

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

FELIPE PEREIRA DA ROCHA

**Estudo de Caso: avaliação da aplicação de persulfato de sódio em área impactada
por hidrocarbonetos derivados do petróleo**

São Paulo
2024

FELIPE PEREIRA DA ROCHA

Estudo de caso: avaliação da aplicação de persulfato de sódio em uma determinada área contaminada por hidrocarbonetos derivados de petróleo

Versão Corrigida

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

Orientadora: Dra. Gabriela Paupitz Mendes

Catálogo na Publicação

Rocha, Felipe Pereira da

Estudo de caso: avaliação da aplicação de persulfato de sódio em uma área contaminada por hidrocarbonetos derivados de petróleo / F. P. Rocha -- São Paulo, 2024.

52 p.

Monografia (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.Oxidação Química 3.Persulfato de Sódio 4.Teste de Bancada I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que sempre na frente iluminou este trabalho desde o dia da inscrição na pós-graduação.

A minha esposa Rosilene, minha filha Maria Fernanda e minha querida mãe Therezinha, por toda paciência, noites em claro, muitas aulas e pesquisas.

A Rose Lee pelo apoio nas figuras.

A orientadora Gabriela Paupitz Mendes pelos esclarecimentos, direcionamento e todo apoio técnico em todo projeto de construção da monografia.

Agradeço aos professores e toda turma 2022 da pós-graduação do GAC da Escola Politécnica - USP, que sempre ajudaram na elucidação dos questionamentos, e a todos que direta e indiretamente apoiaram este trabalho desde o início.

RESUMO

Rocha, Felipe Pereira da. ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE PERSULFATO DE SÓDIO EM UMA ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO. 2024. 52 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

A busca por novas técnicas de remediação tem sido o desafio dos pesquisadores. O uso da oxidação química é uma opção para otimizar os processos de remediação. Esta técnica tem sido largamente estudada, visto seu potencial de degradação de contaminantes oriundos de hidrocarbonetos derivados de petróleo, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (grupo BTEX), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e os hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH). Este trabalho tem o objetivo de avaliar a aplicabilidade da oxidação química na degradação dos compostos BTEX, PAH e TPH, presentes em amostras de solo coletadas em uma área contaminada. As amostras foram analisadas após 10 e 30 dias da injeção do oxidante persulfato de sódio, que foi utilizado em três faixas de concentrações: 0,5%, 1% e 2%. As taxas de remoção obtidas foram na ordem de 95,48%, 96,35% e 95,41%, respectivamente, após 30 dias do evento de oxidação. As concentrações finais dos compostos BTEX, PAH e TPH nas amostras atingiram valores abaixo dos limites estipulados pela Resolução CONAMA 420/2009. Desvios foram identificados durante os primeiros 10 dias dos ensaios, com aumento das concentrações dos contaminantes nas análises. Esse resultado ocorreu, provavelmente, devido a efeitos de co-solvência provocada pelo oxidante. Entretanto, de forma geral, os resultados indicaram que a proporção de oxidante utilizada foi suficiente para a degradação dos contaminantes após 30 dias. Conclui-se que há aplicabilidade da técnica, em escala de ensaio piloto, para a degradação dos contaminantes presentes no subsolo da área contaminada em estudo.

Palavras-chave: Áreas contaminadas. Oxidação química. Persulfato de sódio. Teste de bancada.

ABSTRACT

Rocha, Felipe Pereira da. CASE STUDY: EVALUATION OF THE APPLICATION OF SODIUM PERSULFATE IN AN AREA CONTAMINATED BY PETROLEUM-DERIVED HYDROCARBONS. 2024. 52 f. Monograph (MBA in Management of Contaminated Areas, Sustainable Urban Development and Revitalization of Brownfields) – Polytechnic School, University of Sao Paulo, Sao Paulo, 2024.

Searching for new remediation techniques has been a challenge. Chemical oxidation can optimize remediation processes. This technique has been widely studied, given its potential to degrade contaminants from petroleum-derived hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and total petroleum hydrocarbons (TPH). This work aims to evaluate the applicability of chemical oxidation in BTEX, PAH and TPH degradation. These compounds were found in soil samples collected in a contaminated site. The samples were analyzed 10 and 30 days after sodium persulfate addition, in three concentration ranges: 0.5%, 1% and 2%. The removal rates obtained were 95.48%, 96.35% and 95.41%, respectively, after 30 days. The final BTEX, PAH and TPH concentrations reached values below the limits stipulated by CONAMA 420/2009 Resolution. Deviations were identified in the first 10 days of the tests, with an increase in the contaminants' concentrations. This result was probably due to co-solvency effects caused by the oxidant. However, in general, the results indicated that the oxidant proportion used was sufficient to degrade the contaminants after 30 days. The technique shows potential to be applied on a pilot test scale, for the degradation of contaminants present in the contaminated site.

