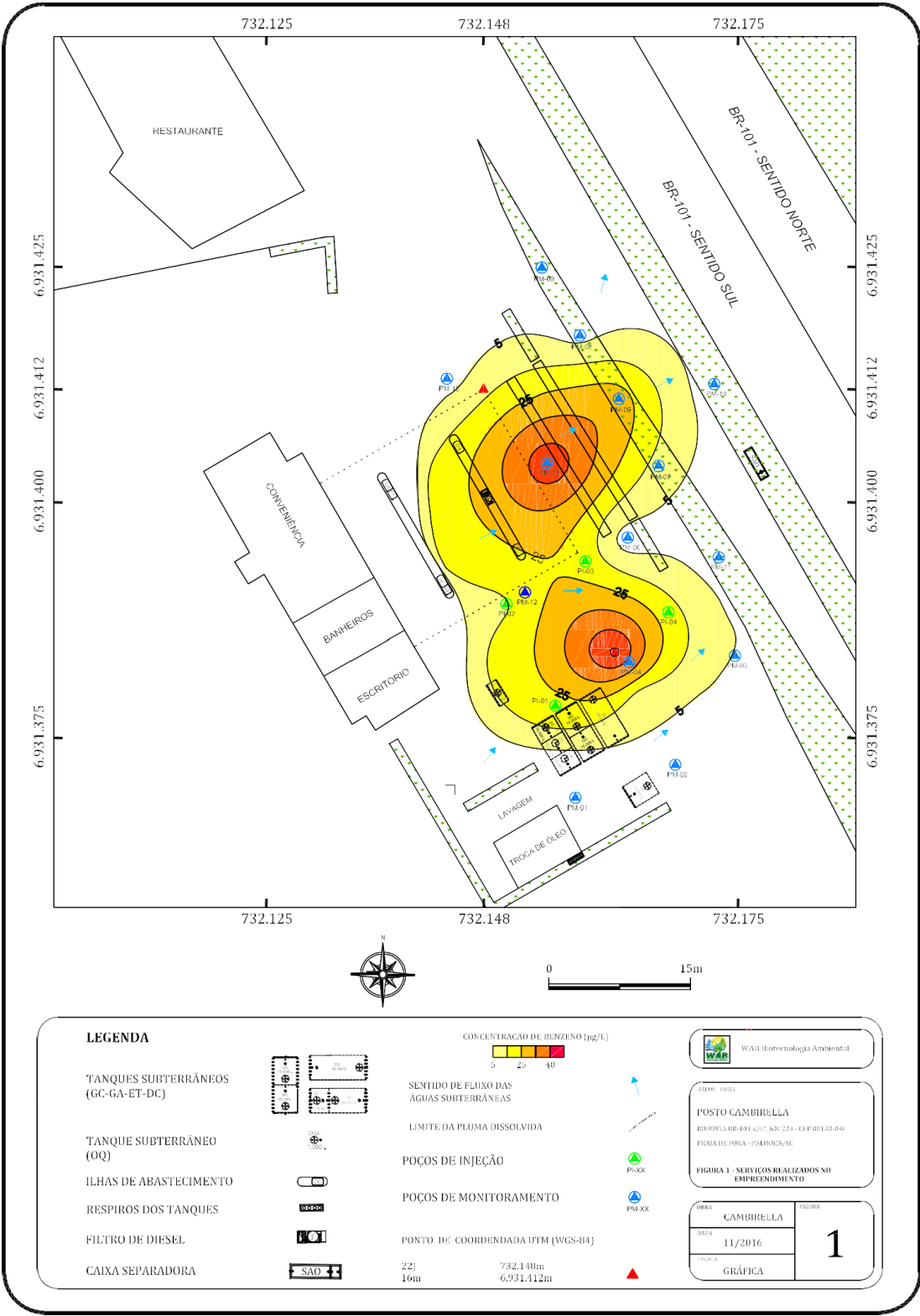
PONTOS DE INJEÇÃO	SOLUÇÃO	CONC. %
PI-01	120L	35
PI-02	120L	35
PI-03	120L	35
PI-04	120L	35
PRESSÃO DE INJEÇÃO (PSI)	100	
VAZÃO DE INJEÇÃO (L/MIN)	20	
VOLUME TOTAL INJETADO (L)	480	

Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

A Figura 22 apresenta os pontos de injeção do agente oxidante por campanha de

injeção (PI-01 a PI-04).

Figura 22: Indicação dos pontos de injeção do agente oxidante por campanha



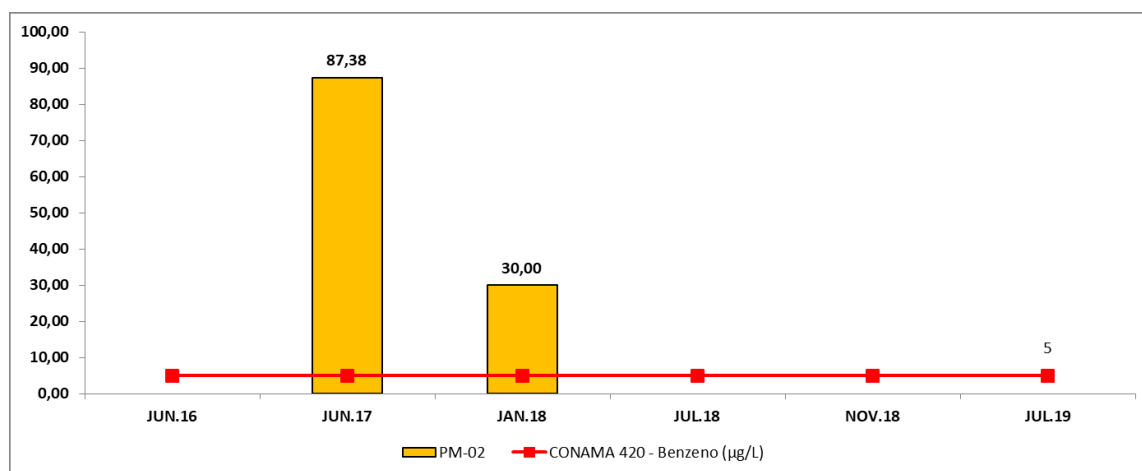
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2016

7.3 Resultados da Remediação Ambiental

Durante o processo de remediação no local, foram realizadas cinco campanhas de monitoramento analítico, entre abril/2017 e julho/2019, de modo que fornecesse dados para avaliar com precisão a eficiência do sistema de tratamento ambiental e adaptá-lo as novas condições da contaminação do *site*. Em 18/12/2019 a Consultoria A apresentou o Plano de Monitoramento para Encerramento e Reabilitação com os resultados da remediação até o momento que podem ser visualizados nos gráficos subsequentes.

