

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

KÁTIA ABDALLA BARRETO ABIB OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE SOLO E SISTEMA DE BOMBEAMENTO EMERGENCIAL: UM
ESTUDO DE CASO EM TERMINAL DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS ATIVO
IMPACTADO POR BIODIESEL**

São Paulo

2020

KÁTIA ABDALLA BARRETO ABIB OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE SOLO E SISTEMA DE BOMBEAMENTO EMERGENCIAL: UM
ESTUDO DE CASO EM TERMINAL DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS ATIVO
IMPACTADO POR BIODIESEL**

Versão Corrigida

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

Orientador: Prof. DSc. Paulo L. Lima

São Paulo

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

Oliveira, Kátia Abdalla Barreto Abib

Remoção de solo e sistema de bombeamento emergencial: um estudo de caso em terminal de combustíveis líquidos ativo impactado por biodiesel / K.

A. B. A. Oliveira -- São Paulo, 2020.

100 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.Áreas contaminadas 2.Remediação do solo I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais (João Abdalla e Glória Barreto) e esposo (Anderson Oliveira) por todo estímulo, encorajamento e préstimos durante a elaboração desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Ao meu melhor amigo e companheiro de caminhada, Anderson Santos Oliveira, por seu suporte, compreensão e contribuições nas fases essenciais para a conclusão deste trabalho. Agradeço, imensamente, por não fazer-me desistir, desanimar nos períodos em que o entusiasmo, característico da minha essência, decidia abandonar-me e por sua presença agradável no pouco tempo destinado à escrita.

Aos meus amados pais, João Abdalla Abib e Maria da Glória dos Santos Barreto que, incondicionalmente, incentivaram os estudos e estimularam a boa leitura em toda as fases da minha vida.

Ao meu orientador, professor DSc. Paulo L. Lima, pela oportunidade ímpar de tê-lo como mestre nesta pesquisa. O impulso e a relevância concedida à única possibilidade que restava, na primeira discussão técnica, representaram à mola propulsora que culminou com a continuidade/composição deste produto final. Gratidão pela paciência, contribuições técnicas de suma relevância, por dispor da sua sapiência, tempo, compreensão e dedicação neste processo de aprendizado e crescimento. A viabilização partiu da importância que forneceu a algo trivial. Muito obrigada!

Aos responsáveis legais pelo *site*, por conceder todas as informações necessárias, permitirem a divulgação parcial de dados gerados nas etapas do Gerenciamento Ambiental da unidade, pelo incentivo e pela confiança.

Aos professores de todas as disciplinas, por reservarem tempo, empenho na elaboração dos planos de aula/vídeos, pela partilha do conhecimento e pela busca incansável em nos presentear com o “estado da arte” de cada tema.

À coordenação do curso por, simplesmente, doar o seu melhor em todo este tempo em que estivemos juntos. A jornada foi marcada por concessões, flexibilidade e compreensão com as necessidades individuais e/ou de todo o grupo. Sucesso, sempre!

Por fim, a todos os familiares e amigos pelas palavras de incentivo, pelas vibrações e que, voluntariamente, contribuíram ou estiveram sempre próximos.

RESUMO

OLIVEIRA, Kátia Abdalla Barreto Abib. Remoção de solo e sistema de bombeamento emergencial: um estudo de caso em terminal de combustíveis líquidos ativo impactado por biodiesel. 2020. 100 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O presente estudo avaliou o caso de um terminal de armazenamento de combustíveis líquidos ativo, implantado em Complexo Portuário do Estado de Pernambuco, contaminado por biodiesel em fase livre e dissolvida. O gerenciamento ambiental da área teve início com o levantamento de vapores voláteis no solo superficial de todo o site, através da metodologia *soil gas survey*, com perfurações de 0,50, 1,00 e 1,50 m de profundidade. Os resultados indicaram concentrações anômalas (>10.000 ppm) em praticamente todas as perfurações e profundidades avaliadas. Para rastrear a origem dos orgânicos voláteis no solo superficial, conduziu-se uma investigação confirmatória que, na ocasião, detectou a presença pontual de benzeno na zona insaturada e saturada da Plataforma de Carregamento. Como ação de continuidade, uma nova investigação foi realizada para delimitar espacialmente a contaminação reconhecida de forma restrita. Esta investigação complementar indicou, imediatamente à jusante da anomalia pontual, concentrações de benzeno e tolueno no solo acima da intervenção industrial do Conama 420/2009 e, na água subterrânea, fase livre de biodiesel. Considerando tais resultados e com base no que determina no artigo 44 do Decreto nº 59.263/2013, elaborou-se o Plano de Intervenção para a única área do terminal classificada como contaminada (AC), contemplando remoção/destinação de solo, aplicação da técnica de remediação *pump and treat* e campanhas semestrais de monitoramento das águas subterrâneas. O Plano de Intervenção indicou as canaletas de circulação de efluentes como fonte primária e, após as atividades corretivas nesta utilidade, iniciou-se a remoção do solo e o *start up* do bombeamento. O sistema dimensionado operou por oito meses e, a partir do quarto, registrou-se ausência de produto sobrenadante nos poços analisados. As campanhas analíticas semestrais realizadas não apresentaram concentrações superiores às CMA's calculadas na Análise de Risco à Saúde Humana durante dois anos consecutivos. Conclui-se que a identificação/bloqueio da fonte primária e a remoção imediata do solo impactado aceleraram o processo de remediação, principalmente, pela intervenção direta realizada na fase residual (fonte secundária), dispensando a implantação de sistema adicional conjugado ao *pump and treat* e saneando a área.

Palavras-chave: Áreas contaminadas. Remediação do solo.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Kátia Abdalla Barreto Abib. Remoção de solo e sistema de bombeamento emergencial: um estudo de caso em terminal de combustíveis líquidos ativo impactado por biodiesel. 2020. 100 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The present study evaluated the case of an active liquid fuel storage terminal located in a Port Complex of the State of Pernambuco, contaminated by biodiesel in the free and dissolved phase. The environmental management of the area began with the analysis of volatile vapors in the surface soil of the entire site, by the soil gas survey methodology, through drilling of 0.50, 1.00, and 1.50 m depth. The results have indicated anomalous concentrations (>10,000 ppm) in virtually all perforations and depths evaluated. To trace, the origin of volatile organics in the surface soil, a confirmatory investigation has been conducted, at the time, it detected the presence of benzene in the unsaturated and saturated zone of the Loading Platform. As a continuity action, a new investigation delimited the recognized contamination in a restricted way. This complementary investigation indicated, immediately downstream of the point anomaly, concentrations of benzene and toluene in the soil above the industrial intervention of Conama 420/2009 and, in groundwater, biodiesel-free phase. Considering these results and based on what is determined in Article 44 of Decree No. 59,263/2013, the specific area of the terminal classified as contaminated (CA), received an Intervention Plan including removal/destination of soil, application of the pump and treat remediation technique and semiannual campaigns for monitoring subterranean waters. The Intervention Plan indicated the effluent circulation channels as the primary source and, after corrective activities in this utility, soil removal, and pumping start-up began. The system operated for eight months, and from the fourth, there was no supernatant product in the wells analyzed. The semiannual analytical campaigns carried out did not present concentrations higher than the CMA's calculated in the Human Health Risk Analysis for two consecutive years. The study concluded that the identification/blockade of the primary source and the immediate removal of the impacted soil accelerated the remediation process, mainly by the direct intervention performed in the residual phase (secondary source), eliminating the implementation of an additional system combined with the pump and treat and sanitizing the area.

Keywords: Contaminated área. Environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constatações de técnicas de remediação, implantadas até dezembro 2019, em áreas cadastradas	17
Figura 2 - Modelo conceitual ilustrativo da liberação do LNAPL para o subsolo.....	28
Figura 3 - Demonstração dos sistemas trifásicos, existentes no interior da zona parcialmente saturada e nas porções superiores da franja capilar, e dos sistemas bifásicos, presentes nas porções inferiores da franja capilar e na zona saturada	29
Figura 4 - Distribuição de equilíbrio vertical idealizada para saturação de LNAPL em um aquífero não confinado homogêneo: a) uma distribuição homogênea simples de LNAPL com dois poços de monitoramento, um sem à presença de LNAPL (à esquerda) e um com; b) a distribuição da pressão das duas fases da água e do LNAPL (observe que o LNAPL é mais flutuante e, portanto, possui menos pressão lateral e uma pressão manométrica mais alta (pressão relativa à pressão atmosférica ou do ambiente local)); c) a diferença entre o LNAPL e a pressão da água é a pressão capilar; d) a curva de retenção de umidade é a saturação da água e do LNAPL através da franja capilar. A adição da pressão capilar com a distribuição de saturação resulta em: e) distribuição ideal da “ <i>barbatana de tubarão</i> ” para saturação de LNAPL (ITRC, 2009a).	31
Figura 5 – Saturação observada para o LNAPL próximo ao lençol freático (símbolos) comparadas às previsões do modelo de equilíbrio vertical (linhas). Espessura do LNAPL observada no poço para duas simulações distintas: a) formação geológica homogênea (Beckett e Lundegard, 1997) e; b) um caso de formação heterogênea, com camadas de granulação mais fina (2, 3 e 6) e camadas de granulação mais grossa (1, 4 e 5) (Huntley <i>et al.</i> , 1994a, b).	32
Figura 6 - Variação conceitual do LNAPL observada nos poços de formação e monitoramento (a - e) durante um ciclo do lençol freático (com nível d'água e espessura do LNAPL variável). S_n é a saturação (do espaço poroso do NAPL) e S_w é a saturação da água.	34
Figura 7 - Modelo conceitual ilustrando o transporte de vapor a partir de um corpo de LNAPL.	41
Figura 8 - Exemplos de sistemas de remediação: unidade de extração multifásica (à esquerda) e skimmer movido à energia solar em site no leste dos EUA.....	46
Figura 9 - <i>Lay out</i> da área de estudo	54
Figura 10 - Mapa geológico regional.....	58
Figura 11 - Seções hidrogeológicas A-A' e B-B'	60
Figura 12 - Foto de poço de monitoramento (PM) instalado na área	62
Figura 13 - Localização das sondagens/poços de monitoramento – 2016	63
Figura 14 - Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento - 2016.....	63
Figura 15 - Pluma de isoconcentração de benzeno ($\mu\text{g/L}$)	65
Figura 16 - Localização das sondagens/poços de monitoramento – setembro/2016	67
Figura 17 - Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento – setembro/2016.....	67
Figura 18 - Principais resultados analíticos no solo.	69
Figura 19 - Fase livre identificada no PM-09	69
Figura 20 - Isovalores de benzeno ($\mu\text{g/L}$)	70
Figura 21 - Isovalores de tolueno ($\mu\text{g/L}$)	70

Figura 22 - Isovalores de xilenos ($\mu\text{g/L}$).....	70
Figura 23 - Espessura de concreto inferior ao especificado em projeto civil.....	72
Figura 24 - Execução de topografia voltada para as intervenções civis na plataforma – 1ª. Etapa.....	72
Figura 25 - Limpeza química das canaletas de circulação de efluentes – 2ª. Etapa	72
Figura 26 - Corte do piso no entorno da plataforma – 3ª. Etapa	73
Figura 27 - Demolição do piso da plataforma – 4ª. Etapa	73
Figura 28 - Escavação manual do solo (profundidade superficial e intermediária)	74
Figura 29 - Execução de concretagem magra (profundidade final das cavas)	74
Figura 30 - Avaliação de VOC, através de PID, na profundidade máxima escavada	74
Figura 31 - Localização dos poços de bombeamento	76
Figura 32 - Perfis litológicos e construtivos dos poços de bombeamento	76
Figura 33 - Raio de influência dos poços de bombeamento	77
Figura 34 - Evolução do benzeno: junho/2019 e dezembro/2019	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de solubilidade dos compostos BTEX puro com valores de solubilidade estimada para " <i>gasolina típica europeia</i> ", contendo aproximadamente 1% benzeno (B), 10% de tolueno (T), 2% de etilbenzeno (E) e 10% de xilenos (X) (porcentagem de frações molares no combustível LNALP	22
Tabela 2 - Resultados dos ensaios de permeabilidade – poços rasos.....	64
Tabela 3 - Resultados dos ensaios de permeabilidade realizados na plataforma	68
Tabela 4 - Comparação das concentrações positivas de benzeno entre as campanhas de outubro/2017 e dezembro/2019	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	MATERIAIS E METODOS	19
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1	Compostos orgânicos não-miscíveis e suas propriedades	21
4.1.1	<i>Hidrocarbonetos e óleos combustíveis</i>	<i>22</i>
4.1.2	<i>Propriedades físicas e características moleculares</i>	<i>23</i>
4.1.3	<i>Forças capilares</i>	<i>24</i>
4.1.4	<i>Influência de compostos formulados nas forças capilares.....</i>	<i>25</i>
4.1.5	<i>Coeficiente de dispersão</i>	<i>26</i>
4.1.6	<i>Composição e propriedades dinâmicas do LNAPL.....</i>	<i>26</i>
4.2	Transporte e distribuição do LNAPL.....	27
4.2.1	<i>Conceitos fundamentais</i>	<i>27</i>
4.2.2	<i>Migração de LNAPL em meios porosos</i>	<i>28</i>
4.2.3	<i>Influências na distribuição do LNAPL</i>	<i>30</i>
4.2.4	<i>Barbatanas de tubarão em vez de panquecas</i>	<i>30</i>
4.2.5	<i>Flutuações no lençol freático e redistribuição do LNAPL.....</i>	<i>32</i>
4.2.6	<i>Transmissividade do LNAPL</i>	<i>36</i>
4.3	Transferência de massa do LNAPL e destino da pluma	37
4.3.1	<i>Dissolução do LNAPL e destino da pluma dissolvida</i>	<i>37</i>
4.3.2	<i>Atenuação natural de áreas fontes e de fase dissolvida.....</i>	<i>39</i>
4.3.3	<i>Biodegradação.....</i>	<i>40</i>
4.3.4	<i>Volatilização do LNAPL e destino da pluma de vapor</i>	<i>41</i>
4.4	Gerenciamento e remediação de LNAPLs	43
4.4.1	<i>Desenvolvimento de plano de gerenciamento do LNAPL.....</i>	<i>44</i>
4.4.2	<i>Seleção da Técnica de Remediação</i>	<i>45</i>
4.4.3	<i>Tecnologias de remediação LNAPL</i>	<i>45</i>
4.4.3.1	<i>Contenção.....</i>	<i>46</i>
4.4.3.2	<i>Escavação.....</i>	<i>47</i>

4.4.3.3	Recuperação do LNALP móvel	47
4.4.3.3.1	<i>Trincheiras interceptoras</i>	47
4.4.3.3.2	<i>Skimmer</i>	48
4.4.3.3.3	<i>Bombeamento único/duplo de fluidos totais do poço</i>	48
4.4.3.3.4	<i>Recuperação aprimorada à vácuo</i>	48
4.4.3.4	Recuperação do LNAPL imóvel (residual)	49
4.4.3.4.1	<i>Recuperação quimicamente aprimorada do LNAPL</i>	49
4.4.3.4.2	<i>Tratamento melhorado termicamente</i>	50
4.4.3.5	Tratamento de LNAPL em fase residual	50
4.4.3.5.1	<i>Extração de vapor do solo e bioventing</i>	50
4.4.3.5.2	<i>Air sparging e biosparging</i>	51
4.4.3.5.3	<i>Biorremediação in situ</i>	51
4.4.3.5.4	<i>Oxidação química in situ</i>	52
4.4.3.6	Tratamento passivo.....	52
4.4.3.6.1	<i>Atenuação natural monitorada</i>	53
4.4.3.6.2	<i>Depleção natural na zona da fonte (NSZD)</i>	53
5	ESTUDO DE CASO.....	54
5.1	Caracterização Geral da Área de Estudo.....	54
5.1.1	<i>Localização</i>	54
5.1.2	<i>Breve Histórico Ambiental</i>	55
5.2	Aspectos Físicos da Área.....	56
5.2.1	<i>Contexto Geológico Regional</i>	56
5.2.2	<i>Contexto Hidrogeológico Regional</i>	58
5.2.3	<i>Caracterização da Geologia e Hidrogeologia Local</i>	60
5.2.4	<i>Relevo e Vegetação</i>	61
5.2.5	<i>Clima e Hidrografia</i>	61
5.2.6	<i>Marés</i>	62
5.3	Gerenciamento Ambiental da Área	62
5.3.1	<i>Investigação Confirmatória</i>	62
5.3.2	<i>Delimitação Espacial da Anomalia Pontual de Benzeno</i>	66
5.3.3	<i>Remoção e Destinação do Solo</i>	71
5.3.4	<i>Bombeamento Emergencial</i>	75
5.3.5	<i>Campanhas Analíticas</i>	80
6.	ANÁLISE CRÍTICA	83

6.1	Sistema de Bombeamento	83
6.2	Remoção do Solo.....	85
7.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	87
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

O bem estar e a qualidade de vida das atuais e futuras gerações vêm sendo progressivamente comprometida pela acentuada degradação dos recursos naturais. Tal constatação condiciona o desenvolvimento de modelos alternativos que associem a imprescindível preservação do meio ambiente ao desenvolvimento produtivo.

Neste novo contexto, há indicativos de que a proteção ambiental está deixando, progressivamente, de ser considerada responsabilidade exclusiva dos órgãos ambientais oficiais, passando a ser fragmentada para todas as esferas da sociedade. Esta tendência tende ao crescimento em função da preferência dos consumidores por produtos menos agressivos ao meio ambiente, pela adequação à inclinação mundial e pelas exigências da variável ambiental por grande parte das instituições de financiamento no processo de concessão/gestão de crédito e benefícios fiscais às atividades produtivas.

A indústria de transformação, extração descontrolada de matérias-primas, manuseio, estocagem e transporte de insumos promovem impactos ao meio ambiente. O solo e os mananciais hídricos, dentre outros compartimentos naturais, são as principais matrizes receptoras de efluentes, resíduos e substâncias químicas provenientes dos processos industriais. Desta dinâmica teve origem às áreas contaminadas (AC) e inumeráveis efeitos prejudiciais à saúde humana e aos recursos ambientais.

As discussões sobre áreas contaminadas teve início no fim da década de 70, em decorrência do famoso caso Love Canal, uma vila situada no estado de Nova Iorque, onde toneladas de resíduos de origem industrial brotaram em porões, encanamentos residenciais e quintais (CORTÊS *et al.*, 2011).

No Brasil, o Decreto-Lei nº 1.413, de 1975 (BRASIL, 1975), que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais representa a primeira resolução relativa ao gerenciamento de áreas contaminadas. Já a Lei Federal nº 6.938 (BRASIL, 1981), que instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente, deu início a implantação de regras legais ampla para os assuntos ambiental. Contudo, a preocupação com áreas contaminadas ganhou a atenção das autoridades federais, estaduais e municipais a partir de 2000, com destaque para regiões metropolitanas, onde a mudança de uso do solo ocorre especialmente em terrenos de indústrias desativadas. Em 1993, a CETESB realizou um convênio com o governo alemão,

voltado para o treinamento do corpo técnico e o desenvolvimento de metodologias de gestão em áreas contaminadas. O efeito desta parceria possibilitou sucessivas atuações do governo do Estado, tais como o cadastramento de áreas contaminadas e a inserção de novos requisitos legais (SÁNCHEZ, 2004; SÃO PAULO, 2009; 2013).

Em 2001, o Estado de São Paulo, também por meio da sua Companhia Ambiental, divulgou, a primeira lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas englobando 37 substâncias e foi estruturada por grupos, como os inorgânicos, hidrocarbonetos aromáticos voláteis, fenóis clorados, pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas (PCB), entre outros. Os valores de intervenção para avaliação da qualidade do solo da CETESB foram calculados utilizando procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial.

Em dezembro de 2005, a lista supracitada foi ampliada e passou a contemplar 84 substâncias (DD nº 195-2005-E, de 23.11.2005), em que foram definidos três valores orientadores para solo e água subterrânea: valor de referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI).

Em oito de julho de 2009, São Paulo sancionou a Lei nº 13.577, que definiu procedimentos para a proteção da qualidade do solo e o gerenciamento de áreas contaminadas. Através desta norma, São Paulo se tornou o primeiro estado a aprovar uma lei específica para áreas contaminadas. Após quatro anos, tal deliberação foi regulamentada pelo Decreto nº 59.263/2013.

Em 28 de dezembro de 2009, foi publicada a Resolução CONAMA nº 420, que estabeleceu critérios e valores orientadores de qualidade do solo (valores de prevenção e valores de intervenção para áreas industriais) quanto à presença de substâncias químicas e definiu diretrizes para o gerenciamento ambiental de solos contaminados por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

É importante salientar que nesta resolução os valores de foram derivados de estudos de avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para o tipo de uso e ocupação do solo. Sua publicação significou um enorme avanço para as questões relacionadas ao gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil, pois o Conselho Nacional do Meio Ambiente possuía resoluções para tratar da qualidade da água e do ar desde a década de 80, mas, nenhuma em relação à qualidade do solo (MATTIASO, 2010).

Em 20 de fevereiro de 2014, a CETESB publicou uma nova atualização dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas, conforme Decisão de Diretoria N° 045/2014/E/C/I. Estas referências substituíram os anteriores e passaram a vigorar em setembro de 2014. Uma nova revisão ocorreu em novembro/2016, em conformidade com Decisão de Diretoria N° 068/2016/E. Na atualização em questão, dentre outras alterações, destacou-se a inclusão de Valores Orientadores para Dioxinas e Furanos nas águas subterrâneas.

O documento mais atual sobre o gerenciamento ambiental foi publicado em 7 de fevereiro de 2017 pela CETESB, através da Decisão de Diretoria (DD) n° 038/2017, representando a mais importante referência nacional sobre o tema e dispõe sobre “Procedimento para a Proteção e Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, revê o “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e determina “Diretrizes para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, com suporte na Lei Estadual n° 13.577/2009 e no Decreto Estadual n° 59.263/2013.

Considerando o exposto nestas deliberações, o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) representa um conjunto de critérios que asseguram o entendimento das características das áreas contaminadas e a definição de medidas de intervenção mais adequadas a serem exigidas, visando extinguir ou minimizar os riscos e/ou danos aos bens a proteger, provenientes dos contaminantes nelas contidos (CETESB, 2007, 2017). Neste encadeamento, o gerenciamento de áreas contaminadas abrange duas fases de compreensão do problema. A primeira equivale à fase de identificação da contaminação e, a segunda, de reabilitação da área impactada.

Embora os detalhes de cada regime variem, a exigência da remediação é normalmente determinada após uma avaliação de riscos que inclui uma avaliação de fontes, vias e receptores de contaminantes. Onde riscos inaceitáveis são confirmados, o desenvolvimento de uma estratégia corretiva avalia as opções para mitigar tais riscos. Isso pode incluir tratamento da fonte, ação para romper o caminho e/ou proteção do receptor. A identificação de uma tecnologia corretiva adequada é então realizada por meio de um estudo de viabilidade ou avaliação de opções corretivas que inclui vários critérios, incluindo avaliação de eficácia técnica, custo, durabilidade, praticidade (EA, 2004; USEPA, 1988) e, cada vez mais, sustentabilidade (ASTM, 2013b; CL: AIRE, 2010).

O mercado internacional de remediação tem apresentado franco crescimento nas últimas décadas. Atualmente, os Estados Unidos se destaca pelo fato de ter sido o primeiro país a estabelecer uma legislação abrangente sobre o assunto. Outros grandes mercados são a Europa Ocidental e o Japão (IPT, 2016).

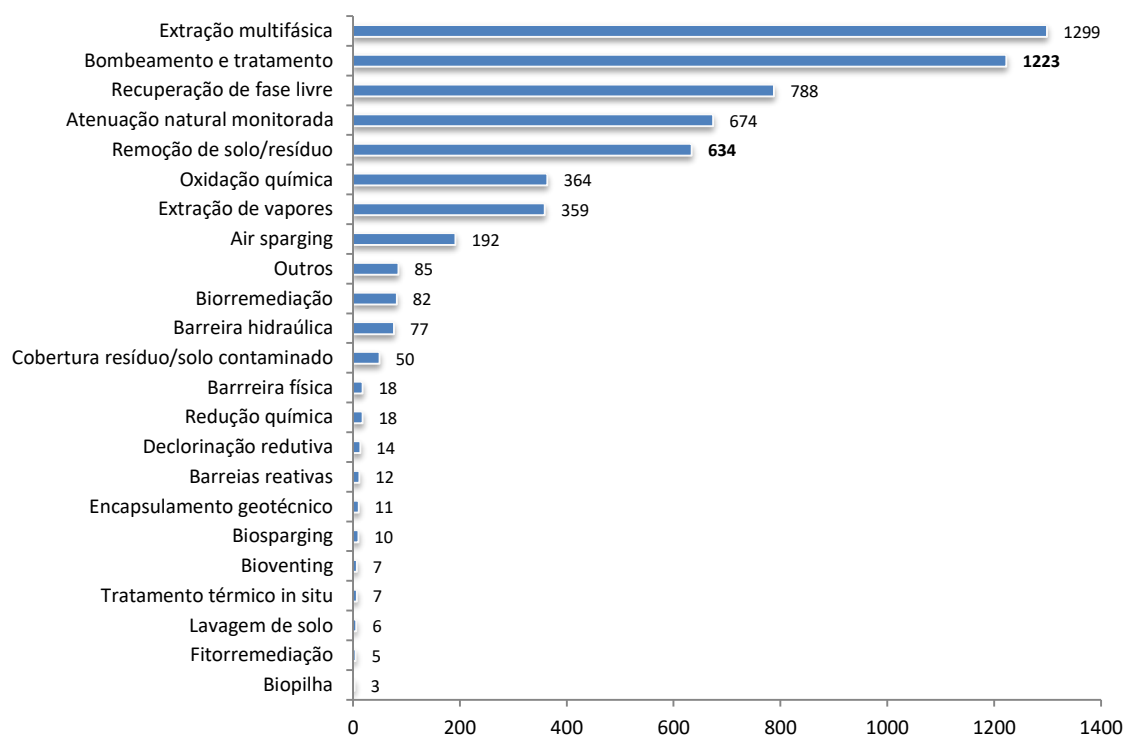
O ponto de partida para o estabelecimento dos mercados de serviços de remediação foi a aprovação de legislações que definem a obrigatoriedade da recuperação de áreas contaminadas. Em termos mundiais, os EUA se destacaram como o *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA), de 1976, e suas emendas; *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act* (CERCLA), de 1980, e suas emendas – *Superfund Amendments and Reauthorization Act* (SARA), de 1986, e *Small Business Liability Relief and Brownfields Revitalization Act* (*Brownfields Act*), de 2002 – e *Toxic Substances Control Act* (TSCA), de 1976 (UNITED STATES INTERNATIONAL TRADE COMMISSION, 2004).