Keywords: Contaminated sites. Chemical oxidation. Sodium Persulfate. Bench Test

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do benzeno	19
Tabela 2 – Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo 2021, modificado DD N° 125/2121/E e valores orientadores do CONAMA (2009)	20
Tabela 3 – Ficha técnica do sistema de oxidação química.....	21
Tabela 4 – Dados do monitoramento de nível d'água e fase livre dos poços de monitoramento	32
Tabela 5 – Análise de Fe(II), Fe(III), pH e SOD	32
Tabela 6 – Modelo Conceitual	33
Tabela 7 – Medição dos parâmetros durante o teste de banca em cada amostra ensaiada.....	36
Tabela 8 – Parâmetros para o cálculo da concentração contaminante em fase dissolvida.....	38
Tabela 9 – Parâmetros para o cálculo da massa de contaminantes em fase retida.....	39
Tabela 10 – Resultados analíticos após 10 dias de oxidação	41
Tabela 11 – Resultados analíticos após 30 dias de oxidação	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Figura esquemática ilustrando as mais diversas formas de ocorrência de vazamentos que impactam o meio ambiente.	17
Figura 2 - Figura esquemática ilustrando as fases dos derivados de petróleo.....	18
Figura 3 – Estrutura do benzeno	19
Figura 4 – Representação esquemática de injeção do produto oxidante no subsolo.....	22
Figura 5 – Pluma de fase livre (coloração roxa) na área de estudo no PM-F e PMN-BB	26
Figura 6 – Representação da pluma de benzeno na área de estudo.....	27
Figura 7 – Representação dos perfis estratigráficos dos poços instalados na área de estudo	28
Figura 8 – Seção geológica da área	29
Figura 9 – Mapa potenciométrico da área de estudo.....	31
Figura 10 – Amostras coletadas para a execução do teste de bancada	34
Figura 11 – Amostras em processo de homogeneização	35
Figura 12 – Amostras em processo de pesagem.....	35
Figura 13 – Medições dos parâmetros de controle com multiparâmetros.....	36
Figura 14 – Coluna em PEBD durante a realização dos testes	37
Figura 15 – Detalhe da coluna em PEBD durante a realização dos testes	37
Figura 16 – Remoção do somatório BTEX do ensaio de 10 dias de tratamento.....	43
Figura 17 – Remoção do composto PAH do ensaio de 10 dias de tratamento	43
Figura 18 – Remoção do composto TPH do ensaio de 10 dias de tratamento.....	44
Figura 19 – Remoção do composto BTEX do ensaio de 30 dias de tratamento	44
Figura 20 – Remoção do composto PAH do ensaio de 30 dias de tratamento	45
Figura 21 – Remoção do composto TPH do ensaio de 30 dias de tratamento.....	45

LISTA DE SIGLAS

$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	Percarbonato de Sódio
AC	Área contaminada
AP	Área com Potencial de Contaminação
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,2 Diclorobenzeno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cond	Condutividade
Fe^{+2}	Ferro Bivalente
FeCl_2	Cloreto Ferroso
CAS	Divisão da Sociedade Americana de Química
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DD	Decisão de Diretoria
DNAPL	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquid</i>
Eh	Potencial Redox
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
Fe^{+2}	Ferro ferroso
Fe^{+3}	Ferro férrico
g/Kg	Gramas por quilograma
<i>Hdraulic Fracturing</i>	Fraturamento Hidráulico
HO•	Radical Hidroxila
<i>Hot Spot</i>	Ponto de maior ocorrência da contaminação
FeSO_4	Sulfato Ferroso
ISCO	Oxidação Química <i>In Situ</i>
LNAPL	<i>Light Non-Aqueous Phase Liquid</i>
m^2	Metro quadrado
mg/kg	Miligrama por quilograma
$\mu\text{g/kg}$	Micrograma por quilograma
$\mu\text{g/L}$	Micrograma por litro
MPE	<i>Multi-Phase Extracion</i>
Na^{+2}	Cloreto

Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de Sódio
NBR	Norma Brasileira
NC	Não Calculado
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	Potencial de Oxidação/Redução
PAH	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
pH	Potencial Hidrogeniônico
PM	Poço de Monitoramento
PNMA	Política Nacional de Meio Ambiente
PVC	Policloreto de Vinila
PEBD	Policloreto de Baixa Densidade
RJ	Rio de Janeiro
Slug Test	Teste de <i>Slug</i>
SSTL	<i>Site Specific Target Levels</i>
SO ₄ • ⁻	Radical Sulfato
SOD	Demanda de Oxidante no Solo
SVOC	Semi-volatile Organic Compounds
SQI	Substância Química de Interesse
TOC	Carbono Orgânico Total
T	Temperatura
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
VOC	Volatile Organic Compounds

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	15
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1 Compostos orgânicos oriundos do petróleo e a contaminação do subsolo.....	16
4.1.1 <i>Benzeno</i>	18
4.2 Oxidação química in situ	20
4.2.1 <i>Persulfato de sódio</i>	23
5. ÁREA DE ESTUDO	25
5.1 Remediação e monitoramento da área de estudo.....	25
5.2 Geologia da área de estudo	27
5.3 Hidrogeologia e permeabilidade da área estudada	30
5.4 Monitoramento de nível d'água e fase livre	31
5.5 Parâmetros Físico-Químicos das Amostras de Solo.....	32
5.6 Modelo conceitual da área	33
6. MATERIAS E MÉTODOS.....	34
6.1 Obtenção dos dados de campo.....	34
6.2 Tratamento das amostras	34
6.3 Testes de bancada	36
6.4 Cálculo das concentrações dos contaminantes	38
6.4.1 <i>Estimativa da massa de contaminantes da área de estudo</i>	39
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
7.1 Eficiência das alíquotas de oxidação definidas	43
8. CONCLUSÕES	47
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e água subterrânea por derivados do petróleo, em especial aqueles oriundos de vazamentos de tanques de gasolina, é um cenário comum no gerenciamento de áreas contaminadas. Segundo dados da CETESB (2024), há 6.919 áreas contaminadas e reabilitadas com combustíveis automotivos em São Paulo. O principal grupo de contaminantes encontrados nas áreas cadastradas reflete a influência da revenda de combustíveis (CETESB 2024).