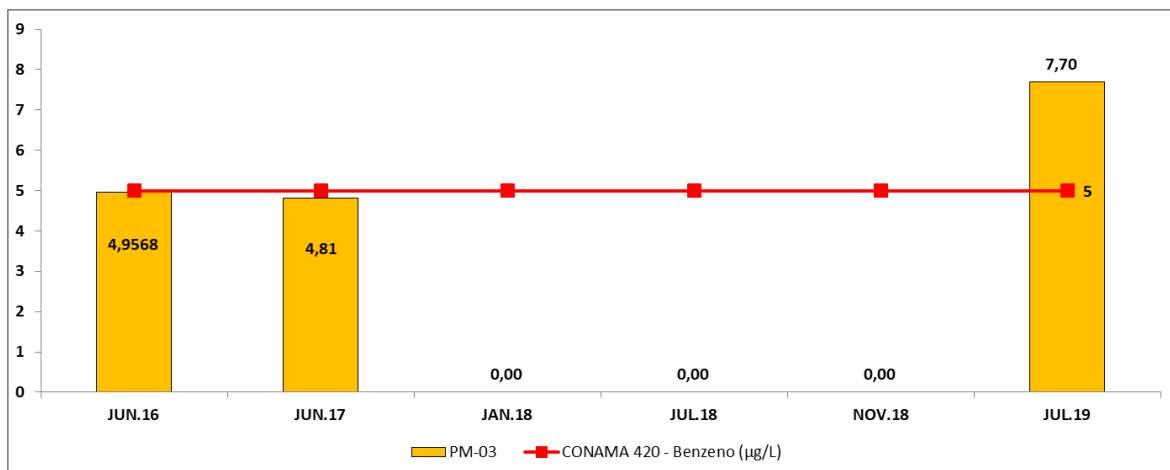
Para melhor visualização da evolução da presença de fase dissolvida na área dos poços de monitoramento, pode-se observar nos gráficos ilustrados nas Figuras 23 a 28 a variação das concentrações do composto Benzeno.

Figura 23: Comparativo em relação à concentração de Benzeno, com o CONAMA 420/2009 (5µg/L) - PM 02



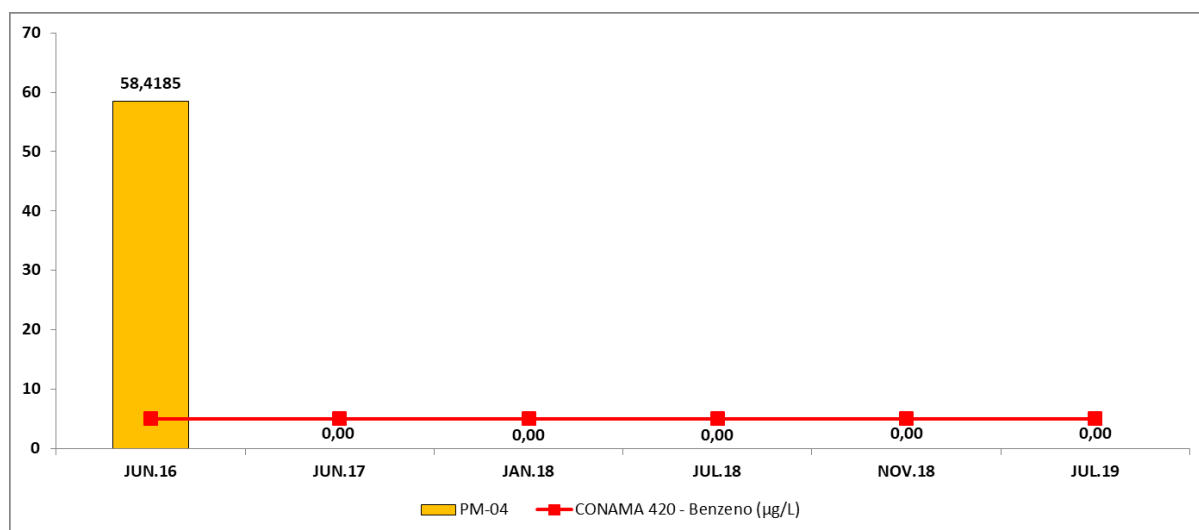
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 24: Comparativo em relação à concentração de Benzeno, com o CONAMA 420/09 (5µg/L) - PM 03



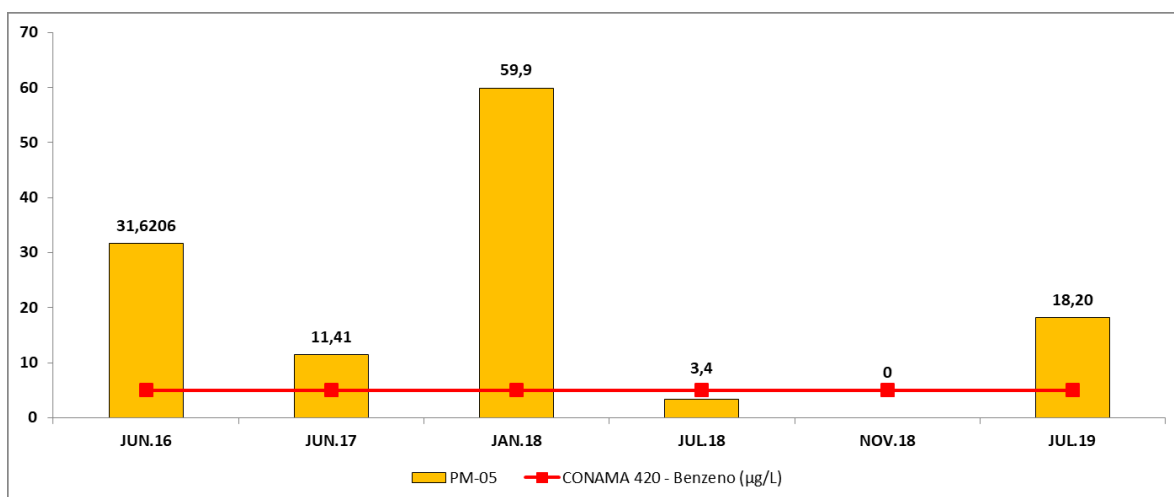
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 25: Comparativo em relação à concentração de Benzeno, com o CONAMA 420/2009 (5µg/L) - PM 04



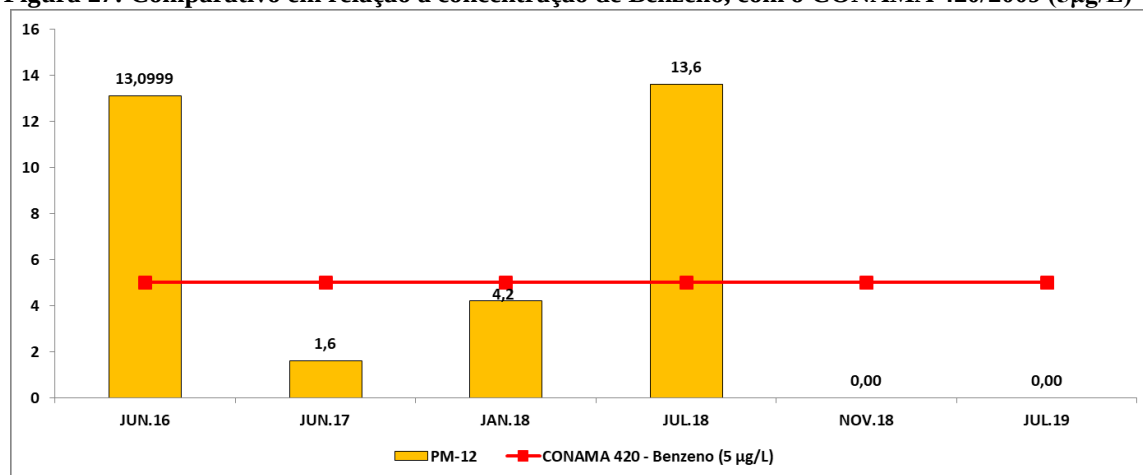
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 26: Comparativo em relação à concentração de Benzeno, com o CONAMA 420/2009 (5µg/L) - PM 05