Avaliando o cenário europeu, sua evolução no tema teve início com o Clube de Roma (realizado em 1968) e consistiu na primeira grande discussão envolvendo questões ambientais, sendo seguido de diversos outros, tais como Estocolmo (realizado em 1972), ECO 92 (realizado em 1992), Protocolo de Quioto (realizado em 1997). É importante destacar a criação da *European Environment Agency* (1993), que tomou corpo em 1994, e o *Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites* – CARACAS (criado em 1996), que contribuíram que sete tópicos importantes para a remediação de áreas contaminadas. Na Europa, as técnicas de remediação “*tradicionais*” ainda prevalecem para o tratamento de solos contaminados, em especial de escavação do solo e destinação, em média 30 % de tais atividades.

No Brasil, o Estado de São Paulo se destaca com a legislação mais avançada que atribui aos agentes que causaram contaminação a corresponsabilidade pela prevenção, identificação e remediação, e que seja implementado um programa de remediação. Porém, há um número grande de áreas não identificadas e este Estado possui estrutura produtiva capaz de lidar com os solos contaminados, principalmente, referentes à contaminação por postos de gasolina, mas é deficiente em soluções de baixo custo para tratamento e recuperação das áreas com contaminantes complexos (IPT, 2016). O levantamento anual da CETESB (CETESB, 2020) corrobora, em parte, com tal afirmação, quando concluiu que a extração multifásica, o bombeamento/tratamento e a recuperação de fase livre foram os métodos de remediação mais empregados no tratamento das águas subterrâneas ao longo de

2019 e, para a zona não saturada, a remoção de solo/resíduo e extração de vapores (Figura 1).

Figura 1 - Constatações de técnicas de remediação, implantadas até dezembro 2019, em áreas cadastradas



Fonte: Modificado de CETESB (2020).

Mesmo diante dos relatos iniciais sobre a ineficiência do bombeamento, realizado pelo *National Research Council* (EUA) em 1990, a técnica foi a segunda mais utilizada em São Paulo e foi adotada, como medida complementar, na presente pesquisa.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto dividem-se em Geral e Específicos.

2.1 Objetivo Geral

Partindo de um caso real de contaminação do solo e água subterrânea por biodiesel, avaliar as etapas sequenciais adotadas para o Gerenciamento Ambiental da área que resultaram na sua reabilitação em um período de 7 (sete) meses, sem a necessidade da aplicação de técnicas de alta resolução na definição do MCS e processos extensos de remediação.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste trabalho, destacam-se:

- Contribuir para a avaliação das etapas adotadas na descontaminação de áreas impactadas por combustíveis no Brasil, em particular, àquelas situadas em áreas portuárias, cujos condicionantes prioritários para a tomada de decisão seja o tempo e a disponibilidade do recurso financeiro. Entende-se que essa contribuição se dá ao adotar a remoção e destinação adequada da fonte secundária como uma etapa importante no processo de recuperação do empreendimento. Cabe salientar que não é meta deste estudo definir a melhor tecnologia para reabilitação de uma unidade, pois, a definição de uma técnica de remediação deve considerar, além das características específicas do site, as propriedades físicas e químicas dos contaminantes, os receptores sensíveis e os recursos disponíveis.
- Preconizar medidas adequadas para casos similares e com critérios de tomada de decisão semelhantes.
- Descrever, em detalhes, todas as etapas sequenciais do projeto e avaliá-las criticamente.
- Ressaltar os riscos ambientais envolvidos na remoção e transporte do solo contaminado até a base de destruição térmica.

3 MATERIAIS E METODOS

A pesquisa foi desenvolvida a partir da avaliação dos resultados obtidos durante as etapas de identificação e reabilitação definidas para o caso, ao longo de 3 anos, por uma empresa de consultoria ambiental.

Foram definidas, como ferramentas para atingir os objetivos estabelecidos como prioritários, as etapas de trabalho expostas abaixo:

- Revisão bibliográfica vinculada ao comportamento, propriedades físico químicas e remediação de líquidos orgânicos de densidade inferior à da água (LNAPLs), em especial, pelas técnicas de remoção de solo e *pump and treat*.
- Avaliação da eficiência dos fluxogramas propostos em literaturas consagradas para triagem, seleção e implementação de técnicas de remediação para LNAPLs.
- Definição das características da área de interesse através das investigações ambientais pretéritas, ações de remediação, avaliação de risco à saúde humana e campanhas de monitoramento.
- Análise das concentrações históricas do benzeno dissolvido nas águas subterrâneas.
- Avaliação da massa de contaminantes removida em fase dissolvida e fase livre.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foram compilados, nesta fase da pesquisa, informações físico químicas dos compostos orgânicos de densidade inferior ao da água (LNAPLs), seu comportamento em subsuperfície assim como as técnicas de remediação proeminentes para estas substâncias, com destaque para remoção de solo e *pump and treat*.

Visando realizar um filtro na vasta bibliografia vinculada ao tema e selecionar as publicações mais recentes/maior contribuição técnica foi utilizada como base a versão editada das notas do trabalho intitulado de “*A review of the recent international LNAPL literature - are we missing out on something?*”, apresentada na reunião do Ano do Carbono do Grupo de Terrenos Contaminados da *The Geological Society*, realizada no dia 6 de novembro de 2019, em Birmingham.

De acordo com o documento supracitado, 170 publicações foram realizadas na última década, número obtido através da pesquisa por “*LNALP*” como um tópico na *Web of Science* (banco de dados de literatura científica). Este número representa 39% de toda produção técnica sobre o tema, contabilizada desde 1990 (439 publicações até o momento).

Avaliando a contribuição por países, também na última década ($n = 170$), o Brasil encontra-se na 7ª posição e, assim como a grande maioria, registra baixo percentual de colaboração internacional. Os Estados Unidos representa o 1º do *ranking*, tanto no percentual de contribuição de autores estrangeiros como no número de trabalhos cadastrados na base em análise.

Em relação aos tópicos abordados na produção do período avaliado, destacam-se investigação, migração/mobilidade e tecnologias de remediação para LNAPL e cita às orientações abaixo, publicadas nos EUA e Austrália, como as mais atuais:

- API (2017) - *Quantification of Vapor Phase Related NSZD Processes*;
- ITRC (2018) - *LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies. LNAPL 3 (Updating ITRC (2009))* e;
- CRC CARE (2018) - *Technical measurement guidance for LNAPL natural source zone depletion*.

A revisão ressalta o número significativo de publicações recentes abordando a zona de depleção na área fonte (NSZD) e seu o potencial impacto nos processos de remediação de *sites* contaminados por LNALP.

As grande maioria das considerações abaixo foram compiladas do documento elaborado pela CL: AIRE em 2014 (*An illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface*).

4.1 Compostos orgânicos não-miscíveis e suas propriedades

Líquidos de fase não aquosa (NAPLs) correspondem a hidrocarbonetos que possuem propriedades físico-químicas e toxicológicas distintas quando comparados ao solvente universal (água). Em contato com a água e/ou ar, a diferença resulta na formação de uma interface entre ambos, o que impede os dois fluidos de se misturarem. Os NAPLs são, tipicamente, classificados em LNAPLs (light NAPL), de densidade inferior à da água e DNAPLs (dense NAPL), de densidade superior à da água.

A contaminação dos aquíferos por LNAPLs, grupo alvo deste trabalho, resulta geralmente da perda de produtos petrolíferos (combustíveis automotivos e de aviação). O transporte destas substâncias em subsuperfície é complexo por tratar-se de fluxo multifásico (LNALP-água-ar). O acúmulo de LNALP hidrofóbicos flutuantes na interface do lençol freático apresenta potencial de migração lateral e vertical (devido a flutuações naturais ou induzidas do nível d'água) que podem ocasionar riscos diretos e indiretos à saúde humana e ao meio ambiente, embora estes possam ser atenuados naturalmente, principalmente, por biodegradação.

Estes produtos correspondem à misturas constituídas, tipicamente, por multicomponentes orgânicos alifáticos e aromáticos, com graus variados de solubilidade em água. Os LNAPLs podem ser formulados com uma gama de aditivos que aprimoram e ampliam seu desempenho como combustíveis ou lubrificantes. Alguns aditivos (por exemplo, éter metil-terc-butílico e álcoois) são altamente solúveis. Outros compostos (por exemplo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são ligeiramente solúveis. Muitas substâncias (por exemplo, n-dodecano e n-heptano) têm uma solubilidade relativamente baixa, sob condições ideais, em água. Desta forma, a solubilidade de uma substância aromática, que compõe um combustível LNALP de multicomponente, é inferior a sua solubilidade em fase pura.

A Tabela 1 apresenta a comparação entre a solubilidade de compostos puro com a efetiva prevista em uma “gasolina típica europeia” constituída, por aproximadamente, 1% de benzeno, 10% de tolueno, 2% de etilbenzeno e 10% de

xilenos. A solubilidade do benzeno puro é de 1790 mg/L, em 25 °C (AIRE, 2014), já a solubilidade efetiva desse combustível representa 1% desse valor (18 mg/L), equivalente à concentração máxima esperada na água subterrânea pela liberação deste combustível. Embora a solubilidade efetiva do benzeno (e outros aromáticos) presentes em combustíveis LNALP seja inferior à sua solubilidade em fase pura, as concentrações superam às permitidas pela legislação na água subterrânea potável (0,005 mg/L pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)).

Tabela 1 - Comparação de solubilidade dos compostos BTEX puro com valores de solubilidade estimada para "*gasolina típica europeia*", contendo aproximadamente 1% benzeno (B), 10% de tolueno (T), 2% de etilbenzeno (E) e 10% de xilenos (X) (porcentagem de frações molares no combustível LNALP)

LNALP	Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Etilbenzeno (mg/L)	Xilenos (mg/L)
Solubilidade em fase pura (100% composto sozinho)	1790	470	152	175
"Gasolina típica europeia" 1% B, 10% T, 2% e, 10% X	18	47	3	18

Fonte: AIRE, 2014.

4.1.1 Hidrocarbonetos e óleos combustíveis

Geralmente, o petróleo bruto é utilizado como matéria-prima na produção de compostos LNAPL, embora um percentual seja obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais, gases liquefeitos, alcatrões e betume. O óleo bruto pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos lineares, ramificados, cíclicos e aromáticos, com proporções de asfaltenos e resinas, que representam os componentes de alta massa molecular (CL: AIRE, 2014).

O petróleo bruto é destilado em refinarias, onde ocorre a segregação das frações que apresentam intervalos com pontos de ebulição em comum. A gasolina apresenta, relativamente, um intervalo de ponto de ebulição baixo. Entretanto, ainda é complexa em termos de composição. Outras frações importantes de petróleo abrangem querosene (combustível de aviação), diesel e parafina (que é utilizada para aquecimento). O diesel possui uma faixa de ponto de ebulição superior à da gasolina e uma porcentagem mais alta de alcanos. O diesel, normalmente, é derivado do petróleo bruto, entretanto, o biodiesel e outros derivados de óleos vegetais vem ganhando destaque/sendo cada dia mais utilizado. Cabe salientar que o diesel

também pode ser sintetizado a partir do gás. Os combustíveis gás-líquido têm níveis muito baixos de conteúdo aromático. Portanto, mesmo os combustíveis e derivados de petróleo refinados podem conter inúmeras substâncias em sua composição (adaptado de CL: AIRE, 2014).

4.1.2 Propriedades físicas e características moleculares

De acordo com AIRE (2014), as propriedades físicas dos compostos que formam o LNAPL são influenciadas pela massa molecular. Por exemplo, a solubilidade diminui e a viscosidade aumenta com a massa molecular. Para hidrocarbonetos alifáticos, esse aumento de viscosidade não é tão significativo, no entanto, a faixa de viscosidade dos compostos derivados de ácidos graxos nos biodieséis é, frequentemente, superior quando confrontados com a dos hidrocarbonetos do diesel derivado do petróleo.

A tensão superficial é determinada pelas interações e tamanho molecular. De forma geral, o tamanho molecular é proporcional ao grau de atração molecular. Tanto a tensão superficial quanto a interfacial surgem de interações moleculares desfavoráveis na interface de contato entre dois fluidos imiscíveis. Tensões envolvendo a água com um dos fluidos imiscíveis geralmente são altas, em função da elevada polaridade da água e baixa polaridade do líquido orgânico. Os hidrocarbonetos alifáticos, em contato com a água, têm tensões interfaciais da ordem de 50 mN/m, enquanto os hidrocarbonetos aromáticos levemente mais polares, como o benzeno, tensões interfaciais da ordem de 35 mN/m (Davis e Lien, 1993). A tensão interfacial é afetada pela temperatura, mudanças no pH e na presença de surfactantes e gases dissolvidos. É um fator importante que afeta a molhabilidade (Mercer e Cohen, 1990).

A molhabilidade é definida como a tendência geral de um fluido em espalhar ou se aderir a uma superfície sólida na presença de outro fluido, com o qual é imiscível. Este conceito foi usado para descrever a distribuição de fluidos na escala de poros. Os fatores que afetam a molhabilidade estão associados a presença de matéria orgânica, surfactantes, mineralogia e histórico de saturação do meio poroso (Mercer e Cohen, 1990).

4.1.3 Forças capilares

Os LNAPLs são encontrados nos sedimentos na forma de gotículas ou como corpos contínuos, na forma líquida, unidos por dois ou mais poros. Eles são mantidos nos poros por forças capilares que surgem da redução de pressão na interface curva entre os dois fluidos imiscíveis (AIRE, 2014). Segundo Bear (1972), a pressão capilar é representada pela tendência do meio poroso em atrair o fluido umectante e repelir o fluido não umectante. Representa uma medida de atração relativa das moléculas de um líquido pelo outro (coesão) e por uma superfície sólida (adesão). A pressão capilar dos espaços maiores dos poros deve ser excedida antes que o fluido não umectante, geralmente o NAPL, possa entrar no meio. A pressão mínima exigida para o NAPL penetrar no meio é denominada pressão de entrada (AIRE, 2014).

Em geral, a pressão capilar aumenta com a redução do tamanho dos poros, decréscimo do teor inicial de umidade e incremento da tensão interfacial. As condições capilares afetam a configuração e a magnitude do NAPL residual capturado. As observações de campo indicaram migração preferencial de LNAPL em materiais de granulação grossa (areias e cascalhos), em detrimento à fina (silte e argila) (AIRE, 2014). Expressões analíticas descrevendo relações entre pressão capilar e movimento de NAPL sob condições hidrostáticas e hidrodinâmicas foram compiladas por Mercer e Cohen (1990). Embora as expressões não considerem geometrias e distribuições complexas de poros na maioria dos sistemas, a avaliação das condições do local aplicando essas aproximações pode ser útil no refinamento do modelo conceitual para o transporte de NAPL (AIRE, 2014).

As forças capilares que retêm NAPL residual nos poros são relativamente fortes e podem ser superadas, em algum grau, por forças viscosas associadas ao fluxo da água subterrânea. No entanto, a mobilização completa de hidrocarbonetos residuais é difícil ou impossível de ser alcançada, na maioria dos aquíferos, manipulando apenas o gradiente hidráulico (Wilson e Conrad, 1984). Nenhuma configuração razoável de poços de bombeamento e injeção, necessários para ampliar o gradiente hidráulico (que devem ser altos), poderia varrer todo o NAPL residual preso nos poros deste aquífero (AIRE, 2014).

4.1.4 *Influencia de compostos formulados nas forças capilares*

A gasolina, embora definida como uma mistura de hidrocarbonetos, pode ser formulada com uma variedade de compostos orgânicos adicionais. Os etéres, (orgânicos com um átomo de oxigênio ligado entre duas cadeias carbônicas), comumente, são adicionados à gasolina sem chumbo para aperfeiçoar a classificação de octanas do combustível (octanagem), eficiência da combustão e reduzir as emissões atmosféricas (AIRE, 2014). O éter metil terc-butílico (MTBE), éter etil terc-butílico (ETBE) e éter terc-amil etil (TAEE) representam típicos éteres oxigenados.

Os aditivos (<1% da composição do combustível) incluem inibidores de corrosão, desativadores de metais, agentes antiespumantes e surfactantes. A adsorção desses compostos orgânicos na interface LNAPL-água resulta em reduções na tensão interfacial, levando a uma redução na pressão de entrada. Além disso, a adsorção de surfactantes - incluindo os inibidores de corrosão - nas superfícies do solo pode alterar as propriedades de umedecimento das superfícies sólidas, aumentando, geralmente, o ângulo de contato e, conseqüentemente, reduzindo novamente a pressão de entrada. Tais mudanças podem potencialmente facilitar a migração (AIRE, 2014).

A gasolina pode ser misturada com etanol ou álcoois superiores, como propanol e butanol. O combustível E85, por exemplo, possui 85% de etanol e 15% de gasolina em sua composição. Teor maior de álcool proporciona menor hidrofobicidade do combustível e incremento na partição do álcool na fase aquosa. Fato que pode proporcionar reduções na tensão superficial da água, drenagem da água capilar retida e reduções na altura da franja capilar, ocasionando o aumento da mobilidade do LNAPL (AIRE, 2014).

Merece destacar que a intrusão de vapor em edifícios pode ocorrer devido à redução da capilaridade e ao aumento do potencial de metanogênese (produção de metano). A presença do álcool na água pode atuar como co-solvente para os hidrocarbonetos e, portanto, perdas de E85 também podem ocasionar transferência dos componentes do LNAPL para as águas subterrâneas móveis. A biodegradação acelerada do etanol, em ambiente aeróbio, pode resultar na de oxigênio e no rápido estabelecimento de condições anaeróbicas. As taxas de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo são tipicamente reduzidas sob condições anaeróbicas (AIRE, 2014).

4.1.5 Coeficiente de dispersão

Uma consideração importante na zona parcialmente saturada, onde o LNAPL entra em contato com a água e o ar, simultaneamente, é o coeficiente de dispersão (S):

$$S = \sigma_{WA} - \sigma_{LW} + \sigma_{LA} \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

σ_{WA} - tensão superficial da água;

σ_{LW} - tensão interfacial entre o LNAPL e a água e;

σ_{LA} é a tensão superficial do LNAPL.

O coeficiente de dispersão representa o espalhamento de um líquido sobre uma área unitária de outro e é igual à tensão superficial do líquido estacionário menos a soma da tensão superficial do líquido espalhante e a tensão interfacial entre os líquidos. Quando S é positivo, o LNAPL se espalha sobre os filmes de água que cercam os grãos e as lentes de água presente nas áreas de contato com os grãos do solo (Keller e Chen, 2003). Isso tenderá a aumentar a quantidade de massa de LNAPL retida nos grãos do solo na zona parcialmente saturada.

O grau de migração lateral do LNAPL é maior para LNAPLs de menor densidade e viscosidade, como gasolina e diesel, e menor para LNAPLs de maior densidade e viscosidade, como óleo combustível e alcatrão de carvão. Da mesma forma, a propagação do LNAPL é maior para os NAPLs com taxas de tensão interfacial mais baixas de LNAPL-ar e LNAPL-água, como a gasolina, em comparação com as tensões interfaciais mais altas dos óleos destilados e no petróleo bruto (AIRE, 2014).

4.1.6 Composição e propriedades dinâmicas do LNAPL

A composição do LNAPL pode ser dinâmica com o tempo em função de perdas variáveis em seus componentes por volatilização e dissolução (solubilização). LNAPL com propriedades físicas alteradas (viscosidade e densidade, por exemplo) podem ocasionar modificações nas variáveis dinâmicas de transporte/potencial de mobilidade. Este fato é particularmente importante quando se considera que essa composição transitória encontra-se presente, em maior volume, próximo ao lençol freático, um ambiente água-ar dinâmico (AIRE, 2014).

4.2 Transporte e distribuição do LNAPL

4.2.1 Conceitos fundamentais

A mobilidade dos vários fluidos (água, LNAPL e, por vezes, ar) presentes em um meio geológico poroso/fraturado é regida, em parte, por suas saturações relativas de fluido no espaço poroso (saturação equivale à porcentagem do espaço poroso ocupado por um fluido). O LNAPL precisa deslocar um volume equivalente de fluidos residentes (ar e/ou água) e, para tal, é necessário um limite de pressão capilar específica (ou pressão de entrada). A migração do LNAPL em um meio saturado de água, causará a drenagem dos poros, até que permaneçam filmes localizados (umectante) que não poderá ser deslocado, representando o teor de água residual. O processo de absorção reversa pode ocorrer, por exemplo, durante a flutuação do lençol freático, em que a água permeará novamente o meio, deslocando gradualmente o LNAPL. Mais uma vez, o volume total de LNAPL não é drenado e uma saturação residual permanece retida nos poros em função das forças capilares retentivas.

A construção de curvas de pressão capilar para o ciclo supracitado demonstraria que as curvas de drenagem e absorção primárias seguem caminhos distintos. Um outro ciclo de água também produziria uma curva de drenagem secundária, não coincidente com a primária, devido à diferença na posição inicial, isto é, o processo é histerético (AIRE, 2014).

A saturação máxima residual do LNAPL capilar varia, portanto, em função do processo de histerese e à quantidade de LNAPL inicialmente liberada no domínio poroso. Saturações de LNAPL acima do limiar residual capilar retido são consideradas móveis e podem continuar migrando ou são, potencialmente, recuperáveis (AIRE, 2014).

Em resumo, a mobilidade de um fluido específico depende da saturação do espaço poroso em relação aos outros fluidos, água e/ou ar presentes. Se um fluido específico estiver igual ou abaixo da saturação residual, ele não poderá se mover. O fluido precisa exceder o limiar inferior da saturação residual para formar uma fase contígua móvel, superando as forças capilares retentivas. À medida que a saturação desse fluido específico aumenta, a chamada permeabilidade relativa da rocha em

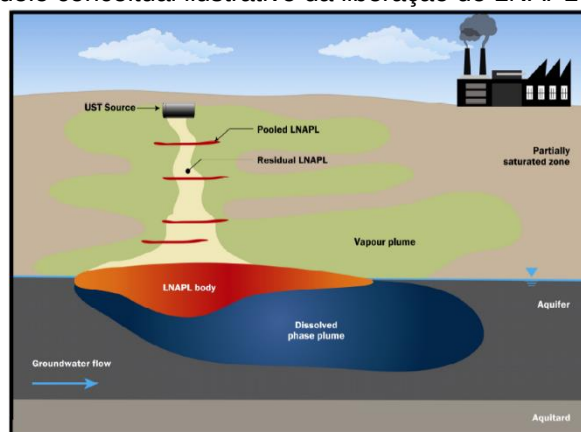
relação a esse fluido também aumenta (não linearmente) (AIRE, 2014). Vários modelos foram desenvolvidos para relacionar, quantitativamente, permeabilidade e saturação relativas de fluidos, por exemplo, as relações Brooks-Corey/Burdine e van Genuchten/Mualem. Os conceitos resumidos acima fornecem os princípios fundamentais para compreender a migração do LNAPL em meios porosos ou fraturados (Lenhard e Parker, 1988; Mercer e Cohen, 1990).

4.2.2 Migração de LNAPL em meios porosos

A migração do LNAPL, após a perda para o meio, envolve transporte vertical, sob a influência da gravidade, seguido por espalhamento lateral devido à heterogeneidade geológica (Mercer e Cohen, 1990). Se apenas uma pequena quantidade de LNAPL for perdida, a migração cessará dentro da zona parcialmente saturada, pois, a massa é imobilizada nos poros do solo em resposta às forças capilares retentivas. Liberações significativas, com volume suficiente para superar a capacidade residual de retenção do solo, irá ocasionar a migração do LNAPL para porções mais baixas, em direção ao lençol freático subjacente (AIRE, 2014).

Uma vez em contato com a zona saturada, a migração vertical do LNAPL continua até a fluviabilidade e, o incremento do conteúdo de água/aumento da pressão capilar, impedem a migração vertical. A pluma de LNAPL continuará a migrar lateralmente, seguindo o gradiente hidráulico do lençol freático e, radialmente, em resposta ao acúmulo do LNAPL acima do lençol freático em resposta às forças de resistência (AIRE, 2014), conforme exposto na Figura 2 abaixo.

Figura 2 - Modelo conceitual ilustrativo da liberação do LNAPL para o subsolo



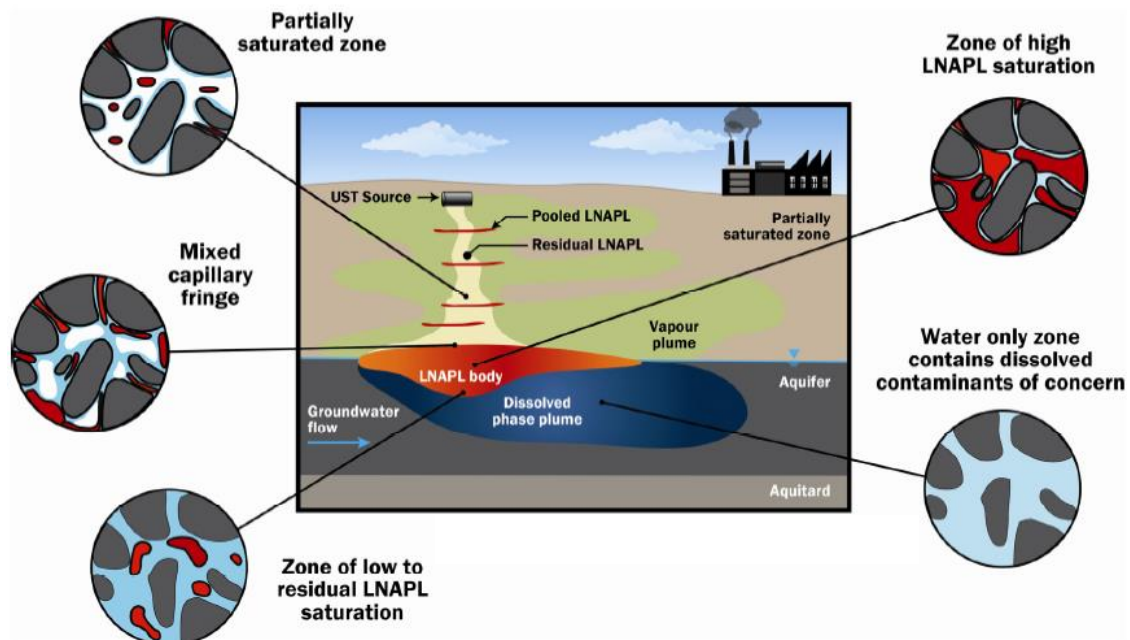
Fonte: Aire, 2014.

A passagem do LNAPL ocasiona o seu acúmulo na forma de gânglios e gotículas desconectadas (residual). As saturações residuais e imóveis do LNAPL se formam em função da instabilidade hidrodinâmica na escala de poros e representam a quantidade máxima de LNAPL que pode ser mantida no lugar por forças capilares que surgem de estados tensores nas interfaces LNAPL-água e LNAPL-ar (AIRE, 2014).