A oxidação química *in situ* (ISCO – *In situ Chemical Oxidation*) é uma estratégia de remediação que pode ser aplicada em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo. Ocorre através da injeção de produtos químicos no solo e na água subterrânea, visando a degradação dos contaminantes existentes. As reações químicas acontecem em subsuperfície, convertendo os contaminantes em compostos inertes ao meio ambiente. Quando aplicada com base em testes de bancada, pode gerar resultados mais assertivos. O desafio do teste de bancada é avaliar a degradação do contaminante tanto no solo quanto na água subterrânea. São testes capazes de definir a viabilidade do projeto, pois otimizam a quantidade de reagentes necessária, avaliam a aplicabilidade da técnica na área, e permitem estimar custos e prazos do projeto.

Os testes de bancada em coluna de solo consistem na percolação de soluções que contenham constituintes químicos de interesse, utilizando amostra do solo que se deseja estudar (TEIXEIRA; MACHADO, 2011). Trata-se de um experimento considerado de baixo custo e de curta duração, que traz informações sobre o contaminante, sua degradação e indica os parâmetros mais eficazes da técnica para o tratamento do solo contaminado.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CESTEB), através da Decisão de Diretoria nº 038/2017/C (DD 038/2017/C), indica a necessidade prévia dos testes de bancada como proposta de remediação. Os resultados dos testes devem ser submetidos à CETESB para validação e aprovação (CETESB, 2017).

Os contaminantes presentes na área de estudo são oriundos de vazamento de tanque aéreo de gasolina. Os parâmetros de interesse da área de estudo são os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo), com pluma de fase dissolvida com elevadas concentrações (*hot spot*) em área próxima ao local do vazamento. As amostragens de solo foram realizadas neste ponto crítico, onde ainda há presença de produto adsorvido no solo. Foram coletadas amostras indeformadas para a realização dos testes. Nos ensaios, optou-se em utilizar o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), devido a sua elevada aplicabilidade e ampla capacidade em degradar diversos tipos de contaminantes. Outra vantagem de usar este produto é o seu registro

no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) como produto de remediação, de acordo com o CONAMA (2014).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a aplicação do oxidante persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ativado para remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos oriundos do petróleo, especificamente os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo), através de ensaios de bancada em laboratório.

Os objetivos específicos são:

- Determinar os parâmetros que influenciam na oxidação química;
- Fazer uma análise crítica da metodologia aplicada em laboratório *versus* a metodologia aplicada em campo e apresentar os seus desafios e limitações; e
- Analisar o grau de degradação dos contaminantes existentes na área de estudo.

3. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A oxidação química é uma técnica de remediação amplamente utilizada em áreas contaminadas com derivados do petróleo. Em São Paulo/SP, a CETESB, através da Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, aponta que testes de bancada devem ser realizados previamente à decisão final do projeto de remediação que opte por aplicar a técnica na área contaminada. Os resultados do ensaio devem ser submetidos à CETESB para avaliação.

Uma das finalidades do teste de bancada é avaliar a degradação do contaminante tanto no solo quanto na água subterrânea. Esses ensaios permitem analisar a viabilidade do projeto pois, dentre outros fatores, estudam a quantidade de reagentes necessária e, consequentemente, permitem estimar custos e prazos do projeto. Dessa forma, é possível analisar a aplicabilidade da técnica na área de estudo.

Considerando que o emprego da oxidação química na remediação ambiental acarreta ganhos na dinâmica do processo, pretende-se, neste trabalho, discutir a metodologia dos testes de bancada realizados numa área contaminada por hidrocarbonetos de petróleo, e apontar a importância na aquisição dos dados e sua interpretação em campo e no laboratório. Ao final, será possível demonstrar que esta metodologia pode reduzir os custos na implementação da remediação por oxidação química.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os referenciais teóricos acerca das características do contaminante, do processo de oxidação química e do tipo do oxidante utilizado no estudo apresentado neste trabalho.

4.1 *Compostos orgânicos oriundos do petróleo e a contaminação do subsolo*

A utilização de derivados de petróleo está pulverizada na cadeia de produção brasileira e de bens e serviços. Atualmente, qualquer mudança ou alteração relacionada a derivados de petróleo impacta em todas as áreas. O combustível movimenta veículos e máquinas, gera calor, gera energia e diversas outras atividades que impulsionam a economia brasileira (SZAFIRSKI NETO, 2017; EPE, 2023).

A presença de hidrocarbonetos do petróleo no subsolo pode ocorrer em áreas próximas a empresas ou áreas das empresas cujas atividades fim são o comércio, distribuição ou armazenamento de combustível em tanques (SORIANO et al., 2023). O vazamento do combustível para o subsolo pode ocorrer durante a sua transferência para caminhões ou outras formas de transporte; nas derivações de tubulações, principalmente aquelas enterradas; e na base da própria tancagem, quando não é feita a devida manutenção. Além disso, acidentes como tombamento de caminhões-tanque, rompimento de tubulações, transbordamento na tancagem ou até operação indevida podem acarretar vazamentos que levam à presença dos hidrocarbonetos de petróleo para o subsolo (SORIANO et al., 2023).