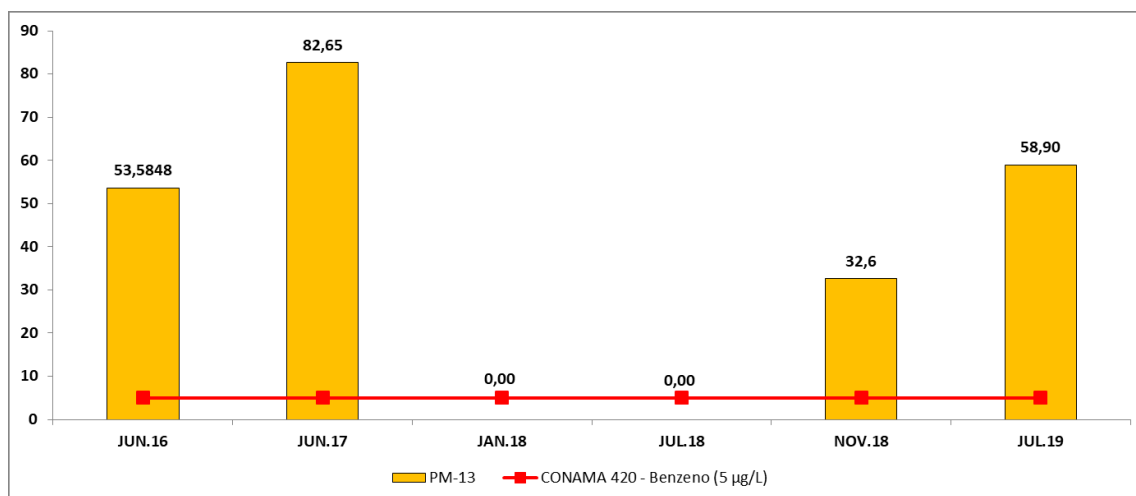
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 27: Comparativo em relação à concentração de Benzeno, com o CONAMA 420/2009 (5µg/L) - PM 12



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 28: Comparativo em relação à concentração de Benzeno, com o CONAMA 420/09 (5µg/L) - PM 13

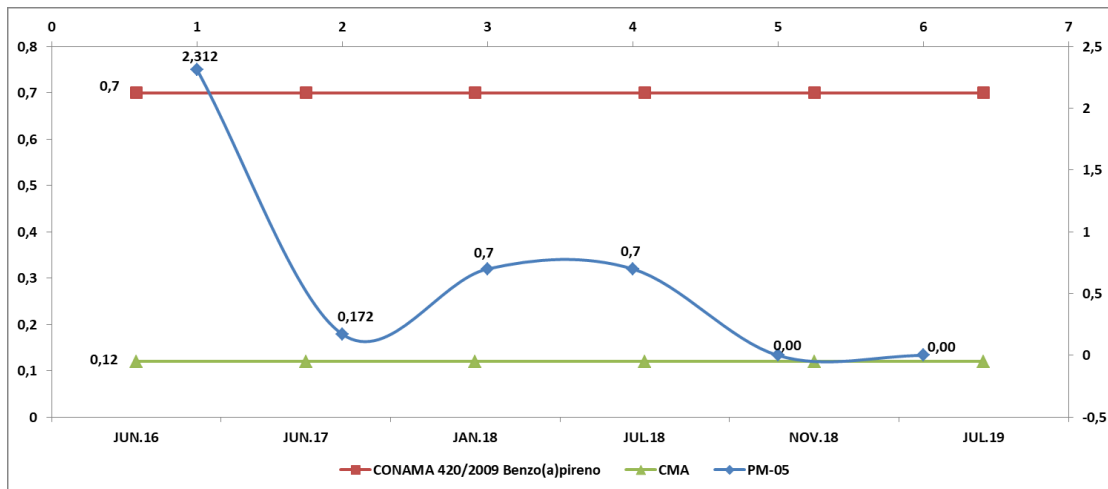


Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

No que se refere à análise dos resultados analíticos das amostras de água subterrânea coletadas para BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), referentes ao quinto monitoramento é possível observar uma redução das concentrações de todos os compostos analisados em todos os poços amostrados, com exceção dos PM-03 e PM-13 onde a concentração final ficou maior que a inicial, o que pode ter sido causado pela mobilidade do contaminante. Sendo assim, ainda foi detectado este benzeno acima do CONAMA 420 no PM-03 (7,70µg/L), PM-05 (18,20µg/L) e PM-13 (58,90µg/L).

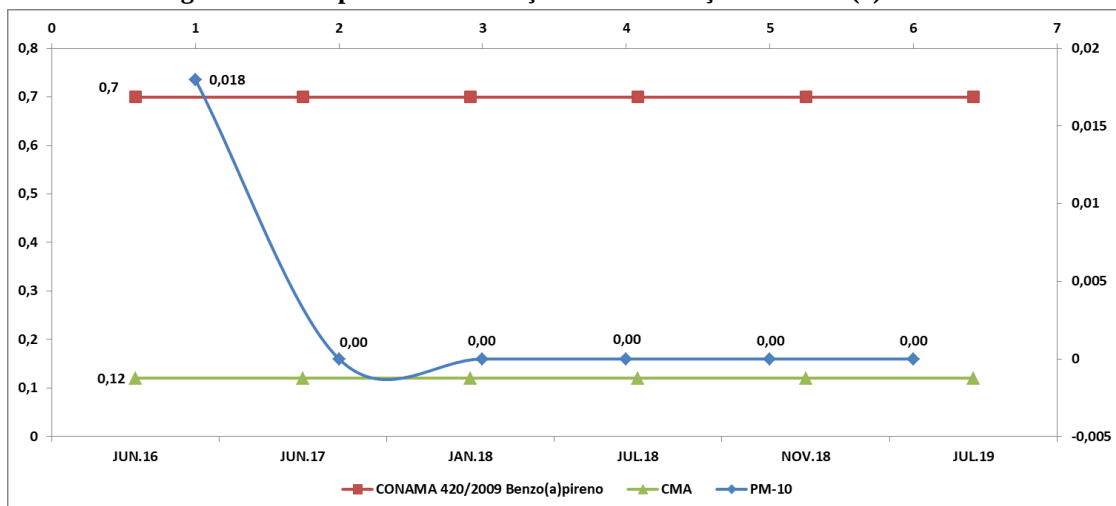
Nas Figuras 29 a 32 foi demonstrada a evolução das concentrações de fase dissolvida para o composto Benzo(a) Pireno através da comparação com o valor constante na Resolução CONAMA 420/2009 (0,7µg/L) e a concentração máxima aceitável (CMA) calculada na Análise de Risco a Saúde Humana (0,12µg/L) para os poços PM-05, PM-10, PM-12 e PM-13.