Os valores residuais de saturação dependem das propriedades do meio geológico, do tipo de LNAPL e do seu histórico de exposição, exibindo comportamento histerético. A saturação residual varia com a saturação inicial e com o tipo de solo imediatamente abaixo da fonte primária do LNAPL. As investigações de campo demonstram saturações abaixo da saturação residual, ocasionadas por processos naturais conjugados de dissolução, volatilização e biodegradação (NSZD - depleção natural na zona da fonte), particularmente, em perdas mais antigas (AIRE, 2014).

A Figura 3 apresenta a variação nos sistemas multifásico registrado em um perfil típico do corpo de LNAPL.

Figura 3 - Demonstração dos sistemas trifásicos, existentes no interior da zona parcialmente saturada e nas porções superiores da franja capilar, e dos sistemas bifásicos, presentes nas porções inferiores da franja capilar e na zona saturada



Fonte: Modificado da ASTM, 2006.

4.2.3 Influências na distribuição do LNAPL

As variações na distribuição do LNAPL em subsuperfície depende da combinação de molhabilidade (pressões de fluido de cada fase) e forças capilares (distribuição do tamanho dos poros) através do processo de infiltração. Forças capilares oferecem resistência ao movimento do LNAPL, através da pressão de sua entrada no poro ou pressão de deslocamento da água. A água favorece, preferencialmente, os poros menores e, o LNAPL e o ar, os poros maiores. Como os solos geralmente são úmidos, a entrada do LNAPL requer força motriz suficiente para exceder as forças capilares da água nas gargantas dos poros menores. Já forças capilares em argilas e siltes aumentam ainda mais quando a água (molhante) é empurrada para os poros mais finos pelo avanço do não-molhante (LNAPL). Portanto, o LNAPL exibe um caminho tortuoso, seguindo preferencialmente o caminho de menor resistência, resultando em uma distribuição heterogênea irregular de gânglios desconectados, após a passagem do LNAPL pelos poros (AIRE, 2014).

A viscosidade é uma propriedade que afeta a migração dos LNAPL. Um volume relativo pequeno de gasolina, LNAPL de baixa viscosidade, desloca-se rapidamente para as porções mais baixas e alcança o equilíbrio hidrostático em pouco tempo (dias a meses). O incremento da viscosidade resulta em migração mais lenta e em maior tempo para o alcance do equilíbrio hidrostático. LNAPLs altamente viscosos, como petróleo bruto pesado e óleos combustíveis, podem se mover lentamente pela subsuperfície e levar anos para alcançar o equilíbrio (Oostrom *et al.*, 2006). Quanto maior a diferença de densidade entre o LNAPL e a água, mais fortes são as forças de flutuação, menor penetração vertical do LNAPL e maior propagação lateral (AIRE, 2014).

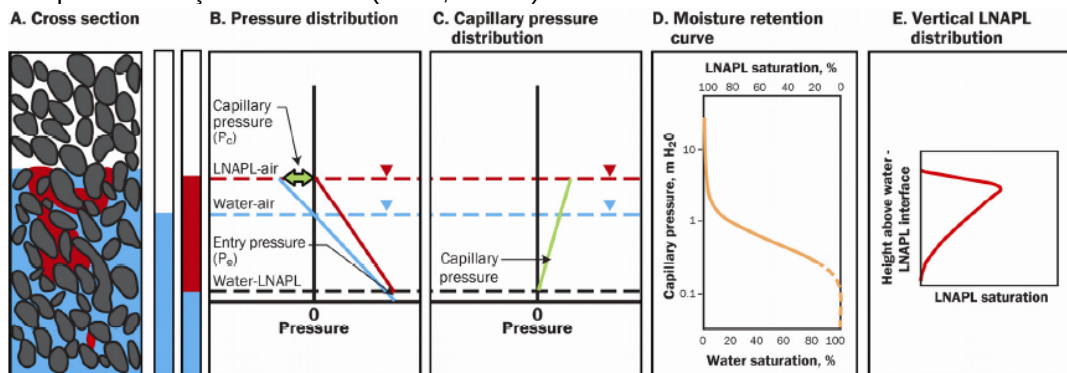
4.2.4 Barbatanas de tubarão em vez de panquecas

Inicialmente, entendia-se que o LNAPL flutuava no lençol freático sob a forma de uma lente continua e uniforme (conhecida na literatura como “*panqueca*” de óleo). Essa conceituação incorreta assumiu que, durante a migração vertical e lateral (ao longo da franja capilar), ocorria saturação completa do espaço poroso por LNAPL (esta espessura flutuante era associada diretamente com a aferida nos poços ou era correlacionada através de fórmulas complexas quando se registrava múltiplas

variações na rede de monitoramento). A teoria anterior não conseguiu reconhecer o controle das forças capilares e superestimava a quantidade de LNAPL presente em subsuperfície, particularmente, em estratos de granulação fina (Huntley e Beckett, 2002), bem como a quantidade de LNAPL potencialmente recuperável.

Uma aproximação da distribuição de saturação do LNAPL é obtida considerando as pressões capilares das várias fases líquidas e o desenvolvimento de funções que relacionam o conteúdo de fluidos do meio poroso com as pressões capilares (Farr *et al.*, 1990; Lenhard e Parker, 1990a, b). Para um aquífero homogêneo não confinado (Figura 4), a distribuição do equilíbrio vertical idealizada para saturação do LNAPL, considerando a pressão capilar, resulta em uma configuração de “*barbatana de tubarão*” (ITRC, 2009a).

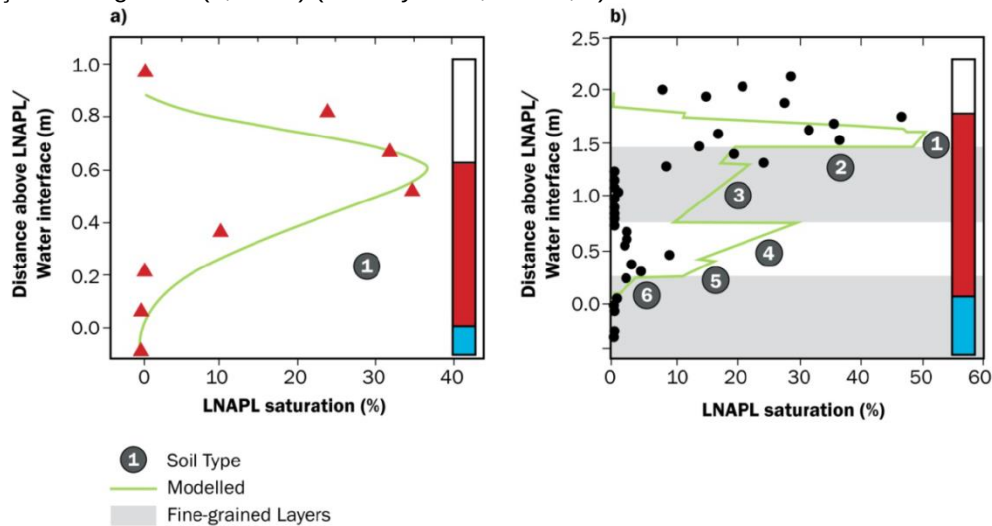
Figura 4 - Distribuição de equilíbrio vertical idealizada para saturação de LNAPL em um aquífero não confinado homogêneo: a) uma distribuição homogênea simples de LNAPL com dois poços de monitoramento, um sem a presença de LNAPL (à esquerda) e um com; b) a distribuição da pressão das duas fases da água e do LNAPL (observe que o LNAPL é mais flutuante e, portanto, possui menos pressão lateral e uma pressão manométrica mais alta (pressão relativa à pressão atmosférica ou do ambiente local)); c) a diferença entre o LNAPL e a pressão da água é a pressão capilar; d) a curva de retenção de umidade é a saturação da água e do LNAPL através da franja capilar. A adição da pressão capilar com a distribuição de saturação resulta em: e) distribuição ideal da “*barbatana de tubarão*” para saturação de LNAPL (ITRC, 2009a).



Fonte: AIRE (2014).

Em uma formação geológica heterogênea, as propriedades do solo afetam o nível de saturação (residual) do LNAPL e causam variações dentro do perfil, que pode ou não apresentar as características ideais da “*barbatana de tubarão*” (Huntley *et al.*, 1994a, b). Outra variável que afeta a distribuição das saturações em condições complexas é oscilação do lençol freático (Beckett e Lundegard, 1997), conforme Figura 5.

Figura 5 – Saturação observada para o LNAPL próximo ao lençol freático (símbolos) comparadas às previsões do modelo de equilíbrio vertical (linhas). Espessura do LNAPL observada no poço para duas simulações distintas: a) formação geológica homogênea (Beckett e Lundegard, 1997) e; b) um caso de formação heterogênea, com camadas de granulação mais fina (2, 3 e 6) e camadas de granulação mais grossa (1, 4 e 5) (Huntley *et al.*, 1994a, b).



Fonte: AIRE, 2004.

4.2.5 Flutuações no lençol freático e redistribuição do LNAPL

As flutuações do lençol freático, decorrentes da sazonalidade, podem influenciar na ocorrência de LNAPL no aquífero e em poços (ITRC, 2009a; Kemblowski e Chiang, 1990). As flutuações anuais típicas variam de 1m ou mais, em areias, cascalhos ou arenitos (porosidade ~ 25%), a mais de 10 m em giz, calcário ou aquíferos em que a porosidade da fratura representa (em grande parte) o volume disponível para armazenamento temporário de água (AIRE, 2014).

Segundo Marinelli e Durnford (1996) são observações comuns em poços de monitoramento:

- Não apresentar LNAPL visível, mesmo que a amostragem do solo indique sua presença de forma significativa na formação adjacente.
- Para aquíferos não confinados, a espessura do LNAPL nos poços tende a diminuir com a elevação do lençol freático e aumentar com o seu rebaixamento.
- Para aquíferos confinados, a espessura do LNAPL nos poços tende a aumentar com o incremento do lençol freático e diminuir com o seu decréscimo.
- Presença ou desaparecimento repentino de LNAPL nos poços e;

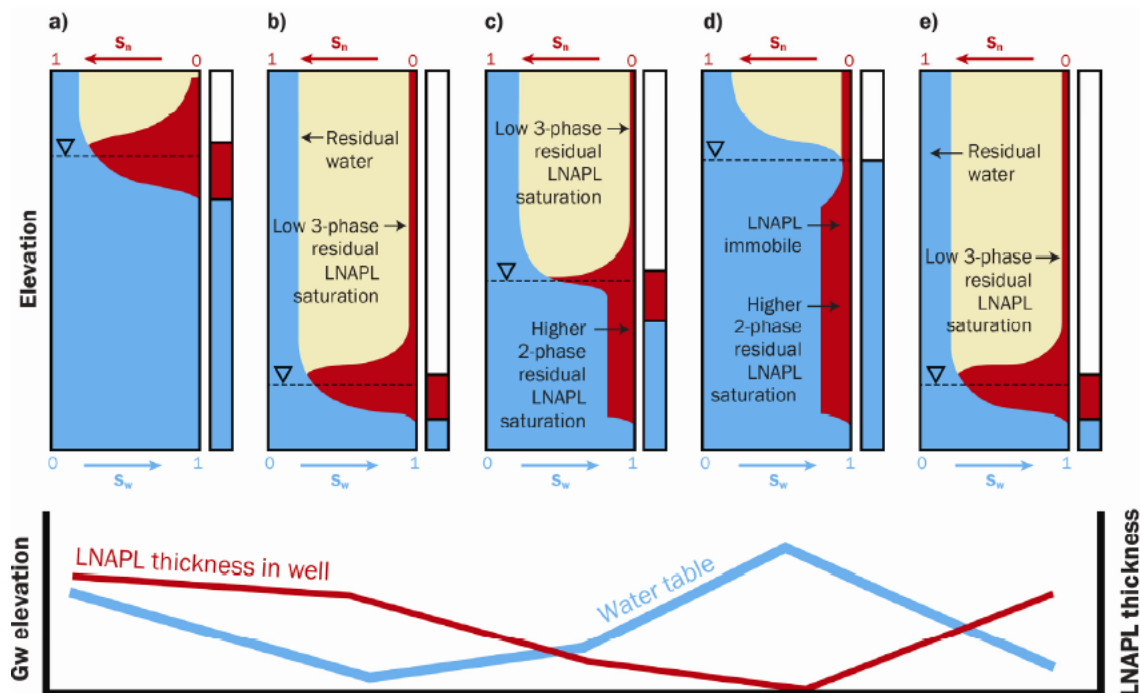
- Se o nível do lençol freático for inferior ao registrado na flutuação anterior, o LNAPL pode desaparecer dos poços.

Estes registros ocorrem devido ao equilíbrio de forças e ao nível de saturação do LNAPL. Assumindo um volume definido de LNAPL no aquífero, o registrado em um poço corresponde ao LNAPL acima da saturação residual.

As reduções observadas na espessura do LNAPL em poços instalados em aquíferos livres, com a elevação do lençol freático (e vice-versa), decorrem da distribuição e redistribuição do LNAPL móvel dentro do corpo do LNAPL (Huntley *et al.*, 1994a, b).

A Figura 6 abaixo demonstra, para um aquífero homogêneo não confinado, (a) a distribuição inicial de barbatana de tubarão (equilíbrio vertical). Durante a queda inicial do lençol freático, o LNAPL é drenado em função da gravidade formando baixa saturação residual trifásica (água-LNAPL-ar) acima do corpo do LNAPL, na zona vadosa expandida (b), através do processo de embebição. Com o aumento do nível da água, o LNAPL flutuante aumentará, no entanto, o LNAPL ficará preso como saturação residual ampliada do contaminante em duas fases, ocasionado por forças capilares (c). No lençol freático máximo, o LNAPL pode ficar totalmente (ou parcialmente) aprisionado na formação e não formar espessura (ou formar espessuras mínimas) no poço (d). Após o declínio do lençol freático, o LNAPL aprisionado será drenado novamente, permitindo que a espessura do LNAPL se acumule no poço (e). A variação dessa conceptualização ideal pode ocorrer em decorrência da heterogeneidade e da posição do lençol freático durante a liberação inicial do derramamento.

Figura 6 - Variação conceitual do LNAPL observada nos poços de formação e monitoramento (a - e) durante um ciclo do lençol freático (com nível d'água e espessura do LNAPL variável). S_n é a saturação (do espaço poroso do NAPL) e S_w é a saturação da água.



Fonte: AIRE, 2014.

As variações no nível d'água em aquíferos rasos não é um tema amplamente estudado internamente, mesmo com os fenômenos climáticos que afetam países de clima tropical como o Brasil. Neste contexto é importante destacar que o EL Niño e La Niña (CPTEC, 2008), que afetam os regimes de chuva, alteram diretamente as taxas de recarga dos aquíferos rasos e, consequentemente, os processos de remediação. Entre os poucos trabalhos existentes, destacam-se o de Carnier Neto (2006), que monitorou um poço instalado na Formação Rio Claro, no período de setembro de 2001 a março de 2006 e o de Marcos Pede (2009).

Marcos Pede (2009) estudou a recuperação de querosene, presente no aquífero na forma de fase livre, em resposta à variação sazonal das chuvas incidentes em uma área industrial no município de Paulínia (SP). A área, caracterizada pela presença de seis litotipos de origem fluvial, destacava-se pela presença de paleocanais preenchidos por areias grossas.

Algumas conclusões deste trabalho serão transcritas abaixo para destacar como esta variável é de suma importância nos processos de remediação, principalmente, nos longos, em *sites* sem estação de tratamento e com desembolso significativo com operação. Marcos Pede (2009) concluiu que:

- Grandes variações nos níveis d'água proporcionam o fenômeno de trapeamento/destrapeamento do LNALP, afetando diretamente o processo de remediação.
- O conceito amplamente difundido de que um sistema de remediação por bombeamento deva operar ininterruptamente, quando da presença de fase livre, não foi válido.
- Rebaixamento contínuo da superfície freática contribui para a remobilização de grandes volumes do contaminante.
- Aumento repentino nas taxas de recuperação de óleo sugere a entrada de ar no meio poroso ocupado pelo querosene e água (neste sistema trifásico, a água é o fluido molhante, o ar o não molhante e o querosene possui molhabilidade intermediária).
- Intervalo de, aproximadamente, 20 dias entre o aumento da espessura de fase livre nos poços e o início do aumento das taxas de recuperação sugere que o LNALP, durante o processo de destrapeamento, migra primeiro para o poço, como se este fosse um grande poro e, somente quando é estabelecida a condição trifásica é que o óleo começa a fluir, sendo então, capturado pelos poços de bombeamento.
- Altos índices pluviométricos provocam uma rápida ascensão do nível d'água nos poços de monitoramento e ocasionam diminuição acentuada das taxas de recuperação.
- O sistema de remediação poderia operar somente em 4 meses específicos do ano, pois a recuperação do LNALP não está diretamente relacionada com as taxas de bombeamento, mas sim, com o óleo disponível após o fenômeno de destrapeamento. Neste período, a operação da remediação deveria ser ampliada além dos poços de bombeamento. Poder-se-ia, por exemplo, trabalhar com sistema móvel de vácuo retirando o óleo presente nos poços de monitoramento que, nesta época, seriam utilizados como poços de remediação.

4.2.6 Transmissividade do LNAPL

A transmissividade do LNAPL é um conceito útil para avaliar, quantitativamente, a recuperação hidráulica de uma pluma de LNAPL, incluindo o acumulado no lençol freático e o potencialmente removível por bombeamento. Transmissividade é unidade métrica que exhibe uma relação proporcional consistente com a recuperação do LNAPL (ASTM, 2011).

De forma análoga à transmissividade das águas subterrâneas, a transmissividade do LNAPL (T_n) é um coeficiente de proporcionalidade que descreve a capacidade de um meio permeável transmitir o LNAPL (representa o volume de LNAPL através de uma largura unitária de aquífero/unidade de tempo/por unidade de remoção). Uma areia grossa permeável transmitirá mais LNAPL do que uma argila, para uma dada espessura do LNAPL no poço (ou gradiente induzido do LNAPL no interior da formação geológica).

A permeabilidade relativa de um fluido, incluindo LNAPL, é uma função de sua saturação do espaço poroso. Da mesma forma, a condutividade do LNAPL (K_n) (estimada a partir de testes) é uma função da saturação $K_n(S_n)$. T_n é dado pela soma do produto de K_n e a espessura do LNAPL.

A transmissividade do LNAPL em aquíferos homogêneo irá variar ao longo da faixa de espessura registrada em um poço. A porção transmissiva predominante da pluma de LNAPL representa o pico da saturação observada.

Em formações heterogêneas, pode ocorrer contribuições mais significativas do LNAPL proveniente de horizontes geológicos mais permeáveis, principalmente, se as saturações do LNAPL também forem altas. Uma transmissividade variável na faixa de $9,3 \times 10^{-3}$ a $7,4 \times 10^{-2}$ m²/dia é considerado o intervalo mais baixo para recuperação de LNAPL em poços de bombeamento (ITRC, 2009a).

4.3 Transferência de massa do LNAPL e destino da pluma

A transferência de massa do contaminante pode ocorrer da zona de origem para as fases aquosa e/ou gasosa coexistentes. No primeiro, o processo de dissolução cria uma pluma de fase dissolvida nas águas subterrâneas, enquanto a segunda, cria uma pluma de fase vapor acima do lençol freático (AIRE, 2014).

4.3.1 Dissolução do LNAPL e destino da pluma dissolvida

As taxas de dissolução do LNAPL e a longevidade da zona de origem são influenciadas pela composição, distribuição e saturação do LNAPL, área de contato do contaminante com a água, velocidade da água subterrânea, difusão molecular dos compostos do LNAPL na água, efeitos de dissolução sem equilíbrio e dissolução aprimorada devido à biodegradação de componentes dissolvidos (Garg e Rixey, 1999).

A maioria dos LNAPLs são misturas de compostos orgânicos, para as quais a concentração de equilíbrio em fase dissolvida (solubilidade efetiva) dos componentes individuais pode ser aproximada pela Lei de Raoult (análogo de solubilidade):

$$S_e^i = X_i S_i \text{ (Equação 2)}$$

Onde S_e^i é a solubilidade aquosa eficaz do componente i na mistura LNAPL, X_i é a fração molar no LNAPL e S_i é a solubilidade aquosa do composto de fase pura.

O tempo (dias) necessário para dissolver completamente uma fonte de LNAPL pode ser aproximado por:

$$t = m(v n_e C_w A) \text{ (Equação 3)}$$

Onde:

m = massa de LNAPL (g);

v = velocidade da água subterrânea (m/dia);

n_e = porosidade efetiva do aquífero;

A = área seccional contendo LNAPL através da qual a água subterrânea flui (m^2)

e;

C_w = concentração dissolvida (mg/L).

A permeabilidade dos meios geológicos tem uma influência fundamental na dissolução na zona de origem. O aumento do fluxo de águas subterrâneas nas camadas de grãos grossos induzirá à dissolução mais rápida do LNAPL presente, deixando uma massa LNAPL mais persistente nas camadas de grãos finos, a partir das quais a transferência de massa pode se tornar cada vez mais controlada pela difusão. A dissolução pode se tornar limitada em taxa, e/ou controlada por difusão, quando a velocidade da água subterrânea é muito alta, a saturação de LNAPL é baixa e/ou a fração molar de espécies relativamente solúveis em uma mistura de LNAPL é baixa (Thornton *et al.*, 2013).

A transferência de massa durante a dissolução depende de muitos parâmetros físicos, incluindo velocidade do fluido poroso, saturação de LNAPL (e área de superfície interfacial), geometria em escala de poros e heterogeneidade geológica, que não são facilmente medidos (mesmo em escala de laboratório). Os efeitos desses controles geralmente é capturado com coeficientes de transferência de massa concentrada (λ), que podem ser determinados no laboratório (principalmente DNAPL) ou em experimentos de campo controlados (AIRE, 2014).

Outros fatores, como variação de temperatura, presença de co-solvente (por exemplo, álcoois como etanol), salinidade e matéria orgânica dissolvida tendem a ser de importância secundária (AIRE, 2014).

A solubilidade aquosa de produtos químicos orgânicos diminui um pouco com o aumento da salinidade. Embora a matéria orgânica dissolvida (ácidos húmicos e fúlvicos) possa aumentar a solubilidade, as concentrações desses agentes orgânicos complexantes são tipicamente baixas na maioria das águas subterrâneas para constituir uma grande preocupação. Em geral, é esperado um aumento modesto (<20%) na solubilidade da maioria dos produtos químicos orgânicos, a menos que a concentração de co-solvente na fase aquosa exceda 2% v/v (em volume) (Rao *et al.*, 1991).

4.3.2 Atenuação natural de áreas fontes e de fase dissolvida

A composição da pluma de fase dissolvida que se desenvolve imediatamente abaixo do gradiente de uma fonte de LNAPL está intimamente ligada à composição química do LNAPL e às características de dissolução (e vaporização) em evolução. O esgotamento da fonte do LNAPL continuará, naturalmente, por vários processos ao mesmo tempo em que a dissolução apoia o desenvolvimento de uma pluma de fase dissolvida nas águas subterrâneas (AIRE, 2014).

Os processos responsáveis pela depleção natural na zona fonte (NSZD) incluem dissolução, vaporização e biodegradação local, apoiados pela troca de receptores de elétrons com gás e água na zona insaturada e saturada. Coletivamente, esses processos podem melhorar a transferência de massa do LNAPL (ITRC, 2009b; Johnson *et al.*, 2006; Lundegard e Johnson, 2006). É enfatizado que o esgotamento na zona de origem (natural ou aprimorado pelos esforços de remediação) se relaciona com o LNAPL e é diferente das abordagens de gerenciamento, como a atenuação natural monitorada (MNA), que se concentra na pluma de fase dissolvida com gradiente descendente (AIRE, 2014).

Enquanto a dissolução do LNAPL controla, fundamentalmente, a duração da entrada para pluma de fase dissolvida, o tamanho e a composição da pluma são controlados, predominantemente, pela atenuação natural no aquífero. A dispersão diluirá as concentrações dos contaminantes. A biodegradação e a sorção que, respectivamente, removem a massa de contaminantes da pluma e podem retardar a sua migração, geralmente, são processos de atenuação mais importantes que a dispersão (AIRE, 2014).

O interesse significativo nas últimas duas décadas pela ANM como estratégia de gerenciamento de águas subterrâneas contaminadas (API, 1998; ASTM, 1998; EA, 2000; USEPA, 2004a; Wiedemeier *et al.*, 1995, 1997) forneceu um conjunto abrangente de evidências teórica e implementação prática dessa abordagem em plumas dissolvidas originárias de fontes de LNAPL (Rivett e Thornton, 2008; Wiedemeier *et al.*, 1999).

Uma breve visão geral da biodegradação como principal processo de atenuação natural, que controla o destino das plumas em muitos locais de liberação do LNAPL, é fornecida abaixo.

Também deve ser reconhecido que a sorção (sólidos do aquífero) e a difusão (matriz porosa) podem ser significativas na determinação da migração relativa dos vários compostos na pluma de fase dissolvida (AIRE, 2014).

4.3.3 Biodegradação

Muitos compostos orgânicos presentes nos LNAPLs podem ser biodegradados por microrganismos subsuperficiais de ocorrência natural (Rivett e Thornton, 2008). Ocorrem reações de oxidação-redução (redox) mediadas por microrganismos, em que os compostos orgânicos são metabolizados como substrato de carbono, frequentemente, em subprodutos inócuos, como dióxido de carbono, metano, água e metabólitos orgânicos (AIRE, 2014).

Os receptores de elétrons (oxidantes) usados para apoiar a biodegradação incluem oxigênio, nitrato e sulfato (na água dos poros) e oxidantes minerais, como manganês e óxidos de ferro, presentes como revestimento dos grãos. Uma vez esgotados esses receptores de elétrons, a fermentação de compostos orgânicos pode ocorrer com a produção final de metano. Biodegradação aeróbica (usando oxigênio como receptor de elétrons) e biodegradação anaeróbica (usando outros receptores de elétrons) geralmente ocorre simultaneamente nas plumas (AIRE, 2014).

A biodegradação anaeróbica pode ser mais lenta que a aeróbica para muitos componentes, entretanto, pode ser responsável por maior abatimento de massa metabolizadas nos locais de liberação do LNAPL, devido às altas quantidades de receptores (sulfato dissolvido e elétrons de óxidos de Mn/Fe) disponíveis em aquíferos. As zonas redutoras de Mn e Fe podem ser, especialmente, extensas devido aos reservatórios significativos desses óxidos em alguns aquíferos (AIRE, 2014).