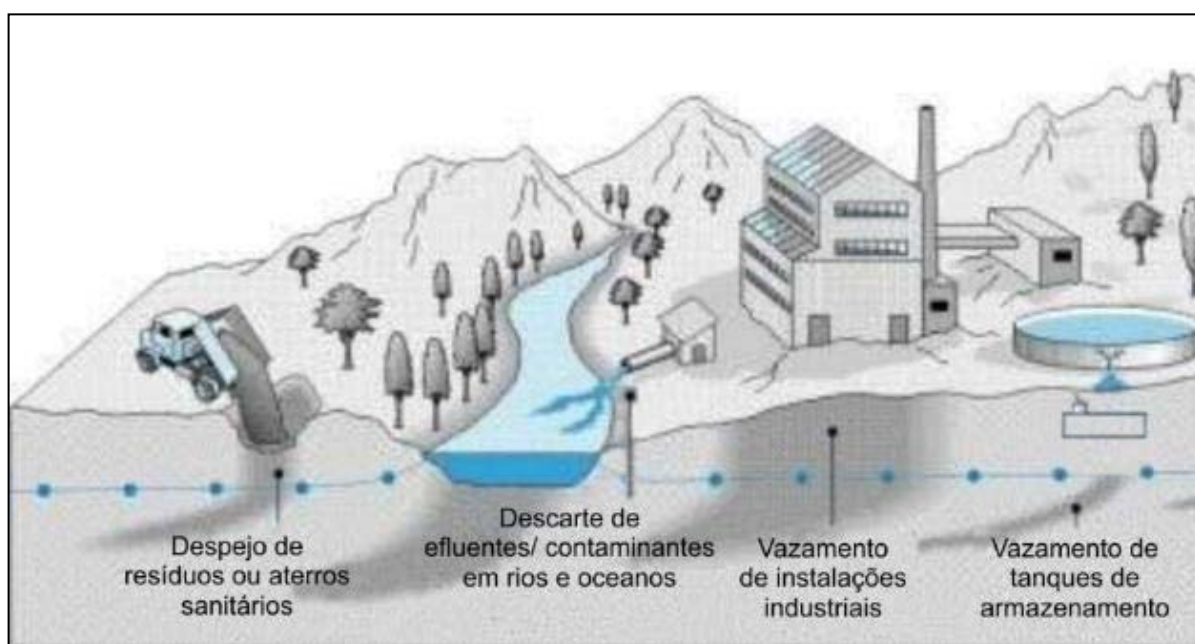
Os compostos orgânicos geralmente encontrados no solo após o vazamento de líquidos derivados de petróleo são: BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo). Os compostos BTEX estão presentes na gasolina e são encontrados com frequência no subsolo de áreas de postos de gasolina (LIU et al., 2018; SZAFIRSKI NETO, 2017). Devido à sua maior solubilidade e consequente mobilidade em água, são os primeiros contaminantes a atingir os aquíferos (SZAFIRSKI NETO, 2017).

A adição do etanol como antidetonante na gasolina no Brasil, pode chegar a 20% na mistura (SILVA, 2020). Ainda que a gasolina seja imiscível em água, com a adição de etanol os compostos de BTEX e PAH apresentam um aumento de mobilidade e solubilidade em água, dificultando a biodegradação natural destes compostos e ampliando suas plumas de contaminação. Esse fenômeno é conhecido como efeito de co-solvência (SILVA, 2020).

A Figura 1 ilustra os diversos tipos de vazamento de combustível para o subsolo, a

partir de uma fonte de contaminação existente. Especificamente, os derivados de petróleo são classificados como “líquidos menos densos que a água” (LNAPL, *Light Non Aqueous Phase* – Fase Líquida Não Aquosa), no qual os contaminantes se distribuem pela franja capilar da zona saturada. Se o contaminante for mais denso que a água subterrânea (DNAPL, *Dense Non Aqueous Phase Liquid* – Fase Líquida Densa Não Aquosa), migrará até a primeira região impermeável da zona saturada (FOGAÇA, 2015 apud SILVA, 2020, p. 26).

Figura 1 - Figura esquemática ilustrando as mais diversas formas de ocorrência de vazamentos que impactam o meio ambiente.



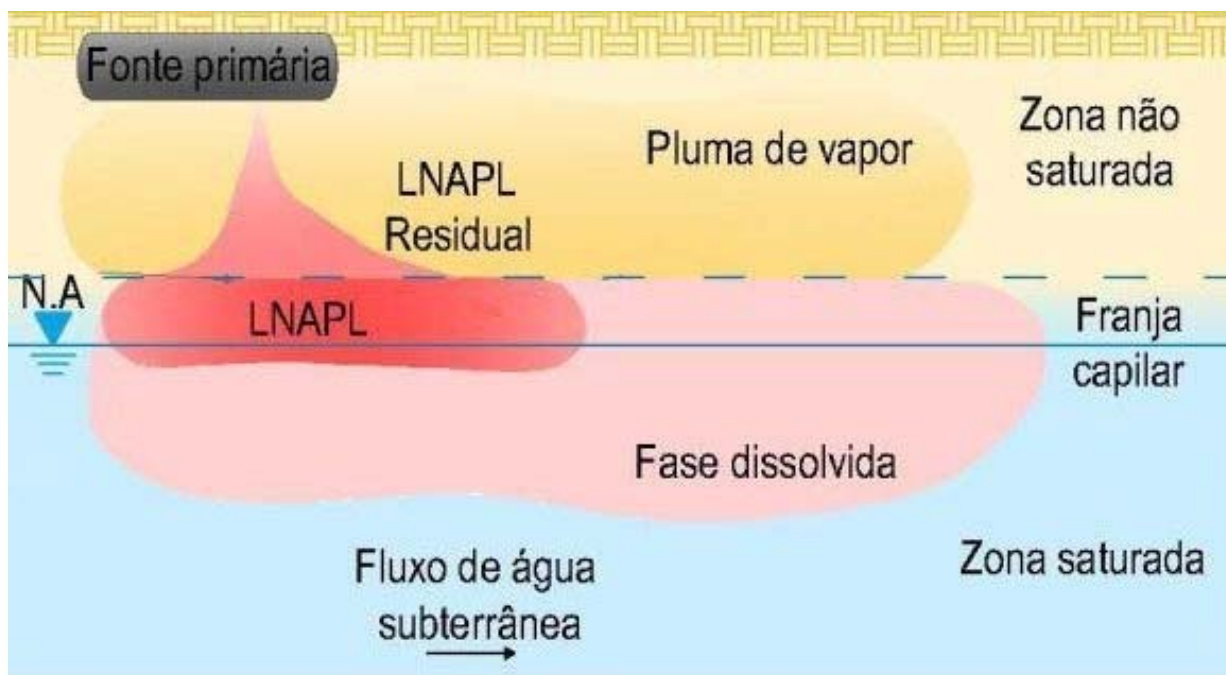
Fonte: adaptado de Foster et al. (2003) apud Marion (2012, p. 34).