Figura 29: Comparativo da cocentração de Benzo(a)Pireno – PM-05



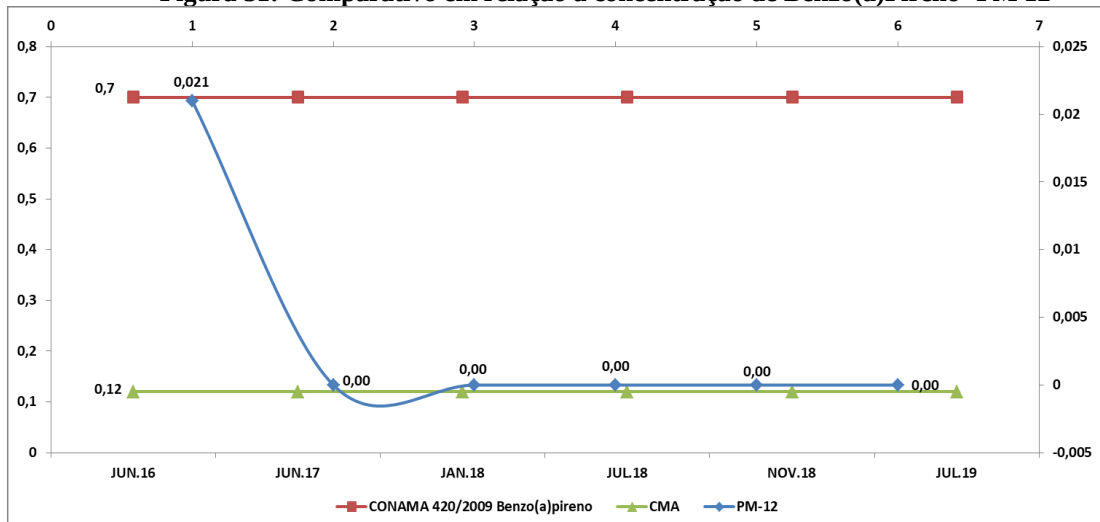
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 30: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)Pireno - PM 10



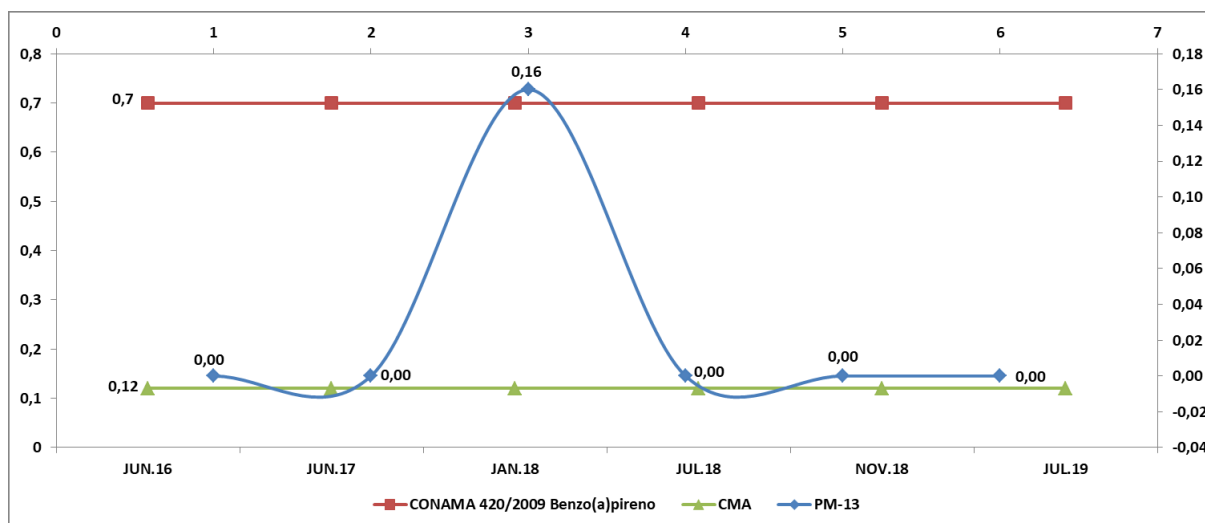
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 31: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)Pireno- PM 12



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

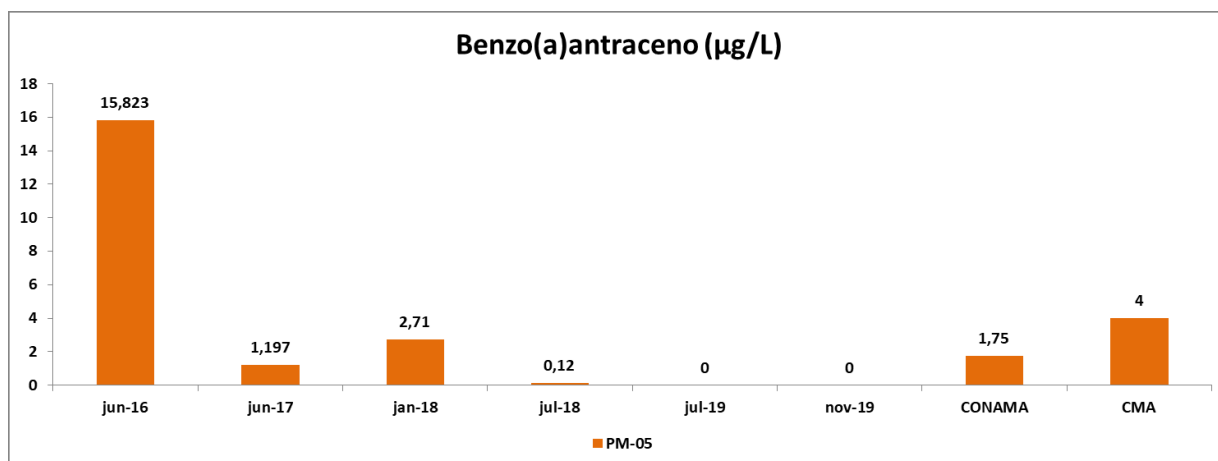
Figura 32: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)Pireno- PM 13



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

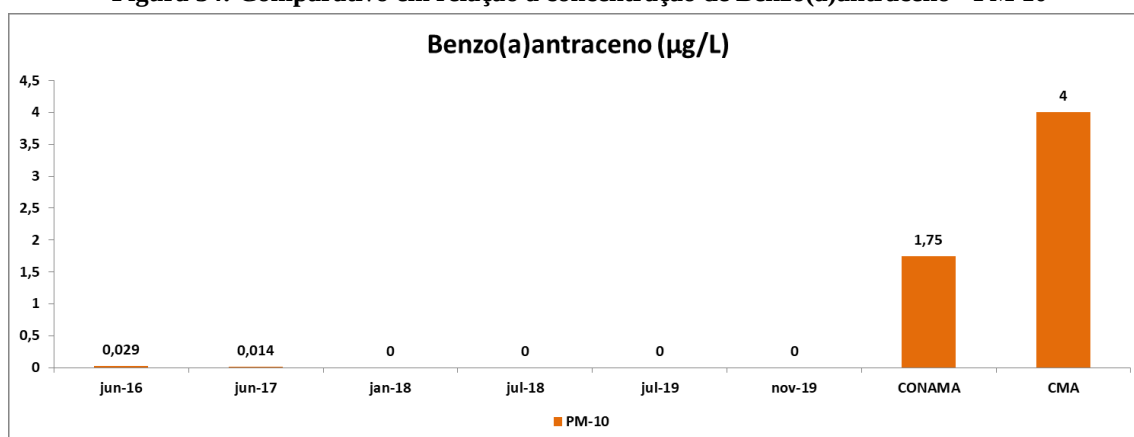
Nas Figuras 33 a 36 constam a evolução das concentrações de fase dissolvida para o composto Benzo(a) antraceno através da comparação com o valor constante na Resolução CONAMA 420/2009 (1,75 µg/L) e a concentração máxima aceitável (CMA) calculada na Análise de Risco a Saúde Humana (4,0 µg/L) para os poços PM-05, PM-10, PM-12 e PM-13.