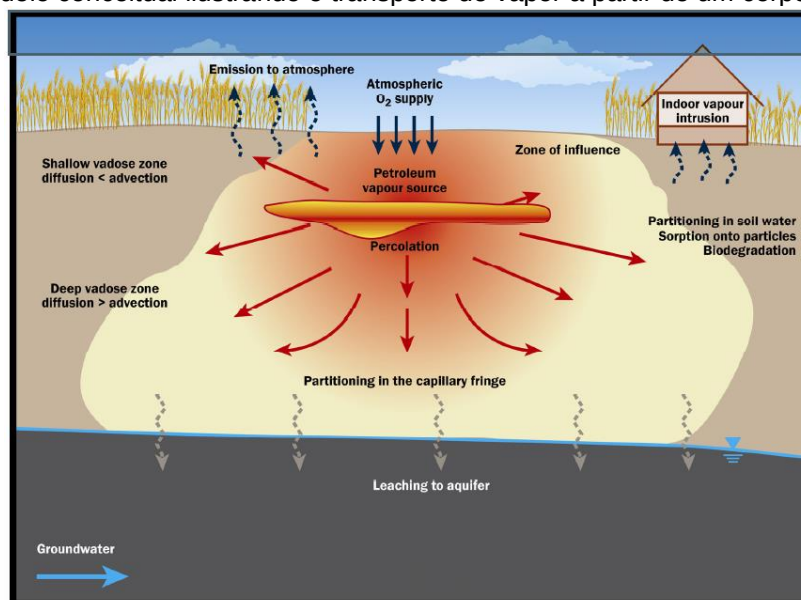
A capacidade dos aquíferos em atenuar contaminantes orgânicos por biodegradação varia e pode ser representada por sua capacidade de oxidação (EA, 2000). Outras linhas de evidência incluem a confirmação da presença de condições geoquímicas *in situ* que refletem os processos de biodegradação da pluma.

4.3.4 Volatilização do LNAPL e destino da pluma de vapor

Muitos LNAPLs contêm compostos orgânicos voláteis (VOCs) que podem volatilizar durante e após a migração de LNAPL na subsuperfície, levando ao desenvolvimento de pluma de vapores na zona parcialmente saturada (Christophersen *et al.*, 2005; Molins *et al.*, 2010). Essa transferência de massa depende da pressão de vapor do composto químico.

As plumas de vapor podem expandir-se rapidamente em zona não saturada, além da área fonte, em direções diferentes da pluma identificada nas águas subterrâneas. Um impacto menor nas águas subterrâneas pode ocorrer nos locais onde os vapores migram para a superfície do solo e são perdidos para a atmosfera. Por outro lado, à chegada antecipada e o aumento da contaminação por VOC no lençol freático (com particionamento em águas subterrâneas) também podem surgir da migração de vapor descendente (Rivett *et al.*, 2011). A Figura 7 apresenta um modelo conceitual de transporte de vapores.

Figura 7 - Modelo conceitual ilustrando o transporte de vapor a partir de um corpo de LNAPL.



Fonte: AIRE, 2014.

A volatilização é menos importante para diesel e combustíveis/óleos mais pesados. Os principais parâmetros de controle - pressão de vapor, constante da Lei de Henry e coeficiente de difusão - são sensíveis e aumentam com a temperatura. Isso faz com que a geração e a migração de vapor sejam sensíveis aos perfis de

temperatura no subsolo raso (próximo a prédios) que podem variar acima de 40° C, entre o verão e o inverno em alguns países (AIRE, 2014).

Os principais problemas relacionados ao vapor, provenientes do LNAPL, incluem volatilização e migração para espaços confinados ou edifícios, que podem ocasionar riscos de inalação ou incêndio/explosão. A intrusão de vapor (IV) nos edifícios pode ser um importante fator de risco à saúde e demandar ações de remediação, embora os riscos associados às fontes de petróleo sejam, geralmente, consideravelmente menor que os dos solventes clorados (USEPA, 2013).

Os contaminantes da fase vapor são atenuados por mecanismos físico-químicos, como diluição, difusão, emissão atmosférica e particionamento na água dos poros, mas, também por sorção e biodegradação (Rivett *et al.*, 2011). Para muitos constituintes de petróleo, a biodegradação pode levar a uma atenuação natural significativa em perfis de concentração de vapor (amplamente difusivos) (Grathwohl *et al.*, 2001; Lahvis *et al.*, 2013; USEPA, 2013). O potencial de biodegradação dos vapores de hidrocarbonetos é controlado por taxas de transporte de massa e de reabastecimento de oxigênio (onde a biodegradação aeróbica é o mecanismo de atenuação) (AIRE, 2014).

Em relação à intrusão de vapores em edifícios, ressalta-se que existe uma vasta literatura (Abreu e Johnson, 2005; 2006; DeVaul, 2007; ITRC, 2014; Johnson e Ettinger, 1991; Lahvis, 2005; Lahvis *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2012; USEPA, 2012). O LNAPL móvel ou as águas subterrâneas contaminadas rasas podem migrar para as imediações da fundação do edifício. Rachaduras, poros ou outras aberturas na fundação ou no piso não pavimentado podem permitir a entrada de vapores ou mesmo do LNAPL no edifício (AIRE, 2014).

Locais onde a permeabilidade ao ar nos solos excede ~ 10-12 m², a IV nos edifícios é geralmente controlada pela menor pressão do ar no interior do edifício em relação aos meios porosos adjacentes. Uma zona de influência pode se desenvolver sob o edifício, apoiando a advecção de vapores de VOC em direção à sua subestrutura e através de rachaduras na fundação. Os fluxos da fase de vapor podem, então, exceder os da difusão isoladamente. Vários modelos estão disponíveis para prever a IV em edifícios para diferentes cenários (EA, 2002; Tillman e Weaver, 2005).

Cabe destacar que edifícios com uma grande área de cobertura podem limitar a migração de oxigênio sob o centro da estrutura, o que pode ocasionar o transporte de vapor aprimorado em condições mais secas (Knight e Davis, 2013). Estabelecer o

potencial de atenuação natural de vapores na subsuperfície subjacente é fundamental para a avaliação da IV a partir de fontes do LNAPL. Outro fato que merece destaque é que, muito embora os postos de gasolina estejam localizados em áreas urbanas/residenciais, os riscos de IV associados à liberação de combustível, geralmente, não são significativo, devido à alta biodegradabilidade aeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo (Lahvis, 2005; Lahvis *et al.*, 2013; USEPA, 2012).

Não será abordado nesta pesquisa a depleção natural na zona fonte, os modelos conceituais do comportamento hidrogeológico do LNAPL em sistemas comuns (liberação do LNAPL em areais de praia, em argilas marinhas, areias glacio-fluviais e cascalho, sequencias espessas de origem glaciais rica em argilas, granitos e rochas ígneas, calcário cárstico, arenito fraturado cimentado, em xisto ou lama fraturado, em arenito poroso fraturado) e nem as ferramentas para caracterização/investigação de sites contaminados por LNAPL.

4.4 Gerenciamento e remediação de LNAPLs

O gerenciamento e a remediação dos solos e águas subterrâneas contaminados estão, cada vez mais, sendo conduzidos no contexto das estruturas regulatórias sustentáveis baseadas em risco (Defra, 2012; Scott e McInerney, 2012). Embora os detalhes de cada regime variem, o requisito da remediação é normalmente determinado após a avaliação de riscos, que inclui levantamento de fontes, vias e receptores de contaminantes. Quando riscos inaceitáveis são confirmados, o desenvolvimento de uma estratégia corretiva avalia as opções para atenuar estes riscos. As ferramentas incluem o rastreamento/bloqueio da fonte e ações para interromper o caminho e/ou proteção do receptor. A identificação de uma tecnologia corretiva adequada é definida por estudo de viabilidade ou avaliação de opções corretivas que inclui vários critérios, incluindo a avaliação de eficácia técnica, custo, durabilidade, praticidade (EA, 2004; USEPA, 1988) e, cada vez mais, sustentabilidade (ASTM, 2013b; CL: AIRE, 2010).

Sites impactados por LNAPL podem representar um desafio técnico e de gerenciamento considerável (ASTM, 2007). O requisito para remediação pode ser motivado por uma série de preocupações relacionadas à presença do próprio LNAPL e/ou plumas dissolvidas na água subterrânea/fase vapor associadas e seu potencial

impacto em vários receptores (ASTM, 2007; ITRC, 2009a; Johnston, 2010). Essas condições variáveis foram denominadas de fatores de composição (o risco é impulsionado pela presença de constituintes perigosos no LNAPL) ou fatores de saturação (o risco é impulsionado pela presença volumétrica do próprio LNAPL) (ITRC, 2009a).

4.4.1 Desenvolvimento de plano de gerenciamento do LNAPL

Várias publicações foram desenvolvidas com o objetivo de identificar e fornecer esclarecimentos sobre remediação e gerenciamento específicos às características e desafios exclusivos do LNAPL (ASTM, 2007; ITRC, 2009a; Johnston, 2010; NFEC, 2010; TCEQ, 2008; USEPA, 2004b).

Embora existam diferenças de abordagem, as publicações acima compartilham muitos elementos comuns. Esses incluem:

- A necessidade de minimizar os riscos de curto prazo/riscos agudos/perigos imediatos como prioridade.
- O desenvolvimento de um MCS detalhado (incluindo aspectos do LNAPL) como base para a compreensão dos riscos, sua incerteza e viabilidade de remediação.
- A necessidade de envolvimento das partes interessadas, desde o início e durante toda a duração do projeto.
- Desenvolvimento de uma estratégia de gerenciamento clara ou visão de longo prazo no início do projeto.
- A necessidade de identificar objetivos claros, metas corretivas e métricas que reflitam as preocupações específicas identificadas na abordagem de avaliação e validação de riscos.
- Reconhecimento das dificuldades técnicas associadas à recuperação do LNAPL, considerações sobre custo-benefício na avaliação de opções corretivas e inviabilidades técnica, como parte do desenvolvimento de um processo sustentável de fechamento corretivo.
- Uma abordagem em camadas para garantir que os esforços sejam reduzidos à complexidade e ao risco do site e;
- Que uma abordagem interativa seja adotada ao longo do processo.

4.4.2 Seleção da Técnica de Remediação

Existe uma grande variedade de tecnologias de remediação viáveis para gerenciar sites impactados por LNAPL quando o objetivo é sanear a fonte ou a interceptação dos caminhos são considerados parte da estratégia corretiva. Essas tecnologias podem se concentrar na recuperação do LNAPL móvel, no abatimento do LNAPL residual e gerenciamento de plumas de fase dissolvida e/ou de vapor. É fundamental que as tecnologias de remediação sejam implantadas com um foco (ou focos) reconhecido (AIRE, 2014).

Orientações e procedimentos para a avaliação detalhada das opções foram resumidas em algumas publicações (API, 2004; EA, 2004; ITRC, 2009a; Johnston, 2010; USEPA, 1988). Estruturas e instruções separadas também foram publicadas para avaliar as diretrizes de sustentabilidade durante a seleção dos processos corretivos (CL: AIRE, 2010; CL: AIRE, 2011; Holland *et al.*, 2011; NICOLE, 2010).

Geralmente, em *sites* onde o NALP móvel foi detectado, realiza-se uma avaliação específica da viabilidade da recuperação do LNAPL. As limitações para recuperação do produto em várias configurações hidrogeológicas estão bem documentadas e dependem da natureza do contaminante, da idade contabilizada desde a perda e as configuração geológica e hidrogeológica (API, 2004; ITRC, 2009a). A recuperação hidráulica, embora eficaz na remoção do LNAPL móvel e na abordagem de riscos associados à mobilidade, não contempla os níveis de saturação residual, que podem representar um percentual significativo da massa e responder por riscos baseados na sua composição. Outras tecnologias, por exemplo, uso de surfactantes, são necessárias para reduzir a massa e possíveis riscos associados. É reconhecido, desde o início, que algumas configurações (hidro) geológicas representam um desafio considerável para qualquer tecnologia *in situ* (AIRE, 2014).

4.4.3 Tecnologias de remediação LNAPL

Esta pesquisa não tem como objetivo fornecer uma avaliação detalhada das tecnologias de remediação, pois, existe uma quantidade considerável de orientações disponíveis, incluindo publicações específicas para LNAPL (API, 2004; ITRC, 2009a; Johnston, 2010). É fornecida uma visão geral das tecnologias nas categorias contenção, escavação, remoção de LNAPL móvel, recuperação e tratamento de

LNAPL na fase residual (o tratamento passivo é fornecido no contexto de um plano de gerenciamento do LNAPL). A Figura 8 fornece dois exemplos das instalações de superfície que compõem alguns sistemas de remediação LNAPL.

Figura 8 - Exemplos de sistemas de remediação: unidade de extração multifásica (à esquerda) e skimmer movido à energia solar em site no leste dos EUA



Fonte: AIRE, 2014.

4.4.3.1 Contenção

De forma geral, a contenção é uma abordagem de intervenção que rompe o caminho entre a fonte do LNAPL e um receptor e, portanto, é aplicável a objetivos de remediação baseados em composição ou saturação. Técnicas baseadas na contenção de fontes LNAPL incluem:

- Contenção física através do uso de paredes verticais e coberturas de proteção.
- Contenção hidráulica por extração e/ou reinjeção de águas subterrâneas e;
- Barreiras reativas permeáveis que contêm a migração da pluma em fase dissolvida do LNAPL.

Cabe destacar que nenhuma das tecnologias supracitadas são específicas para LNAPL, embora a contenção física possa ser eficaz para a pluma de fase livre e dissolvida. Um ponto relevante do projeto é a compatibilidade do material de contenção, em contato por longos períodos com o LNAPL, e a necessidade de definição confiável da área de origem do LNAPL, visando garantir que ele esteja totalmente contido (AIRE, 2014).

A contenção hidráulica atua através da captura ou isolamento hidráulico da pluma de LNAPL. A contenção hidráulica pode ser onerosa em função dos custos com

manutenção e tratamento contínuo do efluente. Geralmente, a longo prazo, não é a solução ideal para as zonas de origem do LNAPL. Entretanto, uma vantagem importante é a possibilidade de ampliação, de forma flexível, da zona de captura, através do incremento do bombeamento ou implantação de poços adicionais, garantindo a contenção próximo à fonte ou a um receptor (AIRE, 2014).

As barreiras reativas são sistemas passivos, de baixo gerenciamento, que interceptam, para tratamento *in situ*, o fluxo de massa em uma zona contendo LNAPL. O tratamento é realizado por meio reativo, inserido na vala ou injetado em linha perpendicular à pluma. As barreiras reativas, normalmente, não são projetadas para remediar o LNAPL móvel, mas, pode ser eficaz no tratamento da pluma dissolvida. Para hidrocarbonetos, podem ser adotados uma variedade de materiais naturais ou de engenharia para melhorar a sorção ou estimular a biodegradação.

4.4.3.2 Escavação

Escavação pode ser útil e prática para a remoção total da fonte, em casos em que a fase livre ou residual encontra-se próximo à superfície do solo. As células de escavação devem ser cuidadosamente projetadas e executadas para minimizar possíveis impactos ambientais e à saúde humana. O resíduo deve ser destinado em instalações devidamente licenciada, por técnicas adequadas ao tipo de contaminante (AIRE, 2014).

4.4.3.3 Recuperação do LNAPL móvel

A recuperação do LNAPL móvel, normalmente, é uma resposta chave aos objetivos corretivos baseados em saturação e pode ser realizada através de inúmeras abordagens (API, 2004).

4.4.3.3.1 Trincheiras interceptoras

Trincheiras interceptoras são, frequentemente, dimensionadas para sites com geologia heterogênea, lençol freático próximo à superfície (< 3 m) e o LNAPL é móvel. Em geral, consiste na construção de vala perpendicular à direção da migração do LNAPL e é preenchida com material de alta permeabilidade. As trincheiras de

recuperação são constituídas por membranas, implantadas do setor que intercepta o lençol freático (gradiente descendente), para atuar como uma barreira à migração horizontal do contaminante, permitindo a coleta do LNAPL e a passagem da água subterrânea pela porção inferior. A captação do LNAPL é realizada através de uma série de cárteres ou poços instalados na vala e recuperados por *skimmers* ou vácuo (AIRE, 2014).

4.4.3.3.2 Skimmer

Skimmer operam usando vários mecanismos que recuperam, localmente, o LNAPL móvel da superfície do aquífero, com pouca ou nenhuma recuperação das águas subterrâneas. Portanto, não há controle hidráulico das águas subterrâneas e o raio de influência pode ser baixo. Skimmer é mais eficaz em solos permeáveis e pode ser útil como uma técnica de longo prazo e de custo relativamente baixo para a recuperação do LNAPL (AIRE, 2014).

4.4.3.3.3 Bombeamento único/duplo de fluidos totais do poço

No bombeamento duplo ou único de fluidos totais do poço, a extração simultânea de água subterrânea com o LNAPL é utilizada para criar um gradiente hidráulico, visando aprimorar a migração do contaminante móvel para o ponto de extração. O sistema também pode, portanto, ser utilizado como meio de contenção do LNAPL e, normalmente, espera-se um raio de influência maior do que o produzido pelo skimmer. A água subterrânea extraída deve passar por tratamento (AIRE, 2014).

O bombeamento total de fluidos pode ser combinado com a reinjeção para manipular ainda mais o gradiente hidráulico. A água injetada também pode ser aquecida com intuito de aperfeiçoar a recuperação do LNAPL, diminuindo a viscosidade, aumentando a solubilidade e mobilidade do LNAPL (inundação de água quente).

4.4.3.3.4 Recuperação aprimorada à vácuo

A recuperação aprimorada a vácuo é uma categoria de tecnologia amplamente aplicada e inclui extração de duas fases, multifásica, de alto vácuo e bioslurping

(Exército dos EUA, 2002). O princípio fundamental baseia-se na aplicação de vácuo em poços ou valas de recuperação, resultando no aumento da eficiência e da taxa de recuperação do LNAPL e águas subterrâneas. Se o LNAPL for suficientemente volátil, o vácuo poderá recuperar LNAPL na fase de vapor e incentivar a biodegradação *in situ*, atraindo oxigênio atmosférico através da subsuperfície.

Os equipamentos da tecnologia incluem bombas simples ou separadas, para a extração de líquido e vácuo, e tubo pescador (instalado na interface do LNAPL e do lençol freático). Quando o tubo é utilizado, LNAPL, líquido e vapor são simultaneamente removidos, entretanto, a extração de água e o rebaixamento geral do lençol freático são mínimos. É necessário um tratamento adequado em superfície de todos os componentes recuperados (AIRE, 2014).

O sistema de alto vácuo são empregados em permeabilidade mais baixa ou em ambientes heterogêneos. Nesses casos, a densidade espacial de pontos de extração é maior em função do menor raio de influência. A eficiência do sistema de alto vácuo pode ser aprimorada pelo aquecimento subterrâneo, otimizando a recuperação do LNAPL pelo aumento da volatilização dos contaminantes (AIRE, 2014).

4.4.3.4 Recuperação do LNAPL imóvel (residual)

O LNAPL retido nos poros, embora imóvel, representa uma fonte continua de contribuição para as águas subterrâneas. Desta forma, tecnologias adicionais são necessárias, como recuperação química ou térmica aprimorada, para remoção da massa residual.

4.4.3.4.1 Recuperação quimicamente aprimorada do LNAPL

A recuperação do LNAPL pode ser aprimorada através da adição de surfactantes ou co-solvente para diminuir a tensão interfacial e aumentar a mobilidade e solubilidade do LNAPL. O LNAPL mobilizado ou solubilizado é, então, recuperado através da extração de águas subterrâneas e tratamento *ex situ*. Cada aplicação requer uma seleção criteriosa do surfactantes ou co-solvente para promover a solubilização do LNAPL de forma adequada. O desempenho de um surfactante na subsuperfície depende da temperatura, sorção, degradação, geoquímica e química

da superfície dos sólidos do aquífero. A eficiência do processo requer um bom contato entre o surfactante e o LNAPL residual (AIRE, 2014).

4.4.3.4.2 Tratamento melhorado termicamente

As tecnologias térmicas *in situ* são projetadas para aperfeiçoar, principalmente, a transferência de massa. Em contrapartida, em algumas circunstâncias, podem destruir o LNAPL se forem aplicadas temperaturas muito elevadas. As variáveis desta tecnologia incluem injeção de vapor, aquecimento por condução térmica, aquecimento por radiofrequência e aquecimento por resistência elétrica. A seleção da tecnologia deve considerar a natureza dos contaminantes e a configuração do local.

As tecnologias térmicas atingem taxas de remoção de massa altas, em prazos relativamente curtos, entretanto, consomem muita energia. Este condicionante deve ser considerado no ciclo de vida geral do projeto (AIRE, 2014).

4.4.3.5 **Tratamento de LNAPL em fase residual**

Encontra-se disponível, como alternativa ou como complemento à recuperação do LNAPL, uma variedade de tecnologias que se concentram no tratamento *in situ* do contaminante em fase residual, através da combinação de transferência de massa física, degradação biológica e oxidação química. Essas tecnologias, geralmente, removem frações potencialmente solúveis e móveis de um LNAPL e, portanto, podem ser utilizadas para alcançar objetivos corretivos vinculados à composição.

4.4.3.5.1 Extração de vapor do solo e bioventing

A extração de vapor do solo (SVE) é uma tecnologia bem estabelecida para remediar VOCs residuais na zona parcialmente saturada, através da aplicação de vácuo. O vácuo aspira o ar atmosférico através da subsuperfície, volatilizando a massa residual da zona parcialmente saturada. O SVE é aplicável aos LNAPLs ou seus componentes com pressão de vapor moderada a alta e, portanto, passíveis de

volatilização. O SVE é tipicamente mais eficaz em solos relativamente permeáveis (AIRE, 2014).

Coincidente com a extração física, pode ocorrer remoção de massa por biorremediação *in situ*, aprimorada pelo oxigênio inserido em subsuperfície pelo fluxo de ar. Este último efeito é o foco da *bioventing*, processo no qual o ar é injetado na subsuperfície para incentivar a biodegradação na zona parcialmente saturada, sem a necessidade de extração a vácuo ou tratamento acima do solo. Essa técnica é, portanto, mais adequada para LNAPLs menos voláteis e tem um tempo operacional mais longo, embora de menor custo (AIRE, 2014).

4.4.3.5.2 Air sparging e biosparging

Air sparging envolve a injeção de ar abaixo do lençol freático para estimular a transferência de massa da fase residual para a fase gasosa. Esta tecnologia deve ser associada à captura e extração simultâneas por um sistema SVE. A eficiência deste sistema é amplamente controlada pela capacidade de garantir fluxo adequado através (em vez de contornar) a zona residual do LNAPL e, portanto, o sucesso é geralmente ditado pela geologia, com maior probabilidades em ambientes homogêneos (AIRE, 2014).

Biosparging é uma variante menos intensiva dessa tecnologia, na qual o ar disperso é utilizado para introduzir oxigênio na subsuperfície e a biorremediação *in situ* é incentivada em detrimento às descargas físicas. Outras variantes incluem a injeção de oxigênio puro ou ozônio com o objetivo de atingir maiores concentrações de oxigênio dissolvido. A injeção pode ser realizada por dispositivos passivos ou baseados em difusão, bem como bombeamento ativo (AIRE, 2014).

4.4.3.5.3 Biorremediação in situ

A biorremediação *in situ* incorpora uma ampla gama de alternativas de tecnologia para LNAPL residual ou tratamento de fase dissolvida. Pode ser um componente da recuperação aprimorada a vácuo e das tecnologias de tratamento físico, sendo otimizado por *air sparging* e *biosparging*. A biorremediação *in situ* envolve a criação de condições geoquímicas apropriadas para aprimorar a atividade

microbiana. Essas tecnologias podem incluir sistemas que utilizam vias metabólicas aeróbicas ou anaeróbicas e, geralmente, dependem da adição de receptores de elétrons (por exemplo, oxigênio, nitrato, sulfato) à subsuperfície onde estes se tornaram limitadores de taxas (AIRE, 2014).

4.4.3.5.4 Oxidação química *in situ*

A oxidação química *in situ* (ISCO) envolve a injeção de um agente oxidante na subsuperfície para reagir com os constituintes residuais do LNAPL. Alguns desses agentes oxidam diretamente hidrocarbonetos residuais e de fase dissolvida, enquanto outros iniciam uma série de reações em cadeia, que criam radicais livres oxidantes, que por sua vez, reagem com os constituintes do LNAPL. Os oxidantes comuns aplicados incluem peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton (peróxido de hidrogênio e catalisador de ferro), permanganato de potássio/sódio, persulfato de sódio e ozônio. A aplicação de alguns oxidantes pode levar à geração significativa de calor e pressão na subsuperfície e, portanto, esses, além do risco químico inerente, precisam ser cuidadosamente gerenciados durante a implementação da ISCO para garantir um ambiente seguro de trabalho (AIRE, 2014).

Normalmente, os oxidantes são aplicados ao subsolo por injeção, mas, também podem ser misturados em escavações ou valas. A seleção de oxidantes requer uma análise cuidadosa dos compostos alvo, do cenário geológico e da demanda natural de oxidantes do solo (por exemplo, matéria orgânica natural), que podem levar ao consumo indesejado de oxidantes. Os oxidantes podem ser eficazes na fase dissolvida e também podem atingir o LNAPL residual por meio de dissolução e destruição aprimoradas. As tecnologias ISCO podem ser eficazes em prazos relativamente curtos, embora seja mandatório cuidados para aplicação segura e para garantir que as diminuições observadas nas concentrações sejam sustentadas para atingir os objetivos da remediação (AIRE, 2014).

4.4.3.6 Tratamento passivo

O tratamento passivo pode ser usado como uma abordagem única em locais de baixo risco ou, mais frequentemente, como um mecanismo de refinamento final em combinação com uma ou mais das tecnologias ativas descritas acima.

4.4.3.6.1 Atenuação natural monitorada

A atenuação natural monitorada depende da quantificação de processos naturais que mitigam os constituintes do LNAPL ao longo do tempo. A metodologia é aplicada à pluma de fase dissolvida nas águas subterrâneas, embora a atenuação natural também possa ser um mecanismo significativo para vapores na zona parcialmente saturada (AIRE, 2014).

A implementação de um programa de ANM, em casos mais complexos, requer uma abordagem em "*linhas de evidência*". Desta forma, as concentrações do contaminante, a geoquímica do aquífero e os dados microbiológicos são avaliados e integrados para compreensão da atenuação dos contaminantes de interesse, de modo que os objetivos corretivos possam ser alcançados dentro de um prazo razoável (EA, 2000).

4.4.3.6.2 Depleção natural na zona da fonte (NSZD)

A NSZD é a avaliação de mecanismos naturais, incluindo volatilização, lixiviação e biodegradação da massa de LNAPL presente na fonte, em vez da fase dissolvida, que é a ênfase da ANM. O NSZD é um conceito relativamente novo e é proposto como base para comparar o desempenho e o mérito relativo de outras opções corretivas.