Os solos superficiais podem ser constituídos por três fases, de acordo com Fetter (1994): sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelos minerais e matéria orgânica, a fase líquida é representada pela água com os minerais dissolvidos, enquanto a fase gasosa é representada pelo vapor da água e os gases presentes na atmosfera. De acordo com este mesmo autor, a área do solo onde as fases descritas são observadas podem ser chamadas de zonas saturada ou não saturada (Figura 2). A zona saturada encontra-se abaixo da superfície freática (nível de água local) onde os poros e vazios estão preenchidos por água. Já a zona não saturada está localizada entre a superfície freática e a superfície do terreno, com os poros preenchidos parcialmente por gases e água (FETTER, 1994).

Quando presentes no subsolo, os compostos derivados de petróleo podem se particionar no solo, água e no ar. No solo é gerada a fase adsorvida quando o contaminante

fica ligado às partículas de solo. Na água subterrânea os compostos ficam dissolvidos (fase dissolvida) e migram no sentido do fluxo subterrâneo. Já no ar, os contaminantes geram a fase gasosa quando estão preenchendo os poros do solo formando os vapores (FETTER, 1994). Nos casos em que a quantidade do contaminante é muito grande, forma-se a fase livre. Essas fases estão representadas na Figura 2.

Figura 2 - Figura esquemática ilustrando as fases dos derivados de petróleo

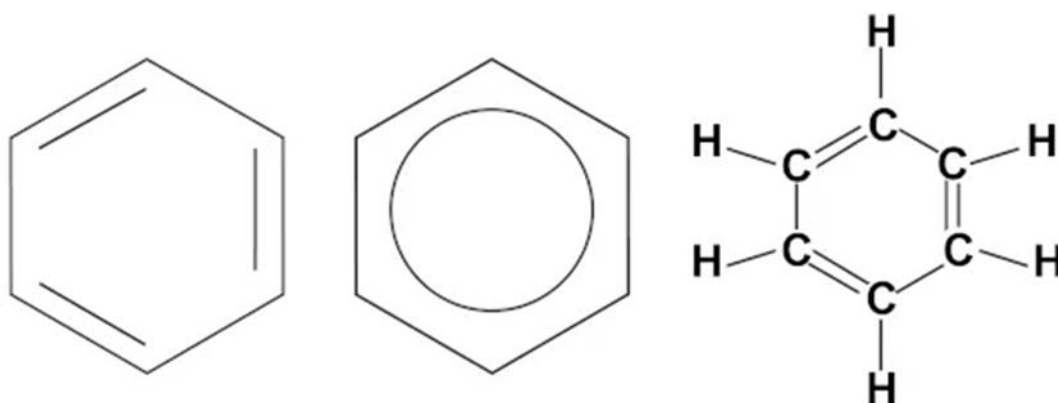


Fonte: Adaptado de Soriano et al. (2023).

4.1.1 *Benzeno*

O benzeno tem fórmula molecular C_6H_6 (Figura 3) e N° CAS 71-43-2. Trata-se de uma substância orgânica da família de hidrocarbonetos aromáticos, incolor, odor doce, volátil à temperatura ambiente, inflamável, solúvel em etanol e clorofórmio e pouco solúvel em água (IARC, 1988). É empregado na produção de lubrificantes, borrachas, corantes, solventes e pesticidas. De acordo com a referida fonte, o benzeno é proibido em produtos acabados de uso industrial e uso doméstico no Brasil, admitindo-se a presença como contaminante, no valor máximo de 0,1% de volume, e concentração máxima permitida na gasolina automotiva de até 1% em volume. A Figura 3 ilustra a estrutura do benzeno.

Figura 3 – Estrutura do benzeno



Fonte: IARC (1988)

O benzeno é considerado um dos contaminantes mais problemáticos pela sua característica carcinogênica, seu grau de volatilização e alto índice de mobilidade em subsolo (DONAIRE, 2007). As propriedades físico-químicas do benzeno estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do benzeno

Peso Molecular 78,11	Ponto de Ebulição (°C) 80,1	Ponto de Fusão (°C) 5,5
Temperatura Crítica (°C) 288,9	Pressão Crítica (atm) 48,3	Densidade relativa do vapor 2,7
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,879 a 20° (LIQ.)	Pressão de vapor 100mmHg A 26,1 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 94,1
Calor de combustão (cal/g) -9.698	Viscosidade (cP) 0,61	
Solubilidade na água 0,18 g/100mL DE ÁGUA A 25°C	pH NÃO PERTINENTE	
Reatividade com água NÃO REAGE		
Polimerização NÃO REAGE		
Reatividade química com outros materiais INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES, CLORO, BROMO E FERRO		
Degradabilidade PRODUTO VOLÁTIL. BIODEGRADÁVEL POR CULTURAS ACLIMATADAS (80% DE BIOOXIDAÇÃO EM ÁGUA DOCE SINTÉTICA)		

Fonte: Adaptado de CETESB (2020).