Figura 33: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)antraceno - PM 05



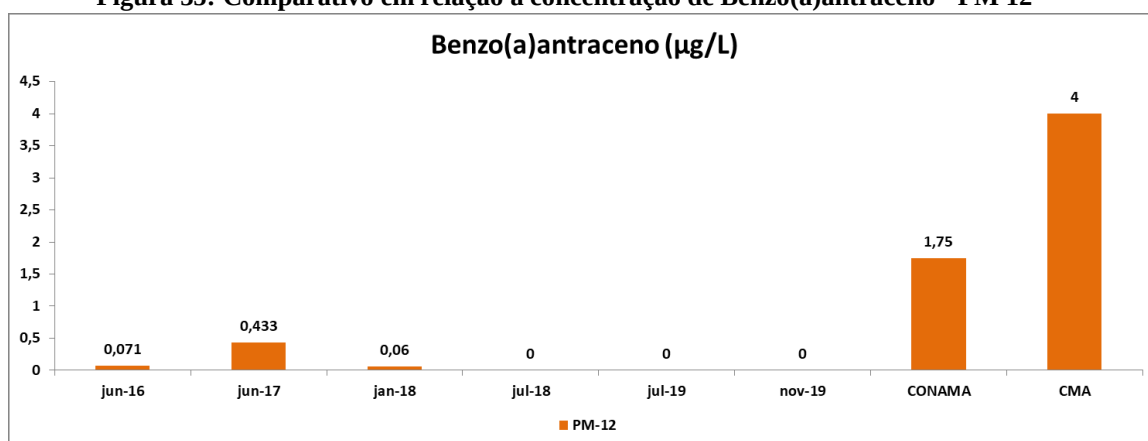
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 34: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)antraceno - PM 10



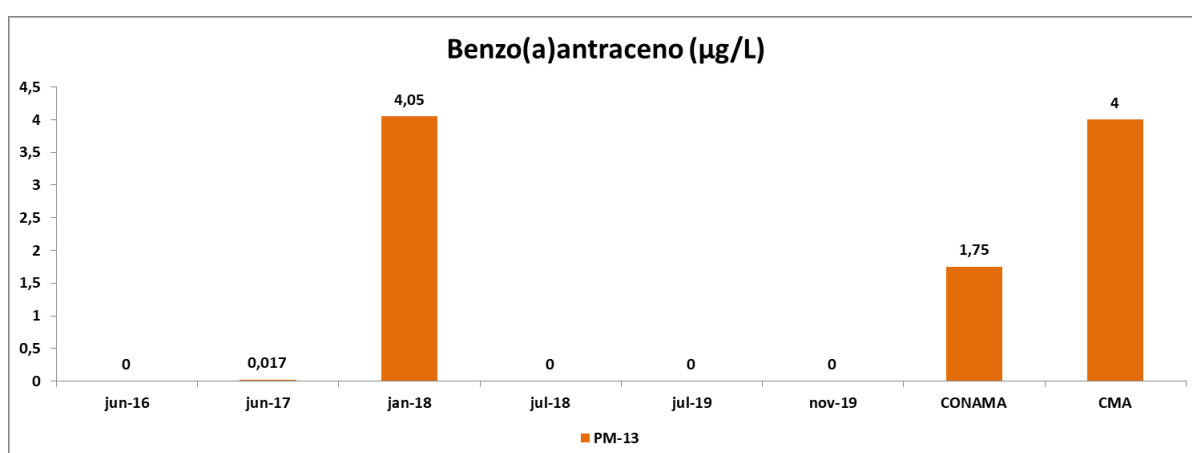
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 35: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)antraceno - PM 12



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

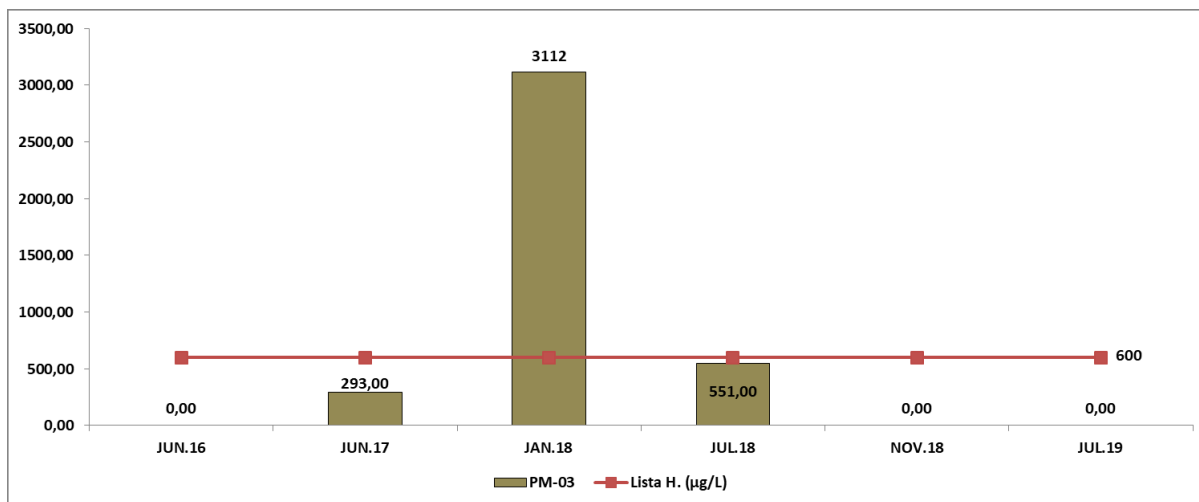
Figura 36: Comparativo em relação à concentração de Benzo(a)antraceno - PM 13



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

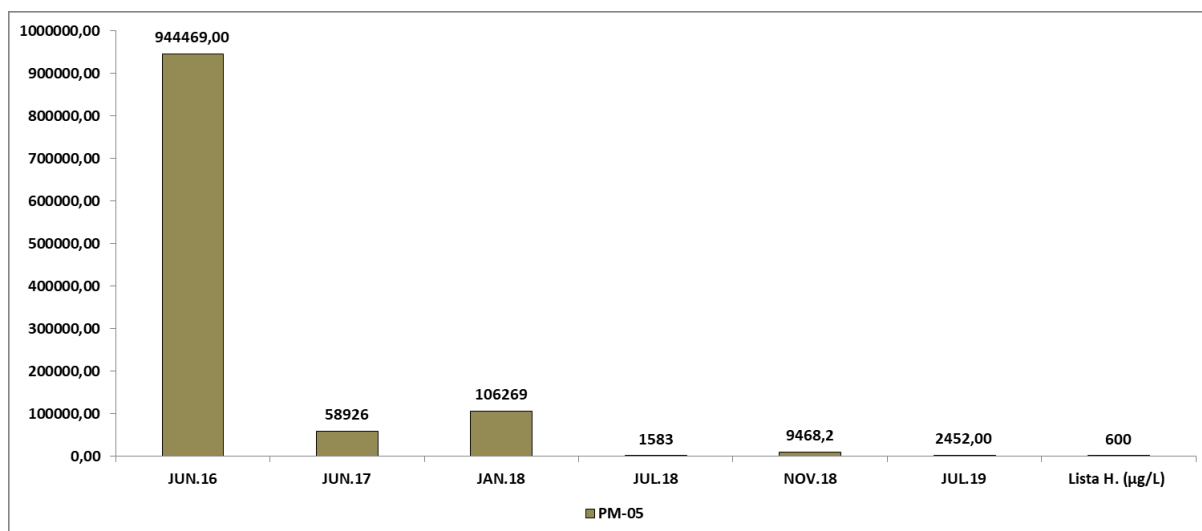
Por fim, tem-se as Figuras 37 a 42 com o comparativo em relação à concentração de TPH, o valor de referência da Lista Holandesa (Dutch Reference Framework – 2013)