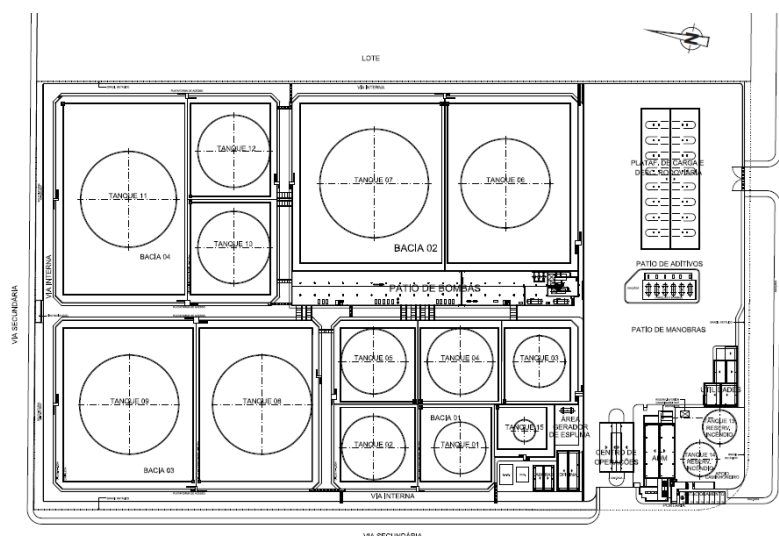
5 ESTUDO DE CASO

5.1 Caracterização Geral da Área de Estudo

5.1.1 Localização

O terminal de armazenamento de combustíveis líquidos, área alvo da presente pesquisa, localiza-se em um Complexo Industrial Portuário no Estado de Pernambuco. Em função do acordo de confidencialidade firmado entre a empresa consultora e a alta direção da unidade (proprietária legal dos dados), não será possível divulgar o nome do empreendimento e nem maiores detalhes sobre o processo, arcabouço físico da unidade e seu entorno imediato. A Figura 9 apresenta o *lay out* do empreendimento de estudo.

Figura 9 - *Lay out* da área de estudo



Fonte: AK (2016).

O terminal, que entrou em operação em 2005 e encontra-se ativo, possui capacidade para armazenar 156.000 m³ de combustíveis líquidos. Para tal, conta com 12 (doze) tanques e 54.300,00 m² de área total, sendo 14.941,56 m² de área construída.

Quanto ao uso e ocupação do solo, a unidade localiza-se em uma zona industrial (complexo portuário), cujo entorno é caracterizado pela presença de indústrias e mananciais superficiais importantes.

5.1.2 Breve Histórico Ambiental

Uma empresa de consultoria, em novembro de 2014, conduziu o primeiro estudo técnico do terminal, com objetivo de identificar possíveis passivos ambientais na área do empreendimento.

Na ocasião, foi realizado o levantamento de vapores voláteis no solo superficial, através da metodologia *soil gas survey*, com perfurações de 0.50, 1.00 e 1.50 m de profundidade. Esta metodologia permite rastrear concentrações de compostos orgânicos acima de 500 ppmV.

Os resultados obtidos indicaram concentrações anômalas (> 10.000 ppm) em praticamente todas as perfurações e em todas as profundidades avaliadas.

Diante destes resultados, o terminal contratou uma segunda empresa de consultoria e forneceu, para uma breve avaliação, o mapeamento de vapores e os laudos laboratoriais histórico da água subterrânea, coletada em poços já existentes. Cabe destacar que os poços foram implantados no entorno imediato da unidade para atender condicionantes da fase de obtenção da licença de instalação (inicial).

As substâncias químicas de interesse (SQL's) rastreadas e exigidas pelo órgão ambiental não eram compatíveis com os combustíveis armazenados, nem com o inventário de resíduos/efluentes gerados no processo. Desta forma, os poços não representavam a qualidade ambiental das águas subterrâneas subjacentes às áreas com possíveis fontes primárias, responsáveis pelas anomalias de vapores. A avaliação realizada nos resultados analíticos indicaram concentrações anômalas para alguns metais, definidos como relevantes do ponto de vista ambiental pelo órgão ambiental local, em pontos periféricos da unidade.

Diante do exposto, foi recomendada a condução de uma investigação confirmatória visando avaliar a qualidade ambiental da zona insaturada e saturada do solo nas áreas internas/imediações de possíveis fontes responsáveis pelas anomalias de vapores voláteis. Os resultados deste estudo, as ações de continuidade e as intervenções definidas para a unidade compõem a seção 5.3.

5.2 Aspectos Físicos da Área

5.2.1 Contexto Geológico Regional

A área encontra-se inserida no domínio da Bacia Sedimentar Pernambuco/Paraíba, na faixa costeira do Estado de Pernambuco. A sequência sedimentar acumulada nesta Bacia é formada pelos sedimentos holocênicos e pelos afloramentos da Formação Barreiras ou das formações cretáceas, repousando sobre o embasamento (que é constituído por rochas do cristalino da Província Borborema, de idade pré-cambriana, e vulcanitos da Formação Ipojuca).

O embasamento cristalino aflora a oeste da faixa costeira, sendo constituído por granitos, gnaisses e migmatitos, que apresentam orientação geral E-W, relacionadas ao Lineamento Pernambuco. Em contato discordante, repousam sobre o embasamento, os sedimentos da Formação Cabo, constituídos de conglomerados, variando de forma gradacional e interdigitada para arenitos arcoseanos, apresentando intercalações de siltitos finamente estratificados micáceos e argilitos (Rand, 1976). Na sequência estratigráfica encontra-se um calcário com elevado teor de MgO, maciço e finamente cristalizado, apresentando indícios de fósseis em alguns pontos. Segundo Beurlen (1959, in Cobra, 1960), esses calcários seriam do Albiano ou Turoniano, correlacionando-se a Formação Estiva da Bacia Sergipe-Alagoas. As rochas vulcânicas ocorrem apenas na faixa costeira, a sul do Estado, tendo sido identificadas como basaltos, andesitos, traquitos e riolitos, que ocorrem como derrames, diques, necks e sills, datado do Cretáceo Superior (Pedrosa, 1969, in Chaves, 1991).

Merece destaque também, os sedimentos areno-argilosos, fossilíferos, de origem continental pertencente à Formação Barreiras. A provável origem deste sedimento, segundo Mabesoone (1964), é a de corrente de lama em regime torrencial com escoamento difuso, ocorrido no fim do Terciário (Mioceno e Plioceno) e início do Quaternário (Pleistoceno). Os terraços marinhos pleistocênicos ocorrem na porção mais interna da planície costeira, sendo constituídos, predominantemente, por areias quartzosas inconsolidadas (Chaves, 1991), e exibem em profundidade, diagênese média a forte atribuída à presença de ácidos húmicos e óxido de ferro, resultante dos processos pedogenéticos.

Os terraços marinhos holocênicos ocorrem preenchendo a porção externa da planície costeira, sob a forma de corpos alongados, contínuos, paralelos à linha de costa, de largura média de 1 km, apresentando altitudes em torno de 4m.

Apresenta cordões litorâneos que representam antigas posições da linha de costa e são separados dos pleistocênicos por zonas úmidas e por riachos retos e estreitos (Chaves, 1991). São constituídos por areias quartzosas inconsolidadas, de granulometria média, com moderada seleção de grãos. Os depósitos atuais formam a estreita faixa da atual zona de praia. Estes sedimentos encontram-se depositados entre a linha de baixa-mar e os terraços holocênicos, tendo geralmente pequena inclinação no sentido do mar. São compostas essencialmente por quartzo, contudo, em algumas praias há presença de minerais pesados. Devido às condições climáticas reinantes na costa, as praias são praticamente desprovidas de dunas (Chaves, 1991). Em Pernambuco, os depósitos de mangues ocorrem desde a divisa com o Estado da Paraíba até as proximidades da divisa com o Estado de Alagoas. A fração arenosa é composta predominantemente de quartzo, com pouca mica e alguns minerais pesados. A fração argilosa é constituída essencialmente de caulinita mal cristalizada, montmorillonita e illita.

De forma geral, os sedimentos apresentam grande quantidade de biodetritos (Chaves, inédito). O depósito de leque aluvial pleistocênico ocorre no sopé dos sedimentos da Formação Barreiras, sendo constituído por areia quartzosa com argila, seixo de quartzo, fragmentos quartzosos em matriz argilosa, sem estruturas visíveis. Os depósitos flúvio-lagunares ocorrem na porção interna da planície costeira e nos vales esculpidos dos principais rios e riachos, sendo constituídos por areias finas a grossas até siltes argilosos com diferentes graus de compactação. Os depósitos aluviais são representados por sedimentos areno-argilosos, com granulometria e morfologia variadas. São compostos essencialmente de quartzo, encontrando-se disposto ao longo dos principais vales, sendo produto da erosão e do transporte fluvial. (Manso *et al.*, 1995).

O Quaternário indiferenciado corresponde a duas fácies sedimentares: uma fluvial meandrante composta por areias quartzosas inconsolidadas, mal selecionadas, intercaladas com silte e argila; e outra de mangue, constituída por sedimentos sílticos argilosos, ricos em matéria orgânica. De modo subordinado, são encontradas fácies lacustres, representadas por diatomitas.

Em condições ambientais semelhantes desenvolveram-se pântanos, atualmente registrados pela presença de turfa (Manso *et al*, 1995). Os recifes que ocorrem no litoral são os beachrocks, os recifes coralinos e algálicos e, os resultantes da erosão das falésias das Formações Barreiras (Terciário), Gramame (Terciário) e Maria Farinha (Cretáceo). A Figura 10 apresenta o mapa geológico regional.

Figura 10 - Mapa geológico regional



Fonte: AK (2016)

5.2.2 Contexto Hidrogeológico Regional

De acordo com o Serviço Geológico do Brasil (CPRM, 2006), as águas subterrâneas ocorrem em duas categorias gerais de aquíferos: aquíferos fraturados, correspondentes às rochas pré-cambrianas, vulcânicas e as calcárias, as quais podem acumular água na trama de fraturas, e aquíferos intergranulares, representados pelas rochas sedimentares onde o armazenamento e a circulação da água dependem basicamente da porosidade. Dentre os aquíferos intergranulares, destacam-se:

- Aquíferos intergranulares extensos/livres - compreendem os sedimentos inconsolidados representados pelos terraços marinhos e os sedimentos flúvio-lagunares. Os terraços marinhos holocênicos constituem-se nos aquíferos mais explorados, apresentam alta permeabilidade e são formados, essencialmente, de material arenoso inconsolidado. O fluxo subterrâneo tem percurso curto, dirigindo-se para o curso das águas superficiais ou

diretamente para o mar. Em alguns locais, no contato dos terraços marinhos e os sedimentos de mangue, observa-se que o nível do lençol freático é pouco profundo, havendo condições de contaminação da água salobra dos mangues.

- **Aquíferos intergranulares extensos/confinados/livres** – Caracterizam o tipo de aquífero da Formação Cabo. Nos perfis de poços observa-se que os calcários do aquífero Estiva e as rochas vulcânicas contribuem para confinar ou semi-confinar este aquífero. Na fácies leque aluvial proximal, formada pelos ortoconglomerados polimíticos, a permeabilidade é baixa, com poucas possibilidades de formar bons depósitos de água subterrânea. As principais atividades de extração d'água do aquífero Cabo estão concentradas na fácies leque aluvial mediana, constituída por arcósios grosseiros e conglomeráticos, apresentando permeabilidade de média a baixa, podendo apresentar-se interdigitada com os sedimentos carbonatados do aquífero Estiva.
- **Aquíferos intergranulares descontínuos/confinados/livres** - Correspondem aos aquíferos confinados a semi-confinados da Formação Algodoads, quando limitados por camadas de argilas, e também às suas partes aflorantes que constituem aquíferos livres. Os conhecimentos sobre este aquífero são escassos, pois a formação geológica está sendo estudada há pouco tempo. A composição deste aquífero é de arcósios apresentando condições de permeabilidade de média a baixa.
- **Aquíferos intergranulares/locais/livres** - Compreende o material inconsolidado dos sedimentos aluviais. Os aquíferos dos sedimentos aluviais são encontrados nos vales de alguns rios e riachos, tanto das rochas pré-cambrianas como sedimentares. A constituição desses aquíferos é argilo-siltosa e argilo-arenosa nas rochas pré-cambrianas e mais arenosa com intercalações de silte e argila na bacia sedimentar. A permeabilidade tende a ser baixa a média nas aluviões das rochas pré-cambrianas, e média nas aluviões da parte sedimentar. A sua utilização, principalmente no vale do Rio Ipojuca, acontece através de poços tubulares com profundidades médias de 6m e poços escavados com 4m, em média, de profundidade. Nas áreas de cotas mais elevadas das rochas pré-cambrianas, alguns rios e riachos, que apresentam vales fechados, em forma de “V”, podem não registrar a presença dos sedimentos desses aquíferos.

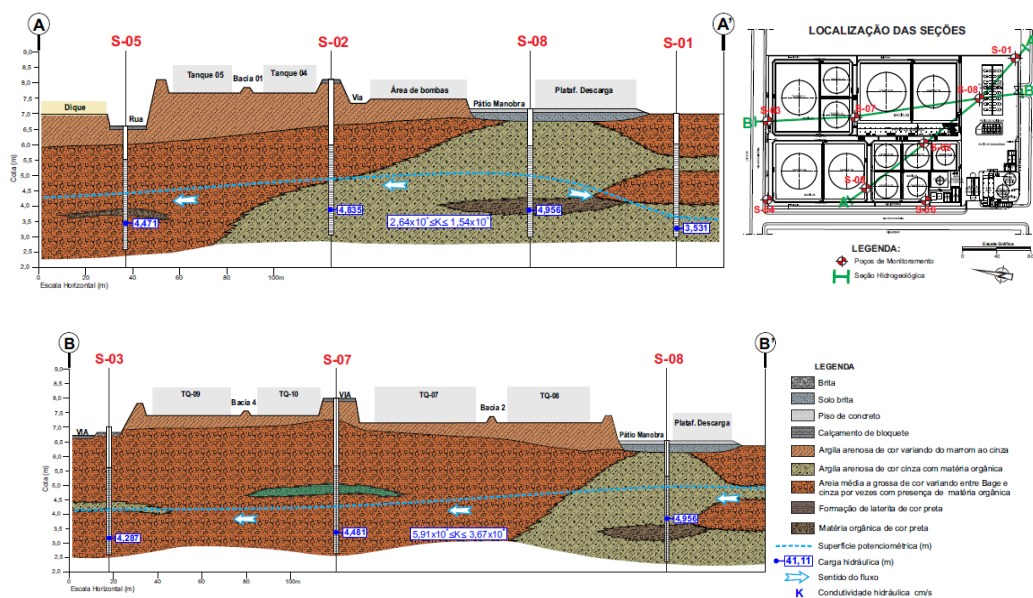
5.2.3 Caracterização da Geologia e Hidrogeologia Local

Observações diretas da subsuperfície, recuperadas a partir das sondagens realizadas no empreendimento ao longo das sucessivas investigações ambientais, permitiram caracterizar a natureza e o arranjo dos materiais geológicos do topo para a base da seguinte maneira:

- A unidade de aterro se distribui praticamente por toda área investigada, mantendo a regularidade de propriedades físicas e uma espessura que varia na faixa de 0,30 a 3,00 m. Trata-se de um corpo de geometria irregular, constituído de material com granulação mal selecionada, desestruturado, de natureza geral argilo-arenosa.
- Abaixo da unidade de aterro, separada por uma superfície discordante, ocorre um pacote de sedimentos arenosos de coloração diversa. Nesta unidade litológica, encontram-se proporções variáveis de argilo-minerais (formando lentes argilosas), crostas lateríticas e matéria orgânica em proporções variadas. Entretanto, cabe salientar não é possível estabelecer uma correlação horizontal confiável através de poços vizinhos entre estes horizontes.

A Figura 11 ilustra a distribuição vertical das camadas sedimentares identificadas na área.

Figura 11 - Seções hidrogeológicas A-A' e B-B'



Fonte: AK (2016).

O aquífero sob a área investigada possui caráter livre, profundidade média de 1,36 metros, formado predominantemente por sedimentos areno-argilosos reconhecidos até a profundidade máxima perfurada nas investigações históricas. De acordo com os mapas potenciométricos elaborados para a unidade, o aquífero possui fluxo horizontal com sentido preferencial para leste, em direção à área de descarga local, representada por um corpo superficial. As condições de fluxo sofrem influência das variações sazonais, de recargas artificiais significativas e do ciclo das marés e, conseqüentemente, as respostas destas variações são refletidas mais rapidamente no aquífero superficial.

Utilizando o valor médio do coeficiente de permeabilidade determinado para o horizonte investigado através de testes operacionais realizados em campo durante as etapas de investigações diretas, o resultado do cálculo do gradiente hidráulico local, dados de porosidade efetiva obtida por ensaios geotécnicos e a definição da Lei de Darcy, estimou-se a velocidade de 4,27 m/ano para o deslocamento horizontal das águas subterrâneas na porção rasa do aquífero.

5.2.4 Relevo e Vegetação

O relevo do Complexo Industrial Portuário, onde se encontra o empreendimento avaliado, é caracterizado pela presença de áreas planas e onduladas, tendo a Mata Atlântica como vegetação original. No período que antecedeu a implantação do Porto, a Mata Atlântica foi substituída, em grande da parte da área, pela cana-de-açúcar.

5.2.5 Clima e Hidrografia

A temperatura média anual do litoral de Pernambuco, entre os municípios do Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca, se aproxima dos 27°C. A pluviosidade atinge 2000 mm/ano, distribuídos de modo desigual entre os períodos seco e chuvoso.

A estrutura portuária está implantada junto a um complexo estuarino formado por dois rios. A profundidade média, nas áreas do porto externo e do canal, é de 17 metros. O entorno imediato é marcado pela presença de manguezais, praias arenosas, recifes e prados de gramas marinhas.

5.2.6 Marés

As marés registradas na região são semidiurnas, sendo classificadas, em termos de amplitude, como mesomarés, cuja altura média é de 2 metros na sizígia e, de 0,7 metros, na quadratura. A corrente costeira tem direção preferencial para norte. Predominam os ventos provenientes dos quadrantes leste e sudeste e as ondas respondem bem ao regime de ventos.

5.3 Gerenciamento Ambiental da Área

5.3.1 Investigação Confirmatória

Diante dos condicionantes expostos no histórico ambiental da unidade (seção 5.1.2), a empresa consultora que assumiu o caso conduziu, em janeiro de 2016, uma investigação confirmatória visando avaliar as anomalias de vapores voláteis mapeadas no trabalho ambiental anterior e a qualidade ambiental da zona insaturada e saturada do solo nas imediações das potenciais fontes primárias da unidade. Para tanto, foram realizadas oito sondagens de reconhecimento, a trado manual de 4" de diâmetro externo, sem cravação de revestimento provisório e sem a utilização de fluido de perfuração, em áreas estratégicas da unidade. Nestes pontos, foram instalados poços de monitoramento, em tubos de PVC Geomecânico de 2" (Figura 12).

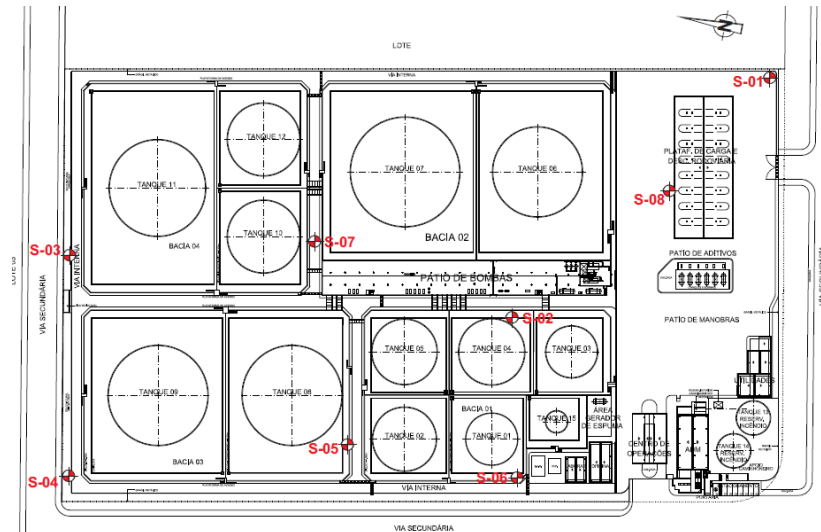
Figura 12 - Foto de poço de monitoramento (PM) instalado na área



Fonte: AK (2016).

A profundidade máxima das sondagens e do nível d'água do aquífero local foram, respectivamente, 5,40 e 3,76 metros. A Figura 13 apresenta a localização das sondagens/poços de monitoramento rasos.

Figura 13 - Localização das sondagens/poços de monitoramento – 2016

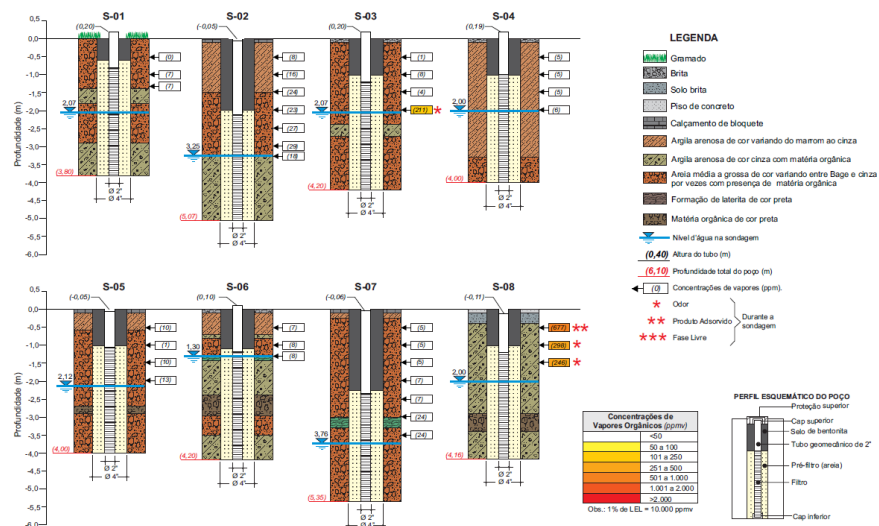


Fonte: AK (2016).

A concentração máxima de compostos orgânicos voláteis (VOC) aferida no perfil vertical das sondagens (Figura 8) foi detectada no solo argilo-arenoso da sondagem S-08, na profundidade de 1,50 metros (677 ppm).

As medições de vapores *in situ* foram realizadas através de equipamento portátil do tipo PID, detector por foto ionização, a cada 0,50 metro avançado.

Figura 14 - Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento - 2016



Fonte: AK (2016).

A primeira campanha de amostragem de solo na área industrial, iniciada junto com a implantação dos poços internos rasos, contemplou a avaliação de metais (S, Pb, Zn, Ca, Ba, Fe, Cu, Na, Al, Cr, K, Ni e Sn) e parâmetros orgânicos da Resolução Conama 430/11 (benzeno, dicloroetano, estireno, etilbenzeno, fenóis totais, tetracloroetano de carbono, tolueno e xilenos). A análise dos metais foi realizada conforme a metodologia ICP - EPA 3051 e, para os orgânicos, adotou-se a Norma EPA-8260B (modificada para análise com Head-Space).

A seleção dos compostos de interesse seguiu as exigências da LO, emitida pela Agência Ambiental Estadual em novembro de 2014. Foram avaliadas oito alíquotas, sendo uma representativa de cada sondagem, selecionadas pelo profissional responsável pela condução dos serviços em campo, obedecendo a procedimentos técnicos.

A amostragem das águas subterrâneas nos oito poços recém-implantados foi realizada pelo método de baixa vazão (*“low flow sampling”*), conhecida também como micro-purga, em concordância com a ABNT NBR 15847:2010. Os compostos rastreados foram os mesmos definidos na condicionante de renovação/avaliados no solo. Além das amostras dos poços, três amostras de controle de qualidade foram avaliadas.

Para condução do estudo hidrogeológico básico determinou-se as elevações topográficas dos poços instalados na área e ensaios do tipo *slug test*, voltados para determinação do coeficiente de permeabilidade do aquífero local. As medidas das variações da carga hidráulica, em função do tempo, obtidas tanto para o rebaixamento como para a recuperação, foram tratadas no software *AquíferTest* versão 3.5 (*Waterloo Hydrogeologic*) e processadas segundo a metodologia de cálculo descrita por Hvorslev (Fetter, 1994). Os resultados obtidos para a condutividade hidráulica encontram-se registrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de permeabilidade – poços rasos

Poço	Ensaio 01 (cm/s)	Ensaio 02 (cm/s)	K Médio (cm/s)
S-01	2,63E-03	4,56E-04	1,54E-03
S-02	1,68E-04	1,44E-04	1,56E-04
S-03	3,83E-04	7,99E-04	5,91E-04
S-04	1,62E-03	7,51E-04	1,19E-03
S-05	1,82E-04	3,46E-04	2,64E-04
S-06	1,40E-04	2,54E-04	1,97E-04
S-07	5,05E-04	8,50E-04	6,78E-04
S-08	3,61E-06	3,73E-06	3,67E-06
S-09	2,63E-03	4,56E-04	1,54E-03
Média		5,77E-4	

Fonte: AK (2016).

A condutividade hidráulica média obtida para o nível do aquífero investigado foi de $5,77 \times 10^{-4}$ cm/s. Observa-se que a ordem de grandeza para este parâmetro varia entre 10^{-6} e 10^{-3} cm/s podendo ser compatível, segundo Fetter (1994), com as areias/silte arenoso (litologias reconhecida no site durante as atividades de sondagem).

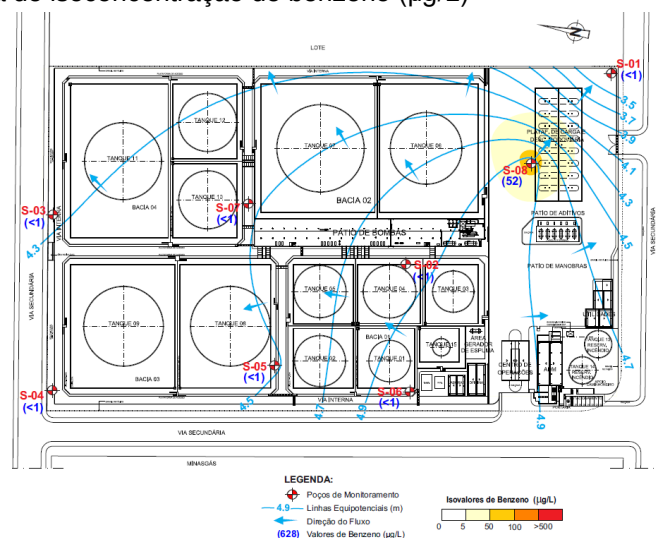
Os compostos rastreados nesta fase, definidos como de interesse ambiental na condicionante de licença operacional, não foram detectados na zona insaturada do solo.