De acordo com CONAMA (2009), os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e das águas subterrâneas. A Tabela 2 mostra os valores orientadores do benzeno (CETESB, 2021; CONAMA, 2009).

Tabela 2 – Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo 2021, modificado DD N° 125/2121/E e valores orientadores do CONAMA (2009)

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA - CETESB 2021						
Substância	CAS N°		SOLO (mg/Kg)			ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg/L)
			VALOR DE INTERVENÇÃO			VALOR INTERVENÇÃO
		PREVENÇÃO	AGRÍCOLA	RESIDENCIAL	INDUSTRIAL	
Benzeno	71-43-2	0,002	0,02	0,08	0,2	5
CONAMA (2009)						
Substância	CAS N°		SOLO (mg/Kg)			ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg/L)
			VALOR DE INTERVENÇÃO			VALOR INTERVENÇÃO
		PREVENÇÃO	AGRÍCOLA	RESIDENCIAL	INDUSTRIAL	
Benzeno	71-43-2	0,03	0,06	0,08	0,15	5

Fonte: Adaptado de CETESB (2021) e CONAMA (2009).

4.2 Oxidação química *in situ*

A oxidação química é uma potente ferramenta na degradação dos compostos orgânicos clorados e não clorados, e foi demonstrada por BLOCK, BROWN E ROBINSON (2004). A oxidação química *in situ* (ISCO, do inglês *In Situ Chemical Oxidation*) é um processo de remediação de solo e água subterrânea onde é realizada a injeção e espalhamento de um produto químico oxidante em subsuperfície, objetivando a degradação dos contaminantes ou sua transformação em compostos menos tóxicos, através de reações de oxidação-redução.

O oxidante é distribuído no solo e na água subterrânea, podendo ser recirculado, de maneira a cobrir a maior área contaminada possível. A injeção do oxidante se dá geralmente em poços de injeção, instalados na unidade hidroestratigráfica contaminada, favorecendo as reações de oxidação-redução. A taxa e reação depende das concentrações do oxidante, da distribuição dos contaminantes, da interação entre eles (SORIANO et al., 2023) e, ainda, da geologia local. Nesse sentido, ensaios prévios de bancada são importantes, a fim de otimizar essas condições. A Tabela 3 resume as principais características do sistema de oxidação química.

Tabela 3 – Ficha técnica do sistema de oxidação química

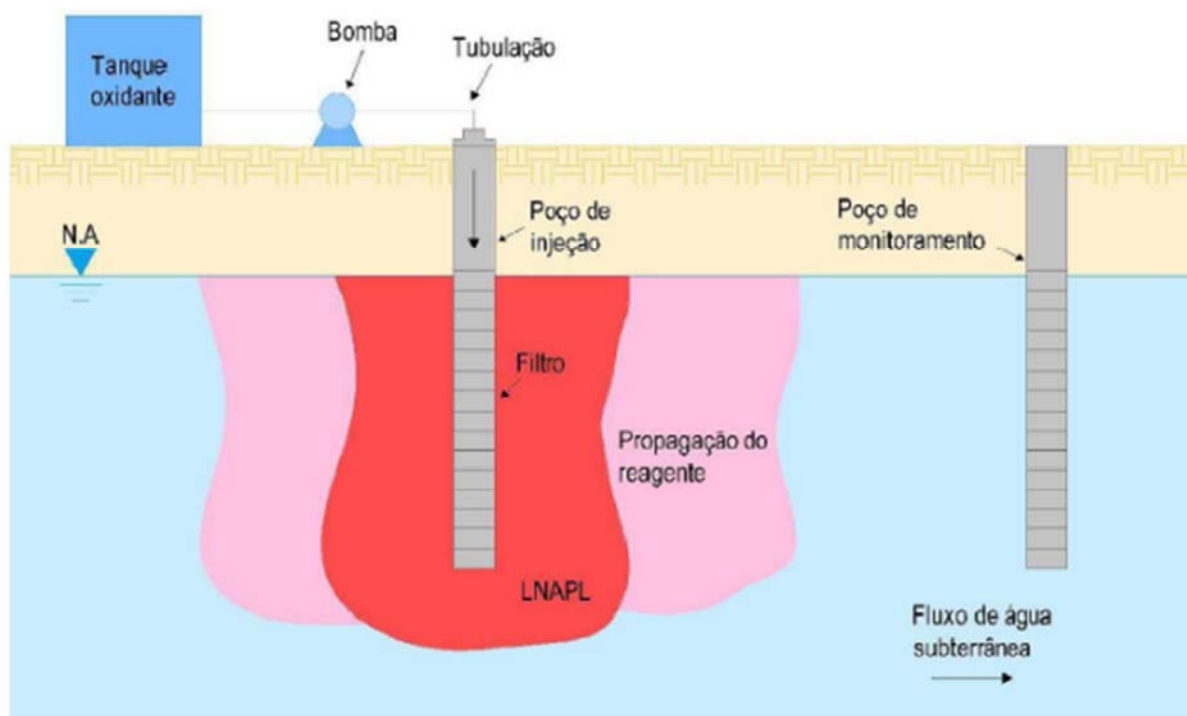
Tecnologia	Nomenclatura	Oxidação Química
	Sinônimos	Oxidação Química <i>in situ</i> (ISCO)
	Nomenclatura em inglês	<i>Chemical oxidation, In Situ Chemical Oxidation (ISCO), ChemOx</i>
Processos de Remediação	Estratégias de Remediação	A= Mudança da fase, tratamento da fase dissolvida B= Remoção da Massa
	Zona de contaminação	Zona não saturada e zona saturada
	Fases do LNAPL	Fase dissolvida, residual e adsorvida
	Duração	Sua aplicação pode ser rápida (meses) ou de longo prazo (anos), dependendo de fatores como o volume de contaminantes, a distribuição no subsolo, tipo de solo, a presença de estruturas subterrâneas, a heterogeneidade do meio, o fluxo das águas subterrâneas e a permanência do oxidante no subsolo.
	Aplicações	Todos os hidrocarbonetos de petróleo e seus constituintes; Etenos e etanos clorados 1-4 dioxano, energéticos, pesticidas, fenóis, entre outros; Remover NAPL diversos
	Vantagens	Não gera quantidades significativas de resíduos; Destruição/degradação rápida dos contaminantes (semanas ou meses); Massa do contaminante pode ser destruída <i>in situ</i> ; Custos reduzidos para mobilização, operação e monitoramento devido aos rápidos resultados se comparado à outras técnicas como o bombeamento e tratamento; A aplicação da técnica permite um pós-tratamento com atenuação natural monitorada ou ainda biodegradação aeróbica ou anaeróbica avançada.