Figura 37: Comparativo em relação à concentração de TPH - PM 03



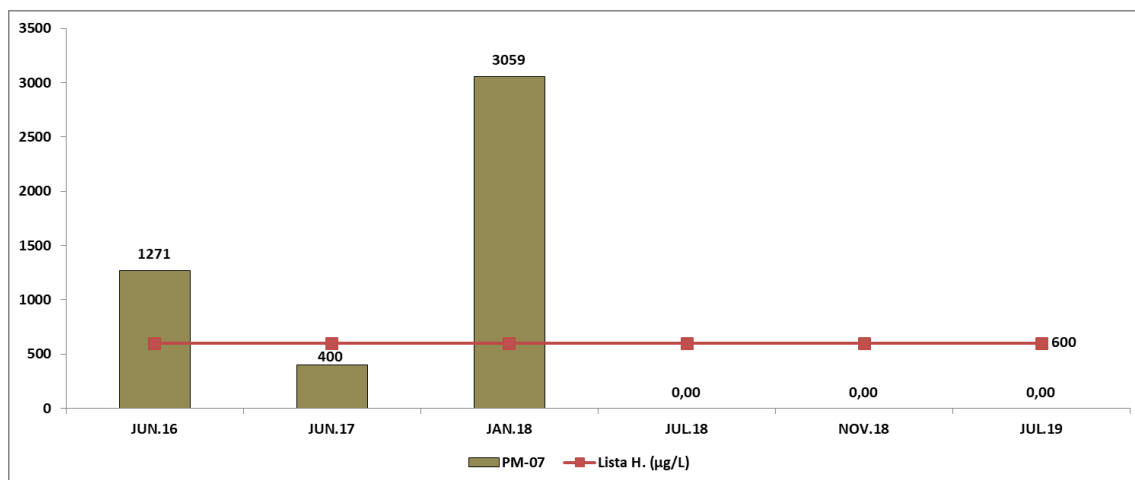
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 38: Comparativo em relação à concentração de TPH - PM 05



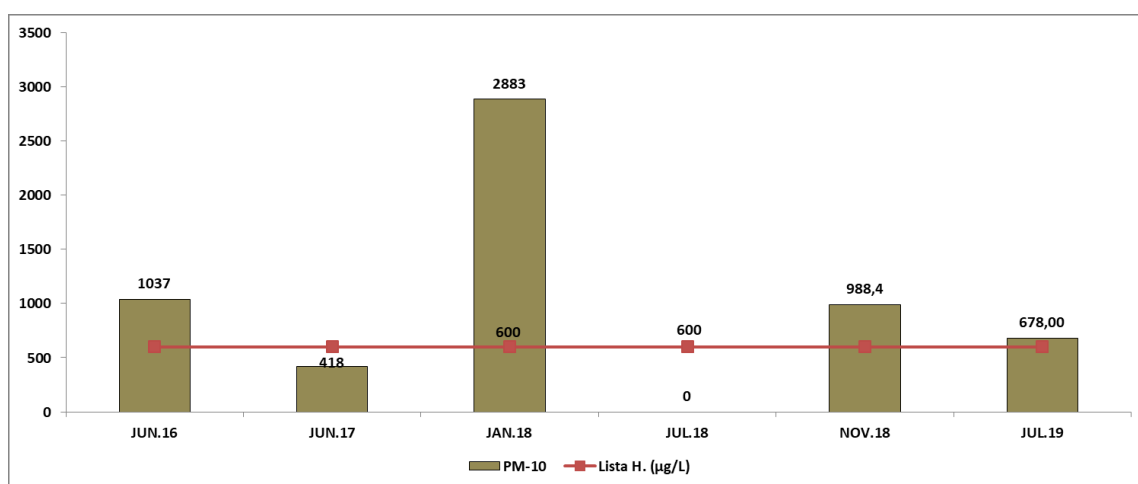
Fonte: WAB Biotecnologia A

Figura 39: Comparativo em relação à concentração de TPH - PM 07



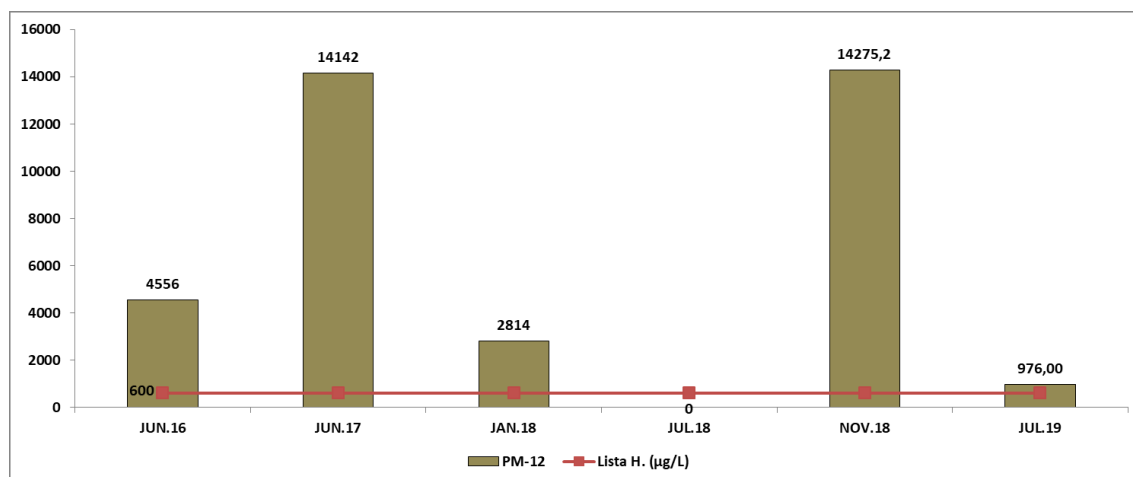
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 40: Comparativo em relação à concentração de TPH - PM 10



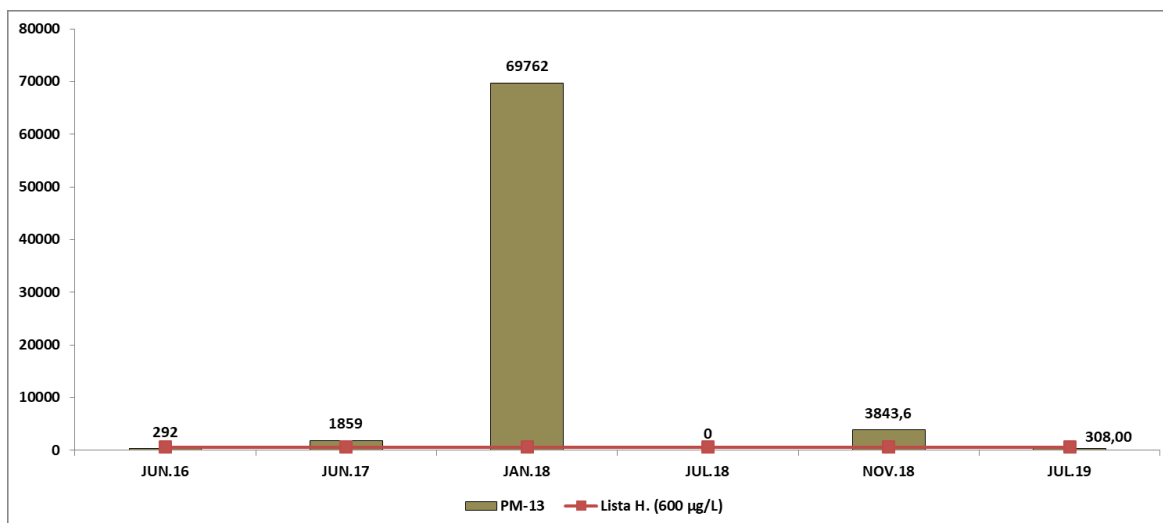
Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 41: Comparativo em relação à concentração de TPH - PM 12