A avaliação dos parâmetros físico-químicos, aferidos na amostragem, indicaram um aquífero de caráter levemente ácido (média de 6,13), com valores de sólidos totais dissolvidos baixos (média de 305,07 mg/L), oxigênio dissolvido com média de 0,15 mg/L e condutividade elétrica baixa (537,8 μ S/cm).

Comparando os teores de STD com a classificação proposta por Mcneelly *et al.*, 1979, as águas subterrâneas subjacentes à área de interesse podem ser classificadas como doces (STD < 1000 ppm). Esta classificação também é corroborada quando se avalia os teores médios obtidos para a condutividade, entre 0 -800 μ S/cm, indicativos de águas doces.

Em relação os compostos químicos de interesse, o único que se destacou foi o benzeno, que superou a lista de referência em um único poço S-08 (52 μ g/L), implantado para avaliar possíveis contribuições da plataforma rodoviária ao binômio solo-água subterrânea (Figura 15).

Figura 15 - Pluma de isoconcentração de benzeno (μ g/L)



Fonte: AK (2016).

A análise dos resultados obtidos para os metais demonstrou a presença de alumínio e ferro com ocorrência acima do limite de intervenção do Conama 420/2009. O primeiro ocorre de forma pontual a montante do Tanque 10 (S-07) e, o segundo, com duas anomalias proeminentes a sudoeste/noroeste da planta (S-05, 06 e 03).

Na ocasião, foram recomendadas as seguintes ações de continuidade:

- Delimitação espacial da anomalia pontual de benzeno. Caso a pluma, após delimitação, mantenha-se restrita a área da plataforma rodoviária, realizar campanhas analíticas para acompanhamento da atenuação natural da concentração detectada (evolução).
- Ampliação dos compostos avaliados analiticamente nas matrizes investigadas (solo-água subterrânea), visando rastrear possíveis contaminantes associados às substâncias armazenadas na área de interesse (BTXE, PAH e TPH).
- Implementação um programa de monitoramento das águas subterrâneas, com periodicidade semestral durante dois ciclos hidrológicos completos (dois anos), com a finalidade de avaliar a influência das sazonalidades climáticas e operacionais nas concentrações observadas em fase dissolvida na investigação confirmatória (evolução ou involução da concentração). Desta forma, seria possível avaliar os processos de saturação e diluição dos compostos de interesse assim como elaborar um banco de dados consistente para área, possibilitando maior controle de perdas provenientes de possíveis fontes primárias.
- Manutenção de iniciativas ambientais no sentido promoverem redução e/ou eliminação de eventuais fontes ativas de contaminação.

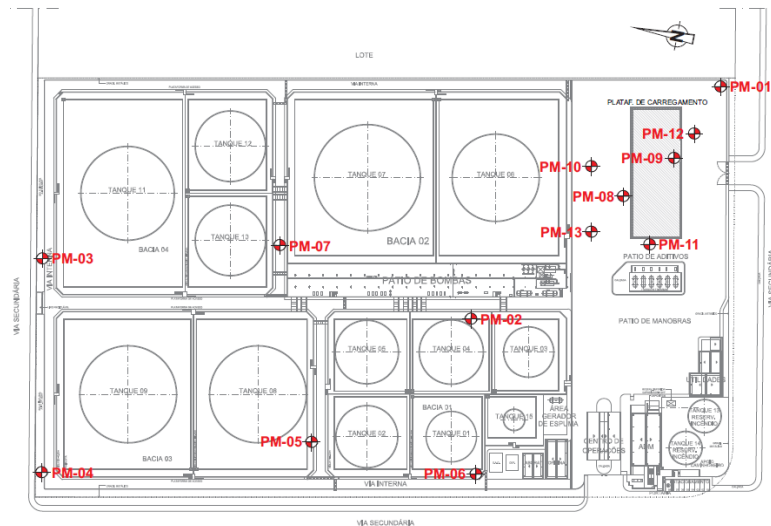
5.3.2 Delimitação Espacial da Anomalia Pontual de Benzeno

Em resposta às recomendações do relatório emitido na investigação confirmatória, em setembro de 2016, foi realizada a investigação complementar na área da plataforma rodoviária. Foram implantados cinco poços de monitoramento adicionais, distribuídos de forma estratégica no entorno do PM-08 (PM-09 ao 13), obedecendo aos procedimentos técnicos descritos anteriormente, que são concordantes com as normas ABNT NBR 9603, 13.895, 15492 e 15495-1. Durante a execução das sondagens foram aferidas as concentrações dos compostos orgânicos

voláteis e selecionada uma alíquota por furo para varredura dos compostos de interesse em laboratório credenciado.

Nesta fase, as SQL's foram ampliadas para varredura de VOC, SVOC, TPH fracionado, óleos & graxas e metais prioritários, atendendo as recomendações da investigação confirmatória e que são compatíveis com os insumos manipulados na plataforma rodoviária. É importante destacar que em todas as etapas seguintes definidas para o caso, se manteve o escopo analítico supracitado, em substituição ao exigido pelo órgão ambiental. A Figura 16 apresenta a localização das sondagens/poços de monitoramento rasos.

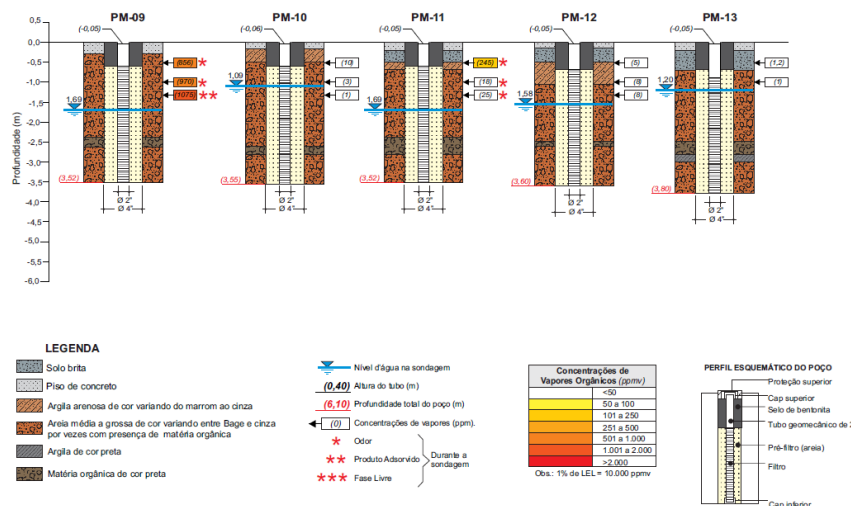
Figura 16 - Localização das sondagens/poços de monitoramento – setembro/2016



Fonte: AK (2016).

As concentrações máximas de vapores voláteis aferidas durante as perfurações foram registradas no PM-09, conforme Figura 17.

Figura 17 - Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento – setembro/2016



Fonte: AK (2016).

Foram realizados, de forma análoga à investigação confirmatória, testes de permeabilidade, levantamento topográfico e coletas de amostras de água subterrânea nos novos poços da plataforma rodoviária. Os resultados dos testes, exposto na Tabela 3, indicaram a permeabilidade média de 3,07E-04.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de permeabilidade realizados na plataforma

Poço	Ensaio 01 (cm/s)	Ensaio 02 (cm/s)	K Médio (cm/s)
PM-09	3,34E-04	2,05E-03	1,19E-03
PM-10	2,12E-05	2,82E-05	2,47E-05
PM-11	1,01E-04	3,12E-06	5,21E-05
PM-12	2,00E-04	2,34E-05	1,12E-04
PM-13	5,60E-05	2,53E-04	1,55E-04
Média		3,07E-04	

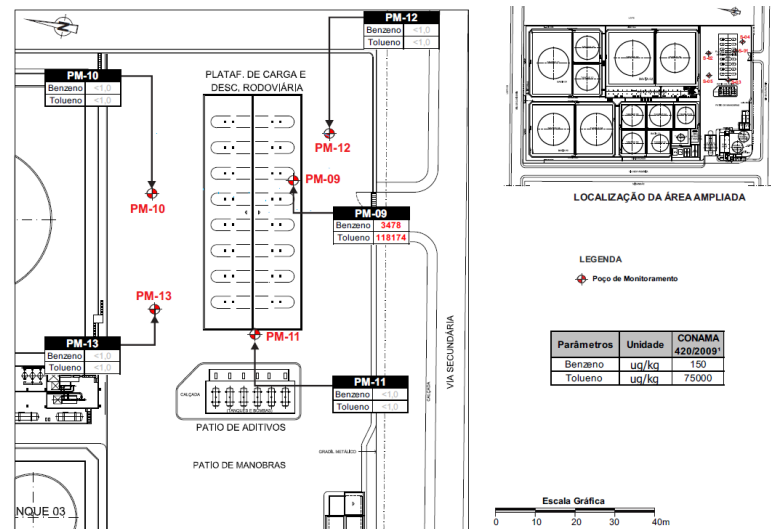
Fonte: AK (2016).

A velocidade estimada para o deslocamento das águas subterrâneas, calculada com o $K_{\text{médio}}$ específico da unidade, foi da ordem de 5,07 m/ano. Observa-se que este resultado é superior ao calculado no Diagnóstico Confirmatório (4,27 m/ano), estudo que abrangeu toda unidade. Vale ressaltar que para o cálculo da velocidade, o meio é considerado poroso, homogêneo e o fluxo laminar. Cabe salientar que a velocidade da água subterrânea estimada é distinta da velocidade dos contaminantes devido às características físico-químicas de cada um deles.

Dos compostos orgânicos avaliados, o benzeno e tolueno foram identificados com concentrações acima do limite de investigação estabelecido pelo Conama 420/2009, para áreas industriais, no solo subsuperficial da sondagem executada a jusante da plataforma (PM-09, na profundidade de 1,50 m.). Na amostra representativa da qualidade ambiental da área situada imediatamente a montante, PM-10, foram detectados apenas os xilenos, entretanto, com teor abaixo do limite da lista comparativa. Se distanciando do evidenciado na primeira campanha, os resultados indicaram a presença de voláteis adsorvidos à zona instaurada do solo, em profundidade relativamente rasa, uma evidencia da presença de fonte primária de contaminação na unidade avaliada.

A Figura 18 apresenta a distribuição dos principais compostos detectados na zona não saturada.

Figura 18 - Principais resultados analíticos no solo.



Fonte: AK (2016).

Para o aquífero destacou-se a presença de benzeno, xilenos e tolueno acima do limite da lista de referência no poço PM-09, centro de massa da contaminação da unidade investigada. Posteriormente, ocorreu a formação de fase livre de produto menos denso que a água neste poço, implantado imediatamente a jusante do PM-08, onde foi detectada a única anomalia na investigação confirmatória.

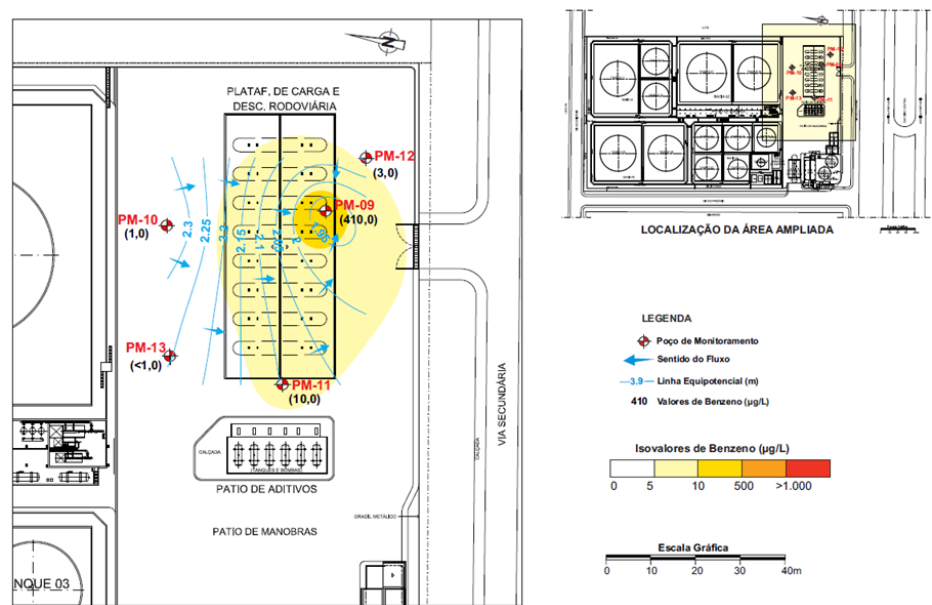
A fase livre recolhida foi identificada, pelos técnicos e engenheiros da área de saúde, segurança e meio ambiente como biodiesel (Figura 19). As Figuras 20, 21 e 22 representam a distribuição espacial dos voláteis identificados nos novos poços da plataforma rodoviária.

Figura 19 - Fase livre identificada no PM-09



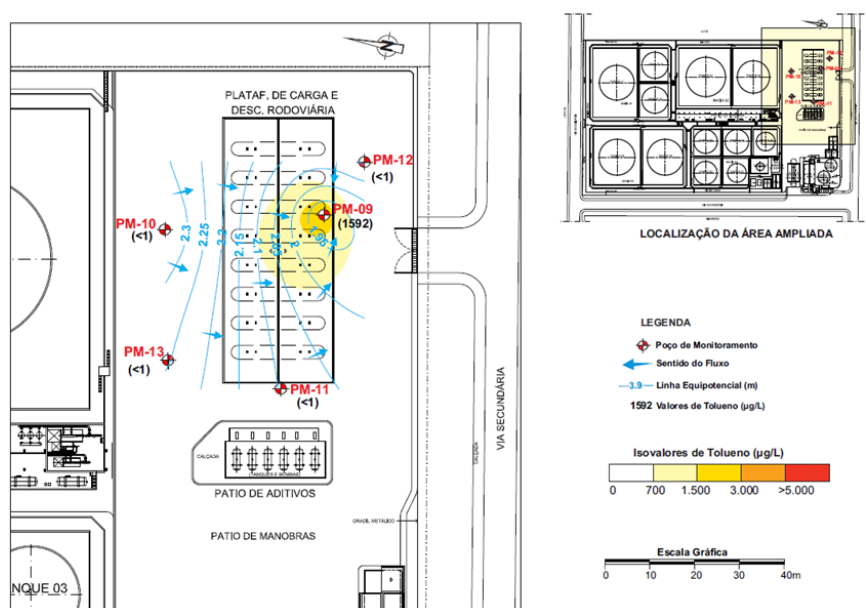
Fonte: AK (2016).

Figura 20 - Isovalores de benzeno (µg/L)



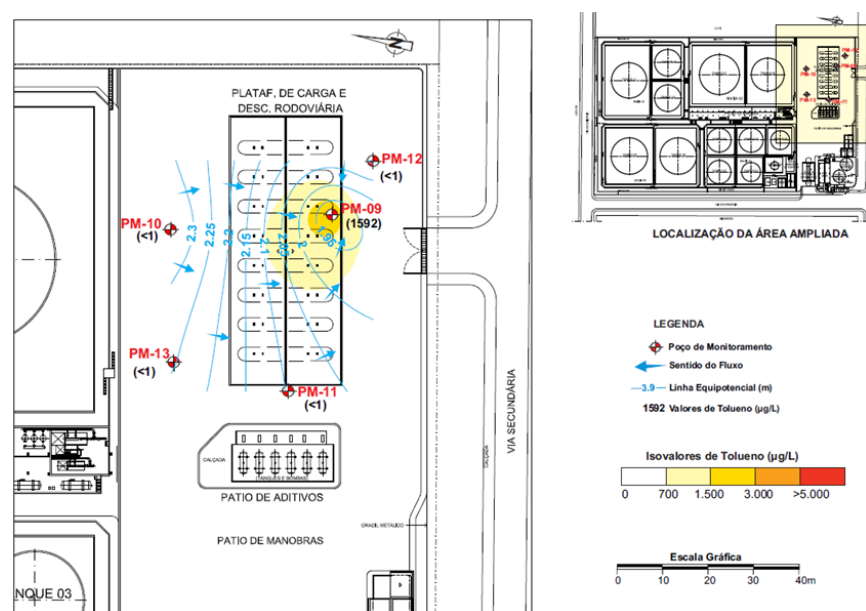
Fonte: AK (2016).

Figura 21 - Isovalores de tolueno (µg/L)



Fonte: AK (2016).

Figura 22 - Isovalores de xilenos (µg/L)



Fonte: AK (2016).

Os metais alumínio, cromo, ferro, níquel, vanádio e zinco ocorreram de forma disseminada, com concentrações acima dos limites de investigação do Conama 420/2009, em praticamente todos os poços recém-implantados.

Com base nos resultados obtidos foi recomendado o dimensionamento de técnica de remediação emergencial para esta área específica, voltada para a remoção do produto sobrenadante detectado no poço PM-09 e contenção da sua migração para áreas vizinhas/limite físico da unidade.

Esta recomendação teve como base técnica a Decisão da Diretoria 263/2009, que preconiza a existência de risco, em tese, à saúde humana decorrente da presença de fase livre. Adicionalmente, definiu-se como ação de continuidade o rastreamento e bloqueio da fonte primária, a elaboração de análise de risco à saúde e a manutenção do monitoramento semestral das águas subterrâneas, considerando os SQIs pertinentes a rastreabilidade dos combustíveis líquidos armazenados na unidade.

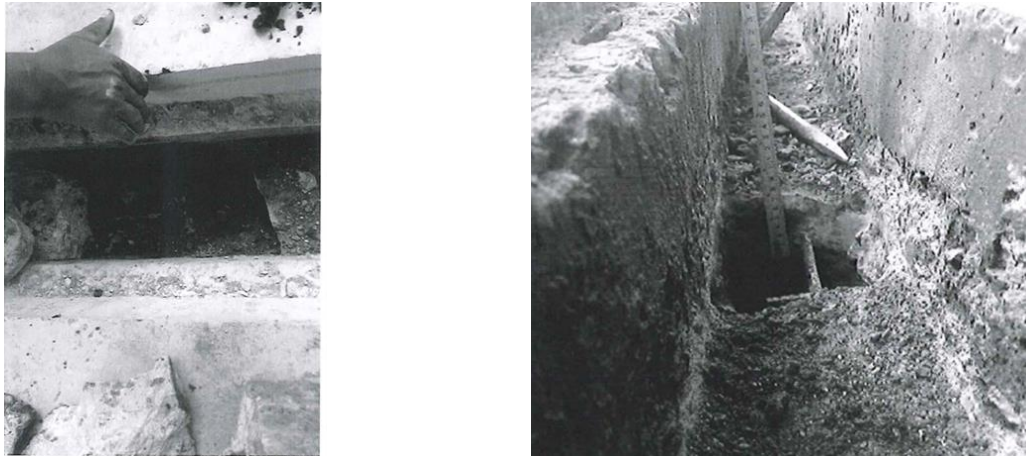
5.3.3 Remoção e Destinação do Solo

Com base no que determina o artigo 44 do Decreto nº 59.263/2013, os responsáveis legais pela área classificada como Contaminada com Risco Confirmado (ACRi), como foi enquadrada a plataforma rodoviária, desenvolveram o Plano de Intervenção (Cetesb, 2017). O plano de intervenção definido teve início com a suspensão de toda e qualquer atividade de carga e descarga de combustíveis na área, inspeção em todos os equipamentos passíveis de perdas e execução de testes de estanqueidade, quando aplicável.

As inspeções realizadas por empresas especializadas evidenciaram fraquezas estruturais nas canaletas de circulação de efluentes, ocasionadas por deficiências na execução do projeto civil (divergência entre o projeto original e o executado pela empresa de engenharia contratada para construir a plataforma).

A principal discordância foi evidenciada na calha que conecta os capitéis das estacas, onde se registrou uma pequena camada de concreto abaixo da cota inferior da canaleta (Figura 23), ponto onde deveria existir, de acordo com o projeto fornecido à construtora, uma espessura mínima de 60 cm de concreto.

Figura 23 - Espessura de concreto inferior ao especificado em projeto civil



Fonte: AK (2016).

Constatando-se que o sistema de circulação de efluentes representava a fonte primária da contaminação, a equipe civil deu início ao processo de escavação e remoção do solo contaminado (fonte secundária), conforme etapas demonstradas nas figuras abaixo.

Figura 24 - Execução de topografia voltada para as intervenções civis na plataforma – 1ª. Etapa



Fonte: AK (2016).

Figura 25 - Limpeza química das canaletas de circulação de efluentes – 2ª. Etapa



Fonte: AK (2016).

Figura 26 - Corte do piso no entorno da plataforma – 3ª. Etapa



Fonte: AK (2016).

Figura 27 - Demolição do piso da plataforma – 4ª. Etapa



Fonte: AK (2016).

Figura 28 - Escavação manual do solo (profundidade superficial e intermediária)



Fonte: AK (2016).

Figura 29 - Execução de concretagem magra (profundidade final das cavas)



Fonte: AK (2016).

Os analistas ambientais responsáveis pelas investigações acompanharam as escavações, constatando, através de medidor portátil do tipo PID, concentrações nulas e/ou irrelevantes de VOC na profundidade máxima escavada e nas paredes das cavas.

Figura 30 - Avaliação de VOC, através de PID, na profundidade máxima escavada



Fonte: AK (2016).

As escavações não atingiram o nível d'água e limitou-se a 0,60 m de profundidade. Após a remoção do solo, as canaletas e demais estruturas foram reconstruídas em conformidade com o projeto civil e com as normas pertinentes.

O solo removido foi caracterizado, acondicionado e enviado para destruição térmica, em incinerador licenciado, em Estado distante cerca de 760 km da base. Mesmo tendo conhecimento dos riscos ambientais e de exposição de imagem envolvido no transporte de 91 toneladas de resíduo Classe 1, a direção da unidade atribuiu pesos mais significativos ao tempo de saneamento da área na tomada de decisão, uma vez que havia recurso disponível para esta alternativa, que representa, provavelmente, a mais onerosa do ponto de vista econômico quando comparado a outras técnicas de remediação.

É importante destacar que não foram realizados estudo de viabilidade técnica econômica (EVTE) e de hierarquização, por meio do método de tomada de decisão por atribuição de pesos e critérios, na definição da técnica de remediação.

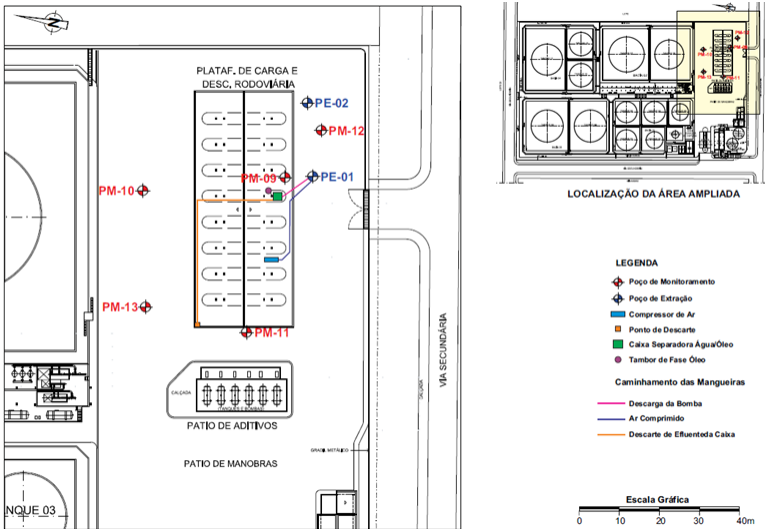
5.3.4 *Bombeamento Emergencial*

O sistema *Pump and Treat* emergencial dimensionado para a área, composto por dois poços de bombeamento (PB-01 e 02), bombas pneumáticas e caixa separadora água-óleo (CSAO), entrou em operação em junho/2017, concomitante às atividades da terceira etapa (remoção do solo).

Para o revestimento definitivo dos poços foram utilizados tubos de PVC Geomecânico de 4", com tampão de fundo rosqueável e tampa de pressão na extremidade superior, de acordo com os procedimentos da ABNT/NBR 15.495-1.

A Figura 31 apresenta o layout do sistema, contendo a localização dos poços de bombeamento.

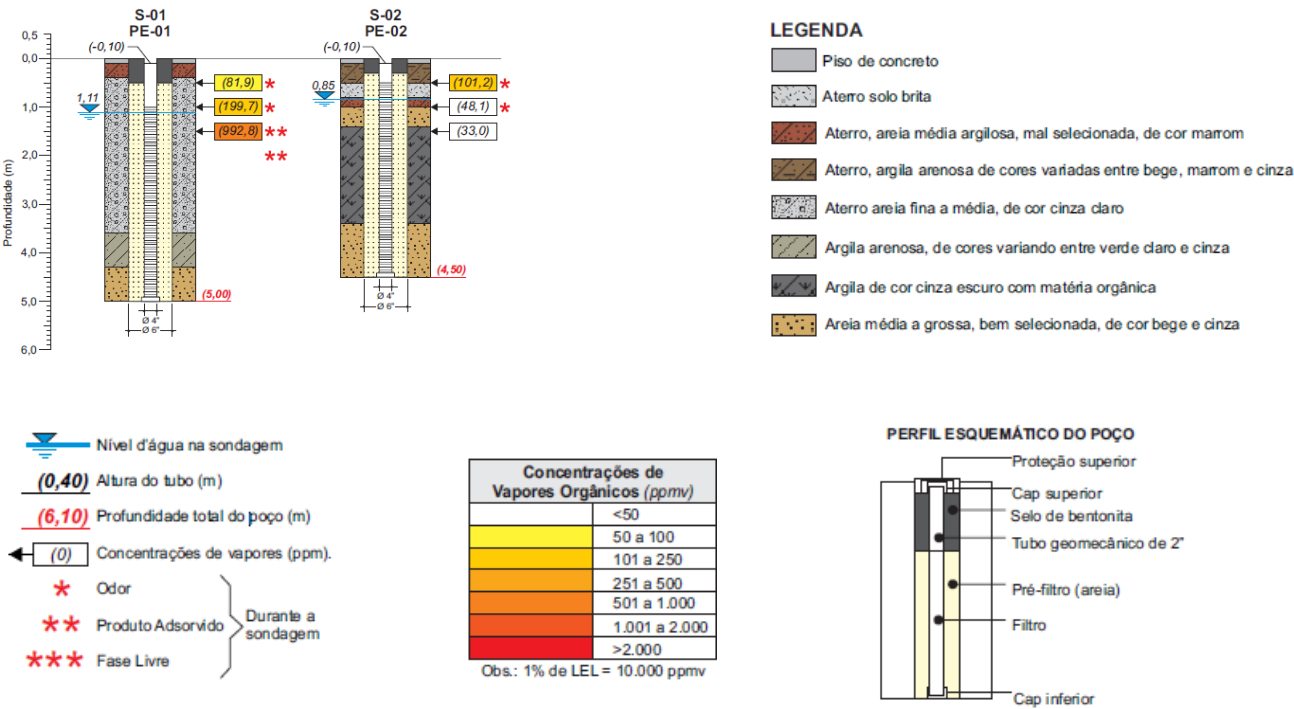
Figura 31 - Localização dos poços de bombeamento



Fonte: AK (2017).