Fonte: Soriano et al (2023).

A reação do persulfato promove reações concorrentes entre os compostos orgânicos e inorgânicos no subsolo. O uso do persulfato pode causar efeitos diversos no equilíbrio do solo, provocados por mudanças do pH, teor da matéria orgânica e até solubilização de metais, limitando a utilização da técnica (BERTAGI; BASÍLIO; PERALTA-ZAMORA, 2021).

A Figura 4 ilustra um processo esquemático de oxidação química, onde equipamentos instalados na superfície do terreno contaminado por LNAPL permitem a remediação do subsolo. Os equipamentos são compostos por um tanque com o produto oxidante e uma bomba de injeção conectada por uma tubulação até o poço de injeção. O poço de injeção, previamente instalado na unidade hidroestratigráfica contaminada, permite a propagação do oxidante em determinado raio de influência, favorecendo a degradação do LNAPL identificado. Todo esse processo é acompanhado através de poços de monitoramento que permitem calcular e confirmar a eficiência do processo de remediação.

Figura 4 – Representação esquemática de injeção do produto oxidante no subsolo



Fonte: Soriano et al (2023).

Teixeira e Machado (2011) realizaram testes de bancada com contaminantes orgânicos semi-voláteis (SVOC) e metálicos em amostras de solo indeformadas e contaminadas por 1,2-Diclorobenzeno ($C_6H_4Cl_2$). O estudo usou como oxidante o percarbonato de sódio ($2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$) e avaliou a eficiência da degradação e verificação dos efeitos colaterais da reação. Os respectivos resultados analíticos dos testes indicaram uma degradação dos contaminantes acima de 80% e uma redução de permeabilidade do solo na ordem de 50 vezes. Parte do experimento conseguiu verificar a liberação de íons de sódio (Na^{2+}) e cloreto (Cl^-) decorrentes da degradação, tanto do contaminante como do oxidante. Os autores conseguiram identificar a diminuição das concentrações de ferro no solo, em virtude da interação com o oxidante. O procedimento adotado se assemelha ao que foi utilizado nos estudos que serão aqui apresentados. No trabalho destes autores, os ensaios foram realizados em colunas contendo solo contaminado controladamente por 1,2-Diclorobenzeno, com a análise dos percolados em intervalos preestabelecidos.

Szafirski Neto (2017) promoveu a avaliação comparativa do uso da oxidação química para a remediação de 3 áreas distintas em postos de combustíveis. O autor estabeleceu critérios para a escolha das áreas, tais como condições hidrogeológicas, tipo de contaminação típica proveniente da operação de postos de combustíveis (compostos orgânicos), grau de conhecimento da contaminação (extensão e profundidade), dimensionamento da massa de contaminantes, análise de risco toxicológica e ausência de fase livre. Foram utilizados dois

tipos de oxidantes distintos: peróxido de hidrogênio (Fenton modificado) e persulfato de sódio. Como resultado, houve até 99,98% de degradação de compostos com a utilização de peróxido de hidrogênio, e 99,9% com a utilização de persulfato de sódio. As substâncias químicas de interesse foram BTEX, PAH e TPH. Os resultados discutidos por Szafirski Neto (2017) são semelhantes aos dados que foram obtidos neste trabalho.

A oxidação química de contaminantes orgânicos voláteis (VOC) na fase gasosa é relativamente eficaz, segundo Li et al. (2022). Os autores indicaram que a degradação de VOC através da ativação do oxidante com radicais livres (por exemplo $SO_4^{\bullet-}$ ou HO^{\bullet}) pode aumentar a sua degradação.

4.2.1 *Persulfato de sódio*

Vários oxidantes podem ser aplicados nos processos de oxidação química, dentre eles o persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$). O alto potencial oxidante do persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) mostra uma cinética rápida, estável, eficaz em solos orgânicos e capaz de avançar em maiores distâncias em subsuperfície (BLOCK; BROWN; ROBINSON, 2004).

O íon persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é um oxidante forte ($E^0 S_2O_8^{2-}/HSO_4^- = +2,1V$), de elevada solubilidade em água e estável à temperatura ambiente (BERTAGI; BASÍLIO; PERALTA-ZAMORA, 2021; SZAFIRSKI NETO, 2017). Segundo Block, Brown e Robinson (2004), o potencial-padrão de oxidação-redução está evidenciado na Equação 1, que mostra a reação de oxidação-redução do persulfato.



O potencial oxidante do persulfato tem vantagens quando comparados a outros sistemas oxidantes, pois é um sistema cineticamente rápido, o radical sulfato é estável (quando comparado com a hidroxila), e consequentemente capaz de transportar por distâncias maiores, e tem menos atração por orgânicos naturais do solo (BLOCK; BROWN; ROBINSON, 2004).

Há uma gama de sistemas de ativadores dos oxidantes, que permitem a escolha adequada para cada contaminante e cada condição local. Os dois tipos de ativação mais utilizados para o persulfato de sódio são a ativação por calor (entre 70 e 99°C) ou por catalisadores metálicos. No último caso, o mais comum é o íon Fe^{+2} , nas formas de sulfato ferroso (FeSO_4) e cloreto ferroso (FeCl_2). Outras formas de ativação são através de catalisadores de metal quelado (para meios de água subterrânea neutra ou alcalina), sistema peróxido de hidrogênio-persulfato de sódio (para degradação de compostos recalcitrantes), persulfato alcalino (para degradação de VOCs) e clorados recalcitrantes (etanos e metanos) (BLOCK; BROWN; ROBINSON, 2004).

5. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no Rio de Janeiro (RJ). Trata-se de uma área de estocagem de combustível para revenda e foi alvo de diversos estudos em atendimento às etapas de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC).

Os dados técnicos disponíveis da área estão listados a seguir:

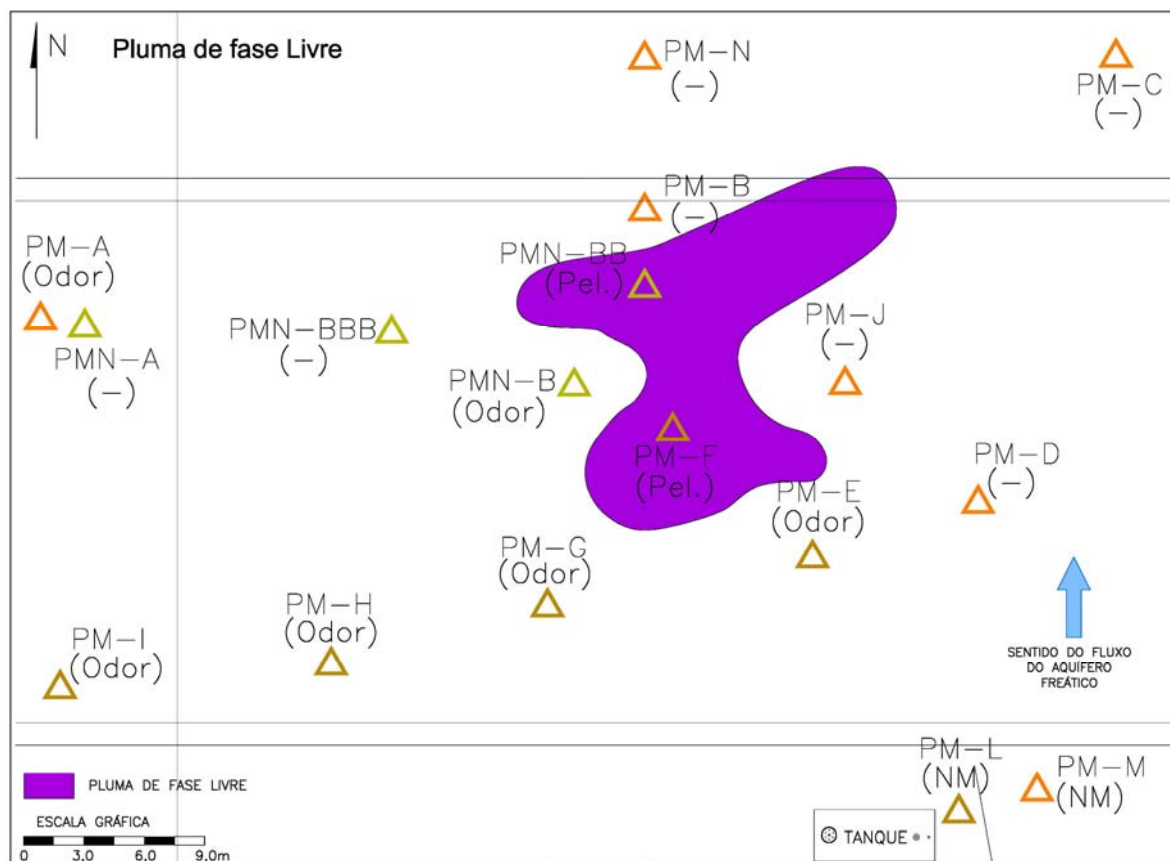
- Geologia local;
- Hidrogeologia;
- Dados de monitoramento ambiental (nível d'água);
- Mapa potenciométrico;
- Permeabilidade do solo;
- Velocidade do fluxo da água subterrânea; e
- Modelo Conceitual.

Os estudos na área iniciaram em 2016, onde empresas de consultoria vêm aprimorando os dados desde então. Os últimos dados obtidos foram em 2022, através de um monitoramento ambiental onde foram confirmadas plumas de contaminação dos parâmetros de interesse (benzeno), com concentrações acima dos valores orientadores. Na área, há 67 poços de monitoramento desde 2020, e a pluma encontra-se delimitada.

5.1 Remediação e monitoramento da área de estudo

A área foi alvo de remediação a partir de abril/2018, quando houve ocorrência de fase livre. Com o intuito de acelerar o processo de remediação, após o esgotamento da fase livre, foi realizado o teste de bancada com o persulfato de sódio, com o intuito de verificar a sua aplicação e viabilidade técnica.

Figura 5 – Pluma de fase livre (coloração roxa) na área de estudo no PM-F e PMN-BB