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

Figura 42: Comparativo em relação à concentração de TPH - PM 13



Fonte: WAB Biotecnologia Ambiental, 2019

No que se refere à análise dos resultados analíticos das amostras de água subterrânea para o parâmetro de TPH total, foi observada concentração acima do valor de referência de 600,0 µg/L, nos seguintes poços: PM-05 (2452,0µg/L), PM-10 (678,0µg/L) e PM-12 (976,0µg/L). Porém houve grande redução quando comparado às concentrações iniciais em 2016.

7.4 Comentários

A partir dos resultados concluiu-se que houve uma redução das concentrações dos hidrocarbonetos em fase dissolvida, em todos os poços de monitoramento, com exceção dos poços PM-03 e PM-13 nos quais a concentração final de benzeno (julho/2019) está maior que a concentração observada inicialmente em junho de 2016 e acima do valor determinado pela Resolução CONAMA nº 420/09 de 5 µg/L. Além disso, no PM-05 embora a concentração tenha reduzido ainda está acima do limite aceitável.

Quanto aos HPAs analisados, foi observada a redução da concentração de Benzo(a)pireno e Benzo(a)antraceno em todos os poços nos quais foi detectada contaminação e que agora demonstram uma tendência estabilidade, com valores abaixo do estipulado na Resolução CONAMA nº 420/09 e abaixo da concentração máxima aceitável (CMA).

Por fim, em relação ao parâmetro de TPH total foi verificada redução da concentração em todos os poços onde existia contaminação, sendo que nos poços PM-10 e PM-12 o valor ainda está acima do estipulado na Lista Holandesa, utilizada como referência para esse parâmetro.

Dessa forma, considerando a existência de contaminação remanescente a Consultoria A recomendou a continuidade do monitoramento, por dois períodos sazonais de maior e menor pluviosidade, durante ao menos dois anos e com frequência semestral.

A partir da análise do caso, verificou-se que a técnica de POA vem sendo satisfatória com a redução da concentração de contaminantes. No entanto, ainda é necessário um período maior de monitoramento para uma conclusão definitiva sobre o encerramento da remediação na área.

Além disso, a partir da análise notou-se que algumas melhorias poderiam ser realizadas no estudo em questão, como incluir o estudo do agente oxidante peróxido de hidrogênio através de testes de bancada, além do estudo sobre o volume de oxidante injetado, essencial nesse caso. Salienta-se também para a falta de resultados atuais para os poços PM-07, que apresentava uma concentração inicial (junho/2016) de benzeno de 10,530 µg/L, além de resultados para os parâmetros de Naftaleno e Criseno observados inicialmente nos poços PM-05, PM-09 e PM-12.

Por fim, o estudo apresentado não possui dados sobre a profundidade da contaminação, sendo que o fato da sua distribuição ocorrer até camadas muito profundas do subsolo seria um limitante para o uso dessa técnica.

8. CONCLUSÃO

Para este trabalho, teve-se como objetivo apresentar as técnicas de remediação mais usadas no tratamento de contaminação de solos e águas subterrâneas por hidrocarbonetos, ocorridos em postos de combustíveis. Além disso, para complementação foi apresentado um exemplo de um caso de contaminação e o seu tratamento por meio da técnica de remediação de Oxidação Química Avançada (POA).

Diante das informações apresentadas fica claro que os postos de combustíveis são potencialmente poluidores do meio ambiente, principalmente por vazamentos nos tanques de armazenamento subterrâneos antigos, que sofrem processo de corrosão propiciando que os produtos contaminantes percolem o solo e acabem por atingir o lençol freático. Além disso, no Brasil tem-se o agravante da gasolina sofrer adição de etanol o que aumenta a sua solubilidade e consequentemente a sua mobilidade, trazendo mais desafios para a remediação desses contaminante.

Observa-se pelos dados apresentados neste trabalho que as técnicas mais utilizadas para remediação de áreas contaminadas são: o bombeamento e tratamento, a recuperação de fase livre e extração multifásica para o tratamento das águas subterrâneas e a extração de vapores e a remoção de solo/resíduo para as áreas contaminadas por hidrocarbonetos. Isso pois são técnicas que possuem desempenho comprovado e alto custo benefício, além de serem mais facilmente operadas. Contudo, a utilização de outras técnicas, como a biorremediação, dessorção térmica e a oxidação química vem aumentando devido a possibilidade de uma remediação mais curta, com menor distúrbio das características originais da área.

Foram adicionadas neste trabalho informações sobre o funcionamento dos sistemas de remediação, além das vantagens e desvantagens de cada técnica, o que poderá contribuir na orientação dos profissionais atuantes na área, fornecendo informações concisas e específicas sobre os métodos.

O método da Consultoria A para aplicação da Oxidação Química in situ através da injeção de Peróxido de Hidrogênio 35%, mostrou-se efetivo na degradação dos contaminantes BTEX e HPA na área, embora o monitoramento não tenha sido finalizado.

O monitoramento do processo, após a implantação do sistema de remediação, é indispensável na verificação da eficiência do tratamento da contaminação.

9. REFERÊNCIAS

ACKERMANM, M. **Limpeza por meio de extração multifásica de uma área contaminada com vários VOC.** apud MOERI, E.; COELHO, R.; MARKER, A. (Ed.). *Remediação e revitalização de áreas contaminadas*. São Paulo: Signus Editora, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. **Anuário Estatístico de Petróleo e do Gás Natural 2020.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: jul. 2020.

ALEGRETTI, A. P.; THIESEN, F. V.; MACIEL, G. P. **Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction.** *Journal of Chromatography B*, v. 809, p. 183–187, 2004

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas.** 2005. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ANJOS, R. B. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN.** 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE EMPRESAS DE TECNOLOGIAS AMBIENTAIS – APEMETA. **Brochura Técnica 2015. Solos Contaminados: O problema e as soluções de remediação.** Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/289980151_Solos_Contaminados_-_O_Problema_e_as_Solucoes_de_Remediacao. Acesso em: setembro de 2020.

BONILLA, N. Barco; VIDAL, J.L. Martínez; FRENICH, A. Garrido; GONZÁLEZ, R. Romero. **Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry.** *Talanta*, v. 78, p. 156–164, 2009

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000. Brasília, 2000. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/licenciamento/documentos/2000_Res_CONAMA_273.pdf. Acesso em julho de 2020.