Durante a implantação do PE-01 foi registrada, na profundidade de 1,50m, a maior concentração de compostos orgânicos voláteis (Figura 32).

Figura 32 - Perfis litológicos e construtivos dos poços de bombeamento

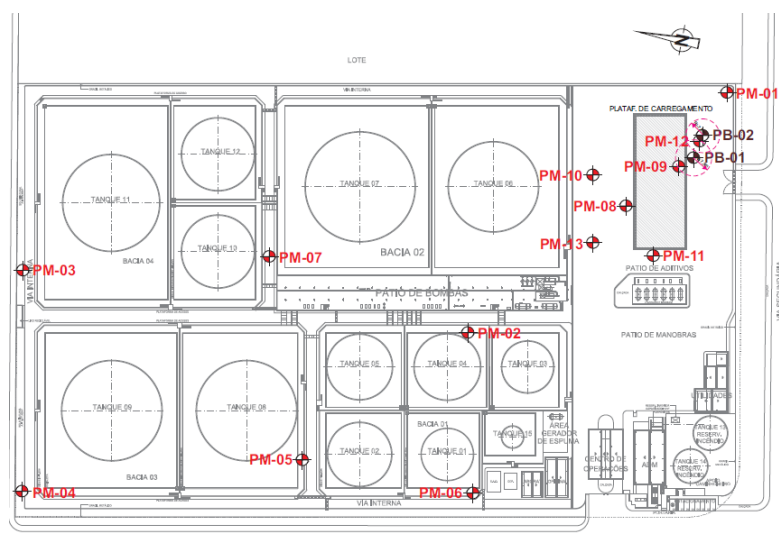


Fonte: AK (2017).

Para determinar o raio de influência dos poços e obter parâmetros hidrodinâmicos complementares foram realizados testes de bombeamento e levantamento topográfico nos novos poços de extração. Os poços PM-09 e PM-12, já existentes, foram adotados como poços de observação.

O tratamento dos dados obtidos indicaram raios de influência em torno do 7,5 metros. É importante destacar que os poços da área apresentam rápida recuperação dos níveis d'água, observações registradas nas amostragens pelo método *low flow* e durante as paradas para manutenções. A permeabilidade (K) obtida nos testes realizados nos poços que abrangem toda a unidade apresentou menor variação quando comparados aos resultados aos ensaios que cobrem a plataforma, indicando uma maior heterogeneidade litológica nesta área.

Figura 33 - Raio de influência dos poços de bombeamento



Fonte: AK (2017).

Com o objetivo de avaliar a eficiência da técnica ao longo dos meses de operação proposto, após a partida do sistema, uma amostra do efluente bombeado foi coletada para varredura de VOC, SVOC, óleos & graxas e TPH fracionado. Esta alíquota representa a qualidade inicial das águas subterrâneas captadas e, através da comparação com os resultados posteriores, apoiará a avaliação da remediação da fase dissolvida através do cálculo de massa.

Os resultados indicaram que a fase dissolvida era composta por 2,4-dimetilfenol, p-dietilbenzeno, 1,4-dimetilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, fluoreno, naftaleno, fenantreno, acetato de vinila, benzeno, ciclohexano, cumeno, etilbenzeno,

MTBE, o-xilenos, p-m-xilenos, tolueno, TPH alifático (C₁₀-C₁₂), TPH alifático (C₁₃-C₁₆), n-dodecano (C₁₂), n-tridecano (C₁₃), n-tetradecano (C₁₄), n-pentadecano (C₁₅), n-hexadecano (C₁₆), n-decano (C₁₀), n-undecano (C₁₁), TPH alifático (C₁₀-C₃₂) e TPH alifático (C₁₁-C₃₂).

Os resultados operacionais do sistema foram reportados ao contratante através de relatórios técnicos bimensais.

O primeiro relatório, contemplando os meses de agosto e setembro de 2017, indicou redução na espessura de fase livre identificada no PM-09 a partir do segundo mês de operação. As amostras do efluente bombeado demonstraram a presença de fenol, 2,4-dimetilfenol, 1,4-dimetilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, naftaleno, fenantreno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 2-metilfenol (o-cresol), benzeno, ciclohexano, cumeno, etilbenzeno, MTBE, o-Xilenos, p-m-xilenos e tolueno. Não foram detectadas concentrações acima do limite de quantificação das faixas de interesse de TPH, como evidenciado na partida do sistema, realizada em junho/2017 (DRO - Diesel Range Organics, de 9 a 28 carbonos, e ORO - Oil Range Organics, de 20 a 40 carbonos). As concentrações de benzeno no efluente dos dois meses avaliados, 260 e 289 µg/L respectivamente, foram inferiores à detectada em junho (362 µg/L), na amostra inicial. Os orgânicos voláteis BTXE (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos) responderam pelos percentuais mais significativos de massa extraída pelo sistema neste período.

Durante as leituras de nível d'água e de óleo, realizada em outubro de 2017, ocorreu o primeiro registro de película de fase livre no PM-09 e, em novembro, não foi detectado produto sobrenadante neste poço específico. Os resultados da avaliação analítica do efluente indicaram a presença de óleos e graxas, fenol, p-dietilbenzeno, 2-metilnaftaleno, naftaleno, 1,3,5-trimetilbenzeno, benzeno, etilbenzeno, MTBE, xilenos e tolueno. Óleos & graxa e benzeno destacam-se quando se avalia a massa removida pelo bombeamento no bimestre.

O terceiro relatório técnico emitido, referente aos meses de dezembro/2017 e janeiro/2018, confirmou a ausência de fase livre no PM-09. Os resultados laboratoriais indicaram óleos e graxas, 2-metilnaftaleno, naftaleno, cloreto de metileno, clorofórmio, etilbenzeno, xilenos, 2,6-dimetilnaftaleno, p-dietilbenzeno, 1,4-dimetilnaftaleno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, MTBE, benzeno, cumeno, etilbenzeno, trihalometanos total e tolueno dissolvidos no efluente. Quando se avalia as maiores concentrações detectadas nesta matriz, destacam-se óleos & graxas (9,7 mg/L), em

dezembro/2017 e, benzeno (0,123 mg/L) em janeiro/2018, concordante com o sequência evidenciada no período anterior.

A análise realizada nos relatórios que contemplam os sete meses de bombeamento indicam que o parâmetro de interesse TPH fracionado só foi detectado com concentrações superiores ao limite de detecção do método analítico no *start up* do sistema, datado de junho/2017.

A fase livre, detectada com 0,41 m em agosto/2017, foi reconhecida na forma de película no mês seguinte e, em todas as campanhas subsequentes, não houve registro de fase sobrenadante neste poço.

É importante salientar que as comparações estabelecidas entre os mapas potenciométricos gerados com o nível estático e dinâmico, nas sucessivas campanhas, não evidenciaram cones de rebaixamentos significativos. Entretanto, foi registrada alterações no gradiente hidráulico da área. Na campanha em que foi evidenciada a maior espessura de produto livre no PM-09, para obtenção da carga hidráulica, realizou-se a correção do nível d'água e o cálculo da espessura real, através da correlação apresentada por Pastrovich *et al.* (1979) apud Ferreira (2007):

$$H_f = [(H_o - 5^*) \times (p_w - p_o)] / p_o \text{ (Equação 4)}$$

Onde:

H_f: Espessura de fase livre no meio poroso ou elevação corrigida (cm);

H_o: Espessura de fase livre no poço de monitoramento ou elevação aparente (cm);

p_w: Densidade da água (1,0 g/cm³) (FERREIRA, 2007) e;

p_o: Densidade do biodiesel (0,74 g/cm³).

Não ocorreu, em nenhum momento da operação, acúmulo de produto livre na CSAO. Foram removidos, desde o início da operação, 11,85 kg de contaminantes dissolvidos em 2481,76 m³ de efluente bombeado pelo sistema.

5.3.5 Campanhas Analíticas

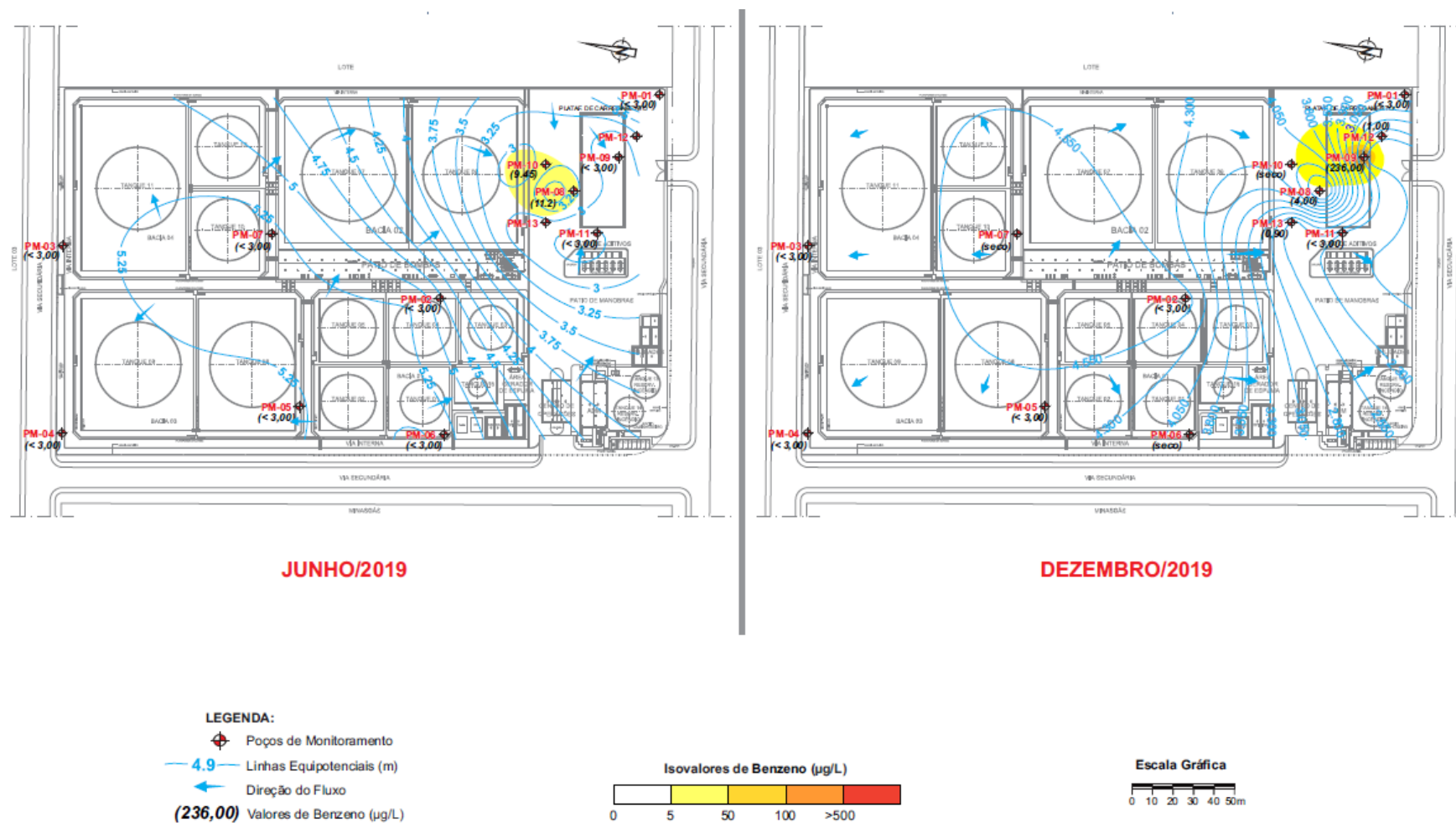
Concomitante à operação do sistema de bombeamento emergencial, em outubro de 2017, foi realizada uma campanha analítica abrangendo toda a rede de poços de monitoramento da unidade, com exceção dos poços de bombeamento. Os resultados indicaram a presença de benzeno nos PM-08, 10 e 13, com concentrações da ordem de 19, 13 e 14 µg/L, respectivamente. Como a amostragem teve como objetivo atender condicionantes da LO, as substâncias químicas de interesse rastreadas nas águas subterrâneas foram as exigidas pelo órgão ambiental, já indicadas no item 5.1.2 deste documento.

Os resultados da primeira campanha executada após o descomissionamento do sistema (julho/2018) foi considerado animador, pelo fato do benzeno superar o valor de investigação preconizado pelo CONAMA 420/2009 apenas no PM-08, com 18,1 µg/L, inferior ao da campanha antecedente (19 µg/L). Neste mesmo poço, registraram-se concentrações de TPH nas faixas C₁₂-C₁₆ e C₁₆-C₂₁, tanto de cadeia alifática como aromática. Estes resultados estão associados ao período de maior incidência de chuvas na região.

A segunda campanha, executada para avaliar eventuais processos de saturação vinculado ao período seco (dezembro/2018), indicou concentrações anômalas do benzeno nos PM-08 (10,8 µg/L) e PM-12 (5,2 µg/L). Estes teores não superam às CMA's calculadas na análise de risco para as vias e receptores considerados nos cenários potenciais.

O monitoramento analítico de junho/2019 confirmou a persistência do benzeno no PM-08 (11,2 µg/L) e no PM-10 (9,45 µg/L), poço que não apresentou concentrações do orgânico de interesse por duas amostragens consecutivas. Em contrapartida, ocorreu redução no PM-12 (5,2 µg/L para ND). Em dezembro, foram registrado concentrações anômalas de benzeno (236 µg/L) e xilenos (616 µg/L) apenas no PM-09. Este poço não vinha sendo monitorado analiticamente em função da presença de fase dissolvida/iridescência registradas durante as leituras de nível d'água e de óleo que antecedem as amostragens. A evolução dos compostos de interesse durante as campanhas de 2019 encontra-se na Figura 34.

Figura 34 - Evolução do benzeno: junho/2019 e dezembro/2019



Fonte: AK (2020).

É importante destacar que foi evidenciado, durante os dois ciclos hidrológicos avaliado, a influência direta da pluviometria no nível d'água local.

As concentrações detectadas em todas as campanhas realizadas até o momento não ultrapassaram às CMA's (Concentrações Máximas Aceitáveis) calculadas na Análise de Risco à Saúde Humana para as vias de exposição/receptores considerados nos cenários reais.

Comparando os resultados ora discutidos com os que antecedem as intervenções, expostos na Tabela 4, observa-se reduções nas concentrações dos compostos de interesse dissolvidos na água subterrânea, demonstrando a eficiência conjugada da remoção do solo e da operação do sistema de bombeamento.

Tabela 4 - Comparação das concentrações positivas de benzeno entre as campanhas de outubro/2017 e dezembro/2019

Área	Poços	Outubro/17	Agosto/18	Dezembro/18	Junho/19	Dezembro/19
Plataforma de Carga e Descarga Rodoviária	PM-08	19,0 µg/L	18,1 µg/L	10,8 µg/L	11,2 µg/L	4,00 µg/L
	PM-10	13,0 µg/L	< 3,0 µg/L	3,2 µg/L	9,45 µg/L	Seco
	PM-12	< 1,0 µg/L	< 3,0 µg/L	5,2 µg/L	< 3,0 µg/L	1,00 µg/L
	PM-13	14,0 µg/L	< 3,0 µg/L	< 3,0 µg/L	< 3,0 µg/L	0,9 µg/L

Fonte: AK (2020).

6. ANÁLISE CRÍTICA

A seleção da técnica de remediação para uma área contaminada deve ser precedida das etapas de identificação, priorização e investigação, abrangendo o dimensionamento e instalação das medidas de remediação, seja de controle institucional ou de engenharia/emergenciais.

No estudo de caso em análise, que aborda a presença de hidrocarbonetos adsorvidos ao solo e na forma de fase livre, as ações definidas no plano de intervenção (remoção de solo e o bombeamento) foram consideradas adequadas para a remediação da área quando se considera a eliminação do sobrenadante e a redução, à níveis aceitáveis, das concentrações dos Compostos Químicos de Interesses (CQI's) na forma dissolvida. Entretanto, alguns estudos complementares e/ou definição de alguns parâmetros não realizados poderiam otimizar os recursos monetários e fundamentar a necessidade (ou não) das ações adotadas (estudo de viabilidade técnica-financeira).

Avaliando cada fase, destacam-se as seguintes ações:

6.1 Sistema de Bombeamento

Não foram definidas as curvas de pressão capilar para o sistema água-ar no meio poroso. A determinação de tais curvas poderia ter sido realizada através de corpos de prova retirados de blocos indeformados, escavados nos diferentes tipos de litologias, em área sem a presença do contaminante de interesse. Os blocos também seriam utilizados para determinação dos índices físicos/análises granulométricas.

Nos aquíferos, a água pode ser considerada a fase molhante e, o ar presente no meio, a fase não molhante. O óleo representa a fase não molhante em relação à água e, molhante, em relação ao ar. A relação entre pressão capilar e saturação do fluido molhante em meio poroso é uma variável relevante na compreensão da mobilidade e retenção do LNAPL. A curva característica do solo obtida em laboratório representa o formato e o tamanho dos poros interconectados e se altera em função do tipo de solo.

Durante as fases do projeto, a saturação do biodiesel e o volume recuperável através do bombeamento não foram estimados, como já mencionado. O grau de

saturação dos fluidos poderia ter sido definido a partir do monitoramento de um poço, relacionando-se a pressão capilar e as curvas características dos fluidos presentes no meio poroso. Como pontuado na revisão bibliográfica, a fase livre é passível de remoção quando a saturação do LNALP for superior à residual. Portanto, o cálculo do volume do biodiesel suscetível de remoção poderia eliminar a necessidade do bombeamento, uma vez que não foi registrado retenção de produto livre na CSAO ao longo dos meses de operação.

Para realizar as simulações das variáveis supracitadas, mesmo que de forma incipiente, seria necessário i) determinar a viscosidade cinemática; ii) massa específica para avaliação da resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento sob gravidade (coletas do biodiesel); iii) tensão superficial/interfacial (coletas do biodiesel e da água); iv) densidade do biodiesel e; v) índices físicos.

Outra oportunidade de melhoria, de suma importância, seria a caracterização do óleo reconhecido em fase livre, relevante para a definição do percentual de cada substância que a compõe. O estabelecimento da composição permite i) compreender como ocorre a transferência de massa entre a água/solo/vapor); ii) estimar o fator de retardamento (entender quais substâncias sofrem sorção ou retardamento); iii) calcular a solubilidade efetiva (define presença de fase livre ou residual) e; iv) compreender as fases dos contaminantes presente na mistura em subsuperfície (dissolvida, vapor, separadas ou sorvida).

Outro ponto não considerado nas decisões foram as elevadas concentrações de ferro e a suspeita de que as anomalias de vapores voláteis, aferidos inicialmente, estariam vinculadas à presença do metano (equipamento não teria sido programado para eliminar este gás). Esta associação fornecem indícios das características do ambiente, que poderia ser classificado como anaeróbico redutor. Caso tal peculiaridade geoquímica fosse confirmada e o ambiente fosse passível de alteração (localmente), os processos de atenuação natural ou biorremediação poderiam ser adotados, através da biotecnologia, eliminando a etapa do sistema emergencial.

Em função da ausência de poços multiníveis não foi possível estimar a diferença de carga hidráulica em profundidade, o comportamento das superfícies equipotenciais e a natureza do fluxo, assim como as possíveis influências da zona de descarga, representada por rios situados nas áreas externas ao site.

Não foi executado teste piloto para o bombeamento, este é um ponto que se destaca nesta análise crítica, pois, os ensaios forneceriam a taxa de recuperação do

biodiesel, raio de influência dos poços de bombeamento e volume de efluente a ser gerado. Esta etapa evitaria o dispêndio com tratamento do resíduo em evidência e, associando estas informações com a flutuação no nível d'água/recarga, seria possível definir o período exato do rebaixamento do aquífero, fase em que ocorre o incremento da espessura de contaminante sobrenadante e, conseqüentemente, das taxas de recuperação (redução significativa no tempo de operação).

6.2 Remoção do Solo

Após a confirmação do impacto no solo, economicamente, poderia ser mais viável estabelecer uma estratégia voltada para determinação da variabilidade espacial da contaminação do benzeno, como por exemplo, a aplicação do modelo geoestatístico. Este modelo consiste em criar um sistema de amostragem em grade regular, seguido do georreferenciamento com correção diferencial pós-processada dos pontos amostrais (em cada nó da grade) e, posterior, coletas de amostras em profundidades distintas. Este procedimento permite estimar a coordenada métrica para o cálculo da semivariância em função da distância. De posse destes dados, seria possível realizar os cálculos da semivariância, validação dos modelos de semivariogramas e krigagem ordinária.

Na sequência, a cubagem do solo seria conduzida com base nos mapas de contaminação interpolados e nos valores de benzeno detectados em cada profundidade, através do método de cubagem por camada. O produto final demonstraria os centros de massa da contaminação e a variação espacial do benzeno em cada profundidade investigada, possibilitando avaliar a real necessidade da remoção do solo, além de fornecer dados detalhados para subsidiar a definição de técnicas de remediação mais atrativas do ponto de vista econômico. Considerando a natureza geométrica da fonte primária (canaletas), os dados indicariam quantos metros, partindo do eixo central da calha, seriam necessários estender para abranger toda fonte secundária (ou sua maior parte), evitando reduzir remanescentes para as águas subterrâneas. A tomada de decisão baseou-se em apenas 2 (dois) pontos anômalos no solo (PM-08 e PM-09), que representa um número reduzido/escasso de informações para justificar a intervenção onerosa realizada na plataforma.

Considerando que: i) 80% de toda incerteza/erro (tempo e custo) proveniente das etapas de investigação, remediação e monitoramentos extensos estão vinculados

à falta de amostras representativas e; ii) 80-90% da massa de contaminantes se movimentam ou está armazenada em 10% -20% do volume da pluma, o uso de tecnologia de alta resolução definiria a distribuição da contaminação e refinaria o contexto do meio físico. As informações detalhadas da hidroestratigrafia (condutividade hidráulica, camadas de siltes/argila x areias e propriedades geotécnicas) apoiaria a escavação e o dimensionamento do sistema de bombeamento, se definidos como necessário, evitando a implantação de poços de bombeamento com baixo raio de influência, geração de altos volumes de efluente, baixa/nula recuperação de óleo na CSAO.

Avaliando os métodos disponíveis no mercado, acredita-se que a adoção da metodologia MIP (*Membrane Interface Probe*) apoiaria na definição dos focos de contaminação, por fornecer informações específicas para os compostos voláteis. Esta técnica poderia ser conjugada com HPT (*Hydraulic Profiling Tool*) ou PST (*Pneumatic Slug Test*). O HPT estabelece dados sobre a hidroestratigrafia e condutividade hidráulica e, o PST, de forma semelhante, determina o movimento quantitativo/qualitativo da água no solo. Tais metodologias, como já mencionado, otimizaria os resultados do bombeamento, em todos os sentidos, e apoiaria na tomada de decisão (remoção ou outra metodologia, considerando custo/benefício).

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A presente pesquisa avaliou o estudo de caso de uma plataforma de carga e descarga rodoviária de um terminal de armazenamento de combustíveis líquidos, situado em um dos Complexos Portuários do estado de Pernambuco, contaminado por biodiesel em fase livre.

O plano de intervenção elaborado para a área definiu a remoção de solo e o dimensionamento de um sistema emergencial *pump and treat* como solução técnica para sanear a área. Os critérios adotados para tal seleção consideraram, prioritariamente, o tempo de reabilitação e disponibilidade financeira. Os riscos ambientais vinculados ao transporte do solo contaminado até o Parque de Incineração licenciado e selecionado para destinação foram considerados condicionantes negativos para as ações.

Além dos fatores supramencionados, é importante salientar que a postura proativa e o comprometimento dos responsáveis legais da unidade diante do quadro ambiental foram fundamentais para o sucesso da remediação, principalmente, quando se considera a suspensão imediata das operações na plataforma, os investimentos com o rastreamento/bloqueio da fonte primária e o atendimento das recomendações técnicas.

Os resultados do levantamento de fontes indicaram que a canaleta de circulação de efluentes representava a fonte primária. Diante desta constatação, a contratante deu início aos serviços de remoção do solo (91 toneladas).

O sistema de remediação, implantado na fase final dos serviços de remoção (junho/2017), operou por oito meses ininterruptos e extraiu 11,66 kg de contaminantes dissolvidos em, aproximadamente, 2481,76 m³ de efluentes. O volume de efluente é exponencialmente significativo quando se avalia a massa removida, ponto crítico do projeto, mesmo considerando a existência de uma estação de tratamento na unidade. O volume gerado ultrapassou os indicadores ambientais da planta e, do ponto de vista sustentável, este condicionante deve ser ponderado em sites que sofrem influência de marés ou instalados em litologias de alta permeabilidade.

Os compostos que contribuíram em maiores concentrações, no cálculo da massa, são compatíveis com o contaminante identificado pelo corpo técnico da unidade (TPH's lineares pesados, óleos & graxas, BTXE, MTBE, 1,3,5-trimetilbenzeno e fenol). Durante os meses de operação, a massa mais significativa de contaminantes

removida foi registrada na campanha de outubro/novembro de 2017 (8,21 kg), concomitante à redução na espessura de fase livre evidenciada no PM-09 (que passou de centímetros para película). Não houve registro de retenção relevante de fase livre na caixa separadora água-óleo do sistema (apenas emulsão).

É importante destacar que a disponibilidade operacional do sistema não foi considerada como indicador de eficiência, em função da distância entre a base da consultora/site e da periodicidade de visitas técnicas. As manutenções e as coletas do efluente eram realizadas mensalmente, entretanto, não foram registrados longos períodos de paradas durante os meses de operação.

Campanhas de monitoramento das águas subterrâneas foram executadas, incluindo uma *baseline*, através do método *low flow*, visando avaliar a eficácia da remoção do solo e do sistema emergencial na redução das concentrações detectadas inicialmente, na investigação confirmatória. A análise integrada dos resultados indicou a influência dos índices pluviométricos no nível d'água local e uma tendência decrescente nos teores das SQI's definidas para a unidade. As detecções nas águas subterrâneas, em nenhuma das campanhas analíticas semestrais, superaram as CMA's calculadas para as vias de exposição e receptores considerados na avaliação de risco à saúde humana. É recomendável, mesmo diante dos resultados, a manutenção do monitoramento preventivo.

De forma geral, conclui-se que a remoção imediata do solo impactado por biodiesel e o dimensionamento do sistema de remediação emergencial contribuíram para remoção da fase sobrenadante, reconhecida no PM-09, e no abatimento da fase dissolvida presente nas águas subterrâneas da área. A presença de fase livre caracteriza risco potencial à saúde humana, por este motivo, as ações adotadas contribuíram para o gerenciamento ambiental da área. Estas medidas aceleraram o processo de remediação, principalmente, pela intervenção direta realizada na fase residual (fonte secundária), dispensando a implantação de sistema adicional conjugado ao *pump and treat* para abatimento de massa na fase adsorvida na zona insaturada da plataforma de carga e descarga rodoviária.