CARDOSO, J. E. T. **Avaliação de técnicas de remediação em processos de contaminação da água e do solo por hidrocarbonetos**. 2018. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Bauru, 2018.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo: CETESB, 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB.. **Relatório de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis 1984 a 2004**. São Paulo: CETESB, 2005 (a), 23p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/apresentacao/relatorios-de-atendimento/> Acesso em: setembro de 2020

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Procedimento para identificação de passivos ambientais em estabelecimento com SASC**. Decisão de Diretoria nº 010-2005-C, de 26-01-2006 Roteiro IV e anexos. 11p. São Paulo, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. - CETESB **Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo**. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areascontaminadas/wpcontent/uploads/sites/17/2020/02/TEXT-O-EXPLICATIVO-2019-12.02.20.pdf>. Acesso em julho de 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. - CONAMA – **Resolução nº 420 de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br>>. Acesso em:

setembro de 2020.

COSTA, A.H.R., NUNES, C.C; CORSEUIL, H. X. **Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato.** Eng. Sanit. Ambient. v.14 n.2, p 265-274, 2009.

CORSEUIL, H. X., KAIPPER, B. I.; FERNANDES, M. **Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol.** **Water Research**, v.38, p. 1449–1456, 2004.

CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M. **Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol amended gasoline.** In: Natural attenuation of chlorinated petroleum hydrocarbons, and other organic compounds, 3., 1999, Battelle. Conference proceedings from the fifth International In situ and On-site Bioremediation Symposium. San Diego: Battelle Press. p. 135-140, 1999

EUGRIS – European Information System Soil and Groundwater. **Consulta geral a homepage.** 2020. Disponível em:<http://www.eugris.info> Acesso em julho de 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Health and Consumer Protection Directorate-General. Polycyclic aromatic hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects.** SCF/CS/CNTM/PAH/29 ADD1 Final. Brussels, 2002

FELTRE, R. Química Orgânica. 2004.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e do solo por gasolina oxigenada.** Tese (Doutorado Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

FERREIRA, S. M. **Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FETTER, C. W. **Contaminant hidrogeology**. New York: Macmillan Publishing, 1993.

FREIRE, P. A. C. **Bombeamento e tratamento de plumas de hidrocarbonetos em diferentes aquíferos contaminados por postos de combustíveis**, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2011.

GALVÃO, E. N. O. **Avaliação da remediação de fase livre em um empreendimento de revenda de combustíveis**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Tecnologia – CT, Natal/RN, 2018.

KAIPPER, B. I. A. **Influência do etanol na solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

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

MARQUES, C. E. B. M; PUGAS, C. G. S; SILVA, F. F. e MACEDO, M. H. A., O **Licenciamento Ambiental dos Postos de Revenda Varejista de Combustíveis de Goiânia**. Universidade Católica de Goiás, Departamento de Engenharia. Goiânia, 2005.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da Contaminação da Água Subterrânea de Poços Tubulares, por Combustíveis Fosséis, no Município de Santo André, São Paulo: Uma Contribuição à Gestão Ambiental** – Tese de Doutorado. São Paulo, p. 59-63, 2006.

NANNI, A. S. **Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos e metais na área da refinaria alberto pasqualini, Canoas, RS**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, 2003.

NEGRÃO, P. **Extração de compostos orgânicos voláteis de águas subterrâneas**

através de air strippers. Clean News. São Paulo, n. 05, 2002. disponível em:

<http://www.clean.com.br> . Acesso em agosto de 2020.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): Uma revisão metodológica.** Química Nova, v.6, p.765- 773, 2000

NOBRE, M. M. **Remediação de Solos - Revista Química e Derivados**, 2003.

Disponível em : <http://www.quimicaederivados.htm> . Acesso em: setembro de 2020.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X.: **Importância do Etanol da atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina.** In: Engenharia Sanitária e Ambiental vol.12 nº 3 Jul/Set. Rio de Janeiro, 2007.

PAGLIARI, T. S. **Remediação de solo contaminado por óleo através de extração multifásica a vácuo.** 2009. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Anhembimorumbi, São Paulo, 2009.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Consulta geral a homepage.** 2011 Disponível em< <http://www.br.com.br>> Acesso em agosto de 2020.

PENNER, G. C. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detetor de fotoionização.** Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

RAIMUNDO, J. R. L. **Remediação de solos contaminados com fases líquidas não aquosas (NAPL's) através de oxidação química in situ.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Complutense de Madrid. Porto, 2013.

SAARI, E. **Towards minimizing measurement uncertainty in total petroleum hydrocarbon determination by gc-fid.** Acta Univ. Oul. A. v. 544, 2009.

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 - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas/SP, 2008.

SAUCK, W. A. **A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments.** Journal of Applied Geophysics. Vol. 44. p.151–165. 2000.

SCHENK, T. **Desenvolvimento e aplicação de técnicas microbiológicas progressivas para a remediação de contaminantes orgânicos no solo e nas águas subterrâneas.** Apud MOERI, E.; COELHO, R.; MARKER, A. (Ed.). Remediação e revitalização de áreas contaminadas. São Paulo: Signus Editora, 2004.

SILVA, B.C.P. **Elementos finitos para modelagem da sorção de contaminantes orgânicos na fração orgânica dos solos.** 2005. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SOARES, A. **Bases Técnicas para Remediação de Solos e Águas Subterrâneas Utilizando Processos Oxidativos Avançados.** Tese de doutorado. Faculdade de Ciências. UNICAMP. Campinas, 2008

SOUZA, R. B. G. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos do solo e da água da região de Avaré,** Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2016.

SPIRO, THOMAS G.; STIGLIANI, WILLIAM M. **Química ambiental.** 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

STIER, T. **Seguindo as tendências das tecnologias de remediação. Será que às vezes não escolhemos a abordagem errada?** Apud: MOERI, E.; COELHO, R.; MARKER, A. (Ed.). Remediação e revitalização de áreas contaminadas. São Paulo: Signus Editora, 2004.

SUGIMOTO, L. **Sensores detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas.** Jornal da Unicamp, ed. 274, 2004. Disponível em:

<http://www.unicamp.br/unicamphoje/ju/novembro2004/ju274pag11.htm> . Acesso em: agosto 2020.

TAVARES, S. R. L.. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos**. Rio de Janeiro, 2013.

TECNOHIDRO PROJETOS AMBIENTAIS. **Consulta geral a homepage**. Disponível em < <http://www.tecnohidro.com.br/tecnologias.htm> > Acesso em agosto de 2020.

TIBURTIUS, E. R. L. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Química Nova, v. 27, n. 3, São Paulo, 2004.

TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos - SP**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). **Ground water issue nonaqueous phase liquids compability with materials used in well construction, sampling, and remediation**. 14 p. Washington, DC: U.S.EPA, 1995.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). **How to Effectively Recover Free Product At Leaking Underground Storage Tank Sites: A Guide for State Regulators**. 1996. (EPA 510- R-96-001). Disponível em: <http://https://www.epa.gov/ust> Acesso em julho de 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA) **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites A Guide for Corrective Action Plan Reviewers**. 2004. (EPA 510-R-04-002). Disponível em: <http://https://www.epa.gov/ust> . Acesso em julho de 2020.

VERHNJAK, M. S. S. **Avaliação da eficiência da técnica de remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos**, Dissertação de mestrado, Faculdade de

Engenharia de Bauru, Bauru, 2015

WAB BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL. **Investigação de passivo ambiental detalhado** - LC Comércio e distribuição de combustível LTDA. Palhoça, 2016

WAB BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL. **Plano de intervenção e análise de risco à saúde humana** - LC Comércio e distribuição de combustível LTDA. Palhoça, 2016

WAB BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL. **Plano de monitoramento para encerramento e reabilitação**. Palhoça, 2019.

ZAGATTO, Pedro A.; BERTOLETTI, Eduardo. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa, 2008.