Em relação às incertezas, pode-se destacar alguns condicionantes, não considerados neste projeto, mas, que representam recomendações importantes para casos semelhantes:

- Não foi realizada a quantificação do volume específico e nem do volume específico recuperável da fase livre. A quantidade de fase livre presente no

meio poroso pode ser recuperada através de técnicas de remediação adequadas. Entretanto, o volume a ser recuperado por estes métodos é factível quando a saturação do LNAPL supera a residual. O volume específico de LNAPL pode ser determinado através de equações que relacionam a porosidade total do meio e as espessuras aferidas em poços de monitoramento. No caso em análise, também não foi realizada a cubagem da massa/volume de contaminantes presentes no solo e nem os passíveis de remoção pelo bombeamento (fase livre presente no aquífero), como já mencionado. A posse deste dado poderia dispensar o bombeamento, considerando que não houve acúmulo de fase livre na CSAO, a inexpressiva massa dissolvida em um volume significativo de efluente tratado e o rebaixamento efetivo promovido pelo sistema. Este levantamento é importante quando se considera o abatimento de massa como indicador da eficiência da técnica (perdido para o meio x recuperado) e como condicionante para dimensionamento de tecnologia adicional voltada para potencialização da extração.

- A localização espacial dos poços de bombeamento, comprometida pela presença de interferências subterrâneas nas imediações do centro de massa da fase livre, limitou a atuação direta do sistema/captura do sobrenadante. Esta limitação poderia ter sido atenuada caso fosse identificado, previamente, as camadas condutivas por ferramentas de investigação de alta resolução (HRSC), especificamente, amostragem de solo (*Dual Tube e Piston Sampler*), ensaios de piezocone de resistividade (RCPTu), de dissipação de poro pressão (PPDT) e *slug tests* pontuais via Direct Push (DPST).
- O comportamento do fluxo vertical na área de interesse não foi avaliado, pois, não foram implantados poços multiníveis na Plataforma que possibilitassem classificá-los com o ascendente ou descendente. Tampouco foi adotado o piezômetro diferencial para avaliação do fluxo vertical na interação aquífero – mananciais superficiais presentes no entorno da Unidade.
- Quando se compara os compostos detectados no efluente com os resultados obtidos nos poços de monitoramento, durante as sucessivas campanhas analíticas, destacam-se naftaleno, TPH, tolueno, cresóis e fenol. Ocorrem na área a presença abundante de ferro e manganês, o que representa um indicativo de ambiente redutor e, portanto, propício à formação de metano, o

que explicaria as anomalias registradas na área durante o levantamento de vapores no solo superficial (provável não eliminação deste gás no aparelho utilizado nas medições). No projeto, não foi avaliado a possível formação/presença de outros gases tóxicos, o que pode representar riscos à ocupação atual.

- Os dados incipientes indicam, como já mencionado, um ambiente anaeróbico redutor, características ambientais que podem propiciar a degradação de compostos halogenados. Diante desta constatação, o potencial de atenuação natural para a pluma remanescente é baixo.
- Recomenda-se o monitoramento do metano em pontos sensíveis e utilidades subterrâneas como parte do escopo do monitoramento preventivo da área, uma vez que o ambiente anaeróbio redutor pode contribuir para o potencial de degradação natural da fase residual, seguindo os novos conceitos para depleção natural na zona da fonte (NSZD).

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul, A.S., Kia, S.F., Gibson, T.L., 1989. Limitations of monitoring wells for the detection and quantification of petroleum products in soil and aquifers. *Groundwater Monit. R.*, 9(2), 90-99.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15.847: Amostragem de água subterrânea em poço de monitoramento – Métodos de purga. 2010.

Abreu, L.D., Johnson, P.C., 2005. Effect of vapor source, building separation and building construction on soil vapor intrusion as studied with a three-dimensional numerical model. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4550-4561.

Abreu, L.D., Johnson, P.C., 2006. Modeling the effect of aerobic biodegradation on soil vapor intrusion into buildings - influence of degradation rate, source concentration and depth. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2304-2315.

Adamski, M., Kremesec, V., Kolhatkar, R., Pearson, C. Rowan, B., 2005. LNAPL in fine-grained soils: conceptualization of saturation, distribution, recovery, and their modeling. *Groundwater Monit. R.*, 25(1), 100-112.

API (American Petroleum Institute), 1998. Recommended practices for core analysis (2nd Ed.), API RP-40.

API, 2004. API interactive LNAPL guide. Version 2.04. Soil and Groundwater Technical Task Force.

API, 2006a. Interactive LNAPL guide.

API, 2006b. API parameters database.

ASTM (American Society for Testing and Materials), 1998. ASTM guide for remediation by natural attenuation at petroleum release sites. ASTM E1943.

ASTM, 2006. Standard guide for development of conceptual site models and remediation strategies for light nonaqueous-phase liquids released to the subsurface. ASTM E2531-06e1.

ASTM, 2007. Standard guide for development of conceptual site models and remediation strategies for light nonaqueous-phase liquids released to the subsurface. ASTM E2531-06.

ASTM, 2011. Standard guide for estimation of LNAPL transmissivity, ASTM E2856-11.

ASTM, 2013a. Standard guide for estimation of LNAPL transmissivity, ASTM E2856-13

ASTM, 2013b. Standard guide for integrating sustainable objectives into cleanup. ASTM E2876-13.

Beckett, G.D., Joy, S., 2003. Light non-aqueous phase liquid (LNAPL) parameters database, Version 2.0. *API Publ.* 4731.

Beckett, G.D., Lundegard, P.D., 1997. Practically impractical - The limits of LNAPL recovery and relationship to risk. Conference Proceedings of the 1997 Petroleum Hydrocarbons & Organic Chemicals in Ground Water. Houston, Texas, National Ground Water Association & American Petroleum Institute.

Benbow, S.J., Rivett, M.O., Chittenden, N., Herbert, A.W., Watson, S, Williams, S.J., Norris, S., 2014. Potential migration of buoyant LNAPL from Intermediate Level Waste (ILW) emplaced in a Geological Disposal Facility (GDF) for UK radioactive waste. *J. Contam. Hydrol.*, 167, 1-22. .

Bowers, R.L., Smith J.W.N., 2014. Constituents of potential concern for human health risk assessment of petroleum fuel releases. *Q. J. Eng. Geol. Hydroge.* 47, 363-372.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Dispõe sobre procedimentos para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: CETESB, 2007. In: Decisão de Diretoria n. 103/2007/C/E de 22 de Junho de 2007.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: CETESB, 2013.389 p.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Procedimento para a Proteção a Qualidade do Solo e Águas Subterrâneas e Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental. São Paulo, 2017. 65 p. In: Decisão de Diretoria n.º 038/2017/C de 07 de Fevereiro de 2017.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Texto Explicativo. Relação de Áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo, 2019. Publicado em 2020.

Charbeneau, R.J., 2003. Models for design of free-product recovery systems for petroleum hydrocarbon liquids. *API Publ.* No. 4729.

Charbeneau, R.J., Johns, R.T., Lake, L.W., McAdams, M.J., 1999. Free-product recovery of petroleum hydrocarbon liquid. *API Publ.* No. 4682.

Christophersen, M., Broholm, M.M., Mosbæk, H., Karapanagioti, H.K., Burganos, V.N., Kjeldsen, P., 2005. Transport of hydrocarbons from an emplaced fuel source experiment in the vadose zone at Airbase Værløse, Denmark. *J. Contam. Hydrol.*, 81, 1-33.

CL:AIRE, 2002. Site characterisation in support of monitored natural attenuation of fuel hydrocarbons and MTBE in a chalk aquifer in Southern England. CL:AIRE Case Study Bulletin, CSB 1.

CL:AIRE, 2010. A framework for assessing the sustainability of soil and groundwater remediation. SuRF-UK Report. CL:AIRE, London.

CL:AIRE, 2011. A framework for assessing the sustainability of soil and groundwater remediation: Annex 1 - The SuRF-UK indicator set for sustainable remediation assessment. SuRF-UK Report. CL:AIRE, London.

CL:AIRE, 2014. An illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. CL:AIRE, London. ISBN 978-1-905046-24-9.

Clements, L., Palala, T., Davis, J., 2009. Characterisation of sites impacted by petroleum hydrocarbons. CRC CARE Technical Report No. 11.

CONCAWE, 2012. Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE report 4/12, CONCAWE, Brussels.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2016. Relatório Final de Hidrologia.

Corey, A.T., 1990. Mechanics of immiscible fluids in porous media. Water Resources Publications, Littleton, Colorado.

Davis, G.B., Merrick, N., McLaughlan, R., 2006. Protocols and techniques for characterizing sites with subsurface petroleum hydrocarbons – a review. CRC CARE Technical Report No. 2.

Davis, G.B., Patterson, B.M., Trefry, M.G., 2009. Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapours. *CRC CARE Tech. Rep.* No. 12.

Davis, G.B., Rayner, J.L., Trefry, M.G., Fisher, S.J., Patterson, B.M., 2005. Measurement and modelling of temporal variations in hydrocarbon vapor behavior in a layered soil profile. *Vadose Zone J.*, 4, 225-239.

Davis, G.B., Trefry, M.G., Patterson, B.M., 2004. Petroleum and solvent vapours: quantifying their behaviour, assessment and exposure. CSIRO Land and Water Report.

Defra. 2012. Environmental Protection Act 1990: Part 2A. Contaminated land statutory guidance.

DeVaull, G.E., 2007. Indoor vapor intrusion with oxygen-limited biodegradation for a subsurface gasoline source. *Environ. Sci. Technol.*, 41(9), 3241-3248.

DeVaull, G.E., 2011. Biodegradation rates for petroleum hydrocarbons in aerobic soils: A summary of measured data. International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, June 27-30, 2011, Reno, Nevada.

EA (Environment Agency), 2000. Guidance on the assessment and monitoring of natural attenuation of contaminants in groundwater. Environment Agency R&D Publication 95.

EA, 2001. Guide to good practice for the development of conceptual models and the selection and application of mathematical models of contaminant transport processes in the subsurface. EA NGWCLC Rep. NC/99/38/2.

EA, 2002. Vapour transfer of soil contaminants. Environment Agency R&D Technical Report P5-018/TR.

EA, 2004. Model procedures for the management of land contamination, Defra and Environment Agency, Contaminated Land Report 11, Environment Agency.

Efroymson, R. A., Alexander, M., 1994a. Biodegradation in soil of hydrophobic pollutants in nonaqueous-phase liquids (NAPLs). *Environ. Toxicol. Chem.*, 13(3), 405-11.

Efroymson, R. A., Alexander, M., 1994b. Role of partitioning in biodegradation of phenanthrene dissolved in nonaqueous-phase liquids. *Environ. Sci. Technol.*, 28(6), 1172-79.

Farr, A.M., Houghtalen, R.J., McWhorter, D.B., 1990. Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Groundwater* 28(1), 48-56.

Feenstra, S., Mackay, D.M., Cherry, J.A., 1991. A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples. *Ground Water Monit. Remed.*, 11,128-136.

Fetter, C. W., 2001. Applied hydrogeology. 4th ed. P. cm.

Garg, S., Rixey, W.G., 1999. The dissolution of benzene, toluene, m-xylene and naphthalene from a residually trapped non-aqueous phase liquid under mass transfer limited conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 36, 311-329.

Gormley, A., Pollard, S., Rocks, S., 2011. Defra - Guidelines for environmental risk assessment and management: Green Leaves III.

Grathwohl, P., Klenk, I.D., Maier, U. Reckhorn, S.B.F., 2002. Natural attenuation of volatile hydrocarbons in the unsaturated zone and shallow groundwater plumes: Scenario-specific modeling and laboratory experiments. In GQ2001: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution, Sheffield, U.K., 16-21 June 2001. (eds, Thornton, S.F & Oswald, S.O.). IAHS Publ. No. 275, 141-146.

Hardisty, P.E., Wheeler, H.S., Birks, D., Dottridge, J., 2003. Characterization of LNAPL in fractured rock. *Q. J. Eng. Geo. Hydroge.*, 36, 343-354.

Hardisty, P.E., Wheeler, H.S., Johnston, P.M., Bracken, R.A., 1998. Behaviour of light immiscible liquid contaminants in fractured aquifers. *Geotechnique*, 48, 747-760.

Hardisty, P.E., Wheeler, H.S., Johnston, P.M., Dabrowski, T.L., 1994. Mobility of LNAPL in fractured sedimentary rocks: Implications for remediation. Proceedings. API / NGWA Conference on Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater, Houston, 1994.

Holland, K. S., Lewis, R.E., Tipton, K., Karnis, S., Dona, C., Petrovskis, E., Bull, L.P., Taege, D., Hook, C., 2011. Framework for integrating sustainability into remediation projects. *Remediation*, 21 (3), 7-38.

Huntley, D., 2000. Analytic determination of hydrocarbon transmissivity from baildown tests. *Groundwater*, 38(1), 46-52. 84

Huntley, D., Beckett, G.D., 2002. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. *J. Contam. Hydrol.*, 59, 3-26.

Huntley, D., Hawk, R.N., Corley, H.P., 1994a. Nonaqueous phase hydrocarbon in a fine-grained sandstone: 1. Comparison between measured and predicted saturations and mobility. *Groundwater*, 32: 626-634.

Huntley, D., Wallace, J.W., Hawk, R.N., 1994b. Nonaqueous phase hydrocarbon in a fine-grained sandstone: 2. Effect of local sediment variability on the estimation of hydrocarbon volumes. *Groundwater*, 32: 778-783.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e BNDES, 2014. Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas/organizadores: Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengua Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano.

IPT, 2016. Panorama GAC [livro eletrônico]: Mapeamento da Cadeia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas/Organização: Cláudia Echevengua Teixeira, Flávia Gutierrez Motta, Sandra Lúcia de Moraes. 1. ed. -- São Paulo.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2009a. Evaluating LNAPL remedial Technologies for achieving project goals. *Interstate Technology and Regulatory Council, LNAPLs Team*.

ITRC, 2009b. Evaluating natural source zone depletion at sites with LNAPL. *Interstate Technology and Regulatory Council*.

ITRC, 2011. Green and sustainable remediation: A practical framework. ITRC Report GSR-2.

ITRC, 2014. Petroleum vapor intrusion: Fundamentals of screening, investigation, and management. PVI-1. Washington, D.C.: Interstate Technology and Regulatory Council, Petroleum Vapor Intrusion Team.

Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D.C., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., Tillburg, C., Jackson, R.E., 1995. Partitioning tracer test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. *Water Resour. Res.*, 31(5), 1201-1211.

Johnson, P.C., Ettinger, R.A., 1991. Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into buildings. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1445-1452.

Johnson, P.C., Lundegard, P., Liu, Z., 2006. Source zone natural attenuation at petroleum hydrocarbon spill sites: I. Site-Specific Assessment Approach. *Groundwater Monit. R.*, 26(4), 82-92.

Johnston, C.D., 2010. Selecting and assessing strategies for remediating LNAPL in soils and aquifers. CRC for contamination assessment and remediation of the environment, CRC Care Technical Report No.18.

Jones, W.R., Spence, M.J., Bowman, A.W., Evers, L., Molinari, D.A., 2014. A software tool for the spatiotemporal analysis and reporting of groundwater monitoring data. *Environ. Modell. Softw.*, 55, 242-249.

Kamath, R., Connor, J., McHugh, T., Nemir, A., Le, M., Ryan, A., 2012. Use of long-term monitoring data to evaluate benzene, MTBE, and TBA plume behavior in groundwater at retail gasoline sites. *J. Environ. Eng.*, 138(4), 458-469.

Keller, A.A., Chen, M., 2003. Effect of spreading coefficient on three-phase relative permeability of nonaqueous phase liquids. *Water Resour. Res.* 39(10), 1288,

Kemblowski, M.W., Chiang, C.Y., 1990. Hydrocarbon thickness fluctuations in monitoring wells. *Groundwater* 28(2), 244-252.

Kirkman, A.J., Adamski, M., Hawthorne, J.M., 2012. Identification and assessment of confined and perched LNAPL conditions. *Groundwater Monit. R.*, 33(1), 75-86.

Knight, J.H, Davis, G.B., 2013. A conservative vapour intrusion screening model of oxygen-limited hydrocarbon vapour biodegradation accounting for building footprint size. *J. Contam. Hydrol.*, 155, 46-53.

Kueper, B.H., McWhorter, D. B., 1991. The behavior of dense, nonaqueous phase liquids in fractured clay and rock. *Groundwater*, 29: 716-728.

Kueper, B.H., Redman, D., Starr, R.C., Reitsma, S., Mah, M., 1993. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: spatial distribution of residual and pooled DNAPL. *Groundwater*, 31: 756-766.

Kueper, B.H., Wealthall, G.P., Smith, J.W.N., Leharne, S.A., Lerner, D.N., 2003. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. Environment Agency R&D Publication 133, Bristol, UK.

Lahvis, M.A., 2005. Evaluation of potential vapor transport to indoor air associated with small-volume releases of oxygenated gasoline in the vadose zone. *API Bulletin* 21.

Lahvis, M.A., Hers, I., Davis, R.V., Wright, J. DeVaul, G.E., 2013. Vapor Intrusion Screening at Petroleum UST Sites. *Groundwater Monit. R.*, 33, 53-67.

Lenhard, R.J., Parker, J.C., 1987. Measurement and prediction of saturation-pressure relationship in three phase porous media systems. *J. Contam. Hydrol.*, 1, 407-424.

Lenhard, R.J., Parker, J.C., 1988. Experimental validation of the theory of extending two phase saturation-pressure relations to three fluid phase systems for monotonic drainage paths. *Water Resour. Rev.*, 24, 373-380.

Lenhard, R.J., Parker, J.C., 1990a. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Groundwater* 28(1), 57-67.

Lenhard, R.J. Parker, J.C., 1990b. Discussion of estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Groundwater* 18(5), 800-801.

Lundegard, P.D., Johnson, P.C., 2006. Source zone natural attenuation at petroleum hydrocarbon spill sites: II. Application to a former oil field. *Groundwater Monit. R.*, 26(4), 93-106.

Ma, J., Rixey, W.G., DeVaul, G.E., Stafford, B.P., Alvarez, P.J.J., 2012. Methane bioattenuation and implications for explosion risk reduction along the groundwater to soil surface pathway above a plume of dissolved ethanol. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 6013-6019.

Mahler, N., Sale, T., Smith, T., Lyverse, M., 2012. Use of single-well tracer dilution tests to evaluate LNAPL flux at seven field sites. *Groundwater*, 50, 851-860.

Marinelli, F., Durnford, D.S., 1996. LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment. *Groundwater*, 34(3), 405-414.

McHugh, T.E., Kamath, R. Kulkarni, P.R., Newell, C.J., Connor, J.A., Garg., S., 2012. Remediation progress at California LUFT sites: insights from the Geotracker Database. API Technical Bulletin #25.

Mercer, J.W., Cohen, R.M., 1990. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. *J. Contam. Hydrol.*, 6(2), 107-163.

Molins, S., Mayer, K.U., Amos, R.T., Bekins, B.A., 2010. Vadose zone attenuation of organic compounds at a crude oil spill site – interactions between biogeochemical reactions and multicomponent gas transport. *J. Contam. Hydrol.*, 112, 15-29.

Naval Facilities Engineering Command (NFEC), 2010. LNAPL site management handbook,

NICOLE (Network of Industrially Contaminated Land in Europe), 2010. NICOLE roadmap for sustainable remediation.

Oostrom M., Hofstee, C., Wietsma, T.W., 2006. Behavior of a viscous LNAPL under variable water table conditions. *Soil Sediment Contam.* 15(6):543-564.

Parker, J.C., Waddill, D.W., Johnson, J.A., 1994. UST corrective action technologies: Engineering design of free product recovery systems, prepared for Superfund Technology Demonstration Division, Risk Reduction Engineering Laboratory, Edison, NJ, Environmental Systems & Technologies, Inc., Blacksburg, VA.

Pede, M. A. Z., 2009. Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso.

Rao, P.S.C., Lee, L.S., Wood, A.L., 1991. Solubility, sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in complex mixtures. USEPA Environmental Research

Brief, EPA/600/M-91/009, Robert S Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.

Rivett, M.O., Thornton, S.F., 2008. Monitored natural attenuation of organic contaminants in groundwater: principles and application. *Water Management*, 161(6), 381-392.

Rivett, M.O., Wealthall, G.P., Dearden, R.A., McAlary, T.A., 2011. Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones. *J. Contam. Hydrol.*, 123, 130-156.

Roggemans, S., Bruce, C.L., Johnson, P.C., Johnson, R.L., 2001. Vadose zone natural attenuation of hydrocarbon vapors: an empirical assessment of soil gas vertical profile data. API Bull. no. 15.

Sale, T., 2001. Methods for determining inputs to environmental petroleum hydrocarbon mobility and recovery models. API Publ. No. 4711.

Scott, K., McInerney, M., 2012. Developing a national guidance framework for Australian remediation and management of site contamination: Review of Australian and international frameworks for remediation. CRC for contamination assessment and remediation of the environment, CRC Care Technical Report No. 22.

Shah, N.W., Thornton, S.F., Bottrell, S.H., Spence, M.J., 2009. Biodegradation potential of MTBE in a fractured chalk aquifer under aerobic conditions in long-term uncontaminated and contaminated aquifer microcosms. *J. Contam. Hydrol.*, 103, 119-133.

Sihota, N.J., Singurindy, O., Mayer, K.U., 2011. CO₂-efflux measurements for evaluating source zone natural attenuation rates in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 45(2), 482-488.

Smith, T., Sale, T., Lyverse, M., 2012. Measurement of LNAPL flux using single-well intermitente mixing tracer dilution tests. *Groundwater*, 50, 840-850.

Spence, M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Richnow, H., Spence, K.H., 2005. Hydrochemical and isotopic effects associated with fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 79, 67-88.

TCEQ (Texas Commission on Environmental Quality), 2008. Risk-based NAPL management. TCEQ Regulatory Guidance Remediation Division. RG-366/TRRP-32.

Thornton S.F., Bottrell, S.H., Spence, K.H., Pickup, R., Spence, M.J., Shah, N., Mallinson, H.E.H. Richnow, H.H., 2011. Assessment of MTBE biodegradation in contaminated groundwater using ¹³C and ¹⁴C analysis: Field and laboratory microcosm studies. *Applied Geochemistry*, 26(5), 828-837.

Thornton, S.F., Quigley, S., Spence, M., Banwart, S.A. Bottrell, S., Lerner, D.N., 2001. Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 53, 233-267.

Thornton, S.F., Tobin, K., Smith, J.W.N., 2013. Comparison of constant and transient-source zones on simulated contaminant plume evolution in groundwater: Implications for hydrogeological risk assessment. *Groundwater Monit. R.*,

Tillman, F.D., Weaver, J.W., 2005. Review of recent research on vapor intrusion. USEPA Office of Research and Development, Washington DC, EPA/600/R-05/106.

TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group), 1999. Total Petroleum Hydrocarbons Working Group Series, Volumes 1-5. Association for Environmental Health and Sciences.

US Army, 2002. Soil vapor extraction and bioventing. Engineering Manual, US Army Corps of Engineers, EM 1110-1-4001

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1988. Guidance for conducting remedial investigations and feasibility studies under CERCLA. EPA/540/G-89/004

USEPA, 2004a. Performance monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. EPA-600-R-04-027.

USEPA. 2004b. A decision-making framework for cleanup of sites impacted with light non-aqueous phase liquids (LNAPL). EPA-542-R-04-011. EPA Remediation Technologies Development Forum, NAPL Cleanup Alliance.

USEPA, 2005. Cost and performance report for LNAPL characterization and remediation partition interwell tracer testing (PITT) and rapid optical screening tool (ROSTTM). Characterization and evaluation of the feasibility of surfactant enhanced aquifer remediation (SEAR) at the Chevron Cincinnati Facility, Hooven, OH. EPA 542-R-05-017.

USEPA, 2009. Underground storage tank program – 25 years of protecting our land and water. EPA-510-B-09-001.

USEPA, 2011. Groundwater road map - Recommended process for restoring contaminated groundwater at Superfund Sites. OSWER 9283.1-34

USEPA, 2012. Petroleum hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons differ in their potential for vapor intrusion. USEPA Office of Underground Storage Tanks, Washington, D.C.

USEPA, 2013. Evaluation of empirical data to support soil vapor intrusion screening criteria for petroleum hydrocarbon compounds, EPA-510-R-13-001.

USGS (United States Geological Survey), 1998. Ground water contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota. USGS Fact Sheet 084-98.

Vadas, G.G., MacIntyre, W.G., Burris, D.R., 1991. Aqueous solubility of liquid hydrocarbon mixtures containing dissolved solid components. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10(5), 633-639.

Verginelli, I., Baciocchi, R., 2011. Modeling of vapor intrusion from hydrocarbon-contaminated sources accounting for aerobic and anaerobic biodegradation. *J. Contam. Hydrol.*, 126 (3-4), 167-180.

Wang, Z., Stout, S.A., 2007. Oil spill environmental forensics: Fingerprinting and source identification. Elsevier Inc. Burlington, MA.

Wealthall, G.P., Steele, A., Bloomfield, J.P., Moss, R.H. and Lerner, D.N., 2001. Sediment filled fractures in the Permo-Triassic sandstones of the Cheshire Basin: observations and implications for pollutant transport. *J. Contam. Hydrol.*, 50(1-2): 41-51.

Wealthall, G.P., Thornton, S.F., Lerner, D.N., 2002. Assessing the transport and fate of MTBE amended petroleum hydrocarbons in the Chalk aquifer, UK. IAHS Publication, v. 275, p. 205-212.

Werner, D., Höhener, P., 2001. The influence of water table fluctuations on the volatilisation of contaminants from groundwater. In: Natural and enhanced restoration of groundwater pollution. IAHS Publ. 275, 213-218.

White, R.A., Rivett, M.O., Tellam, J.H., 2008. Paleo-roothole facilitated transport of aromatic hydrocarbons through a Holocene clay bed. *Environ. Sci. Technol.*, 42(19), 7118-7124.

Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York. ISBN 0 471 19749 1.

Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Moutoux, D.E., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Hansen, J.E., Haas, P., 1997. Overview of technical protocol for the natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in ground water under development for the U.S. Air Force Center for Environmental Excellence. Proc. Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, 37-61. U.S. EPA/540/R-97/504.

Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N. Hansen, J.E., 1995. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. U.S. Air Force Center for Environmental Excellence.

Wilson, R.D., Thornton, S.F. Mackay, D.M., 2004. Challenges in monitoring the natural attenuation of spatially variable plumes. *Biodegradation* 15, 359-369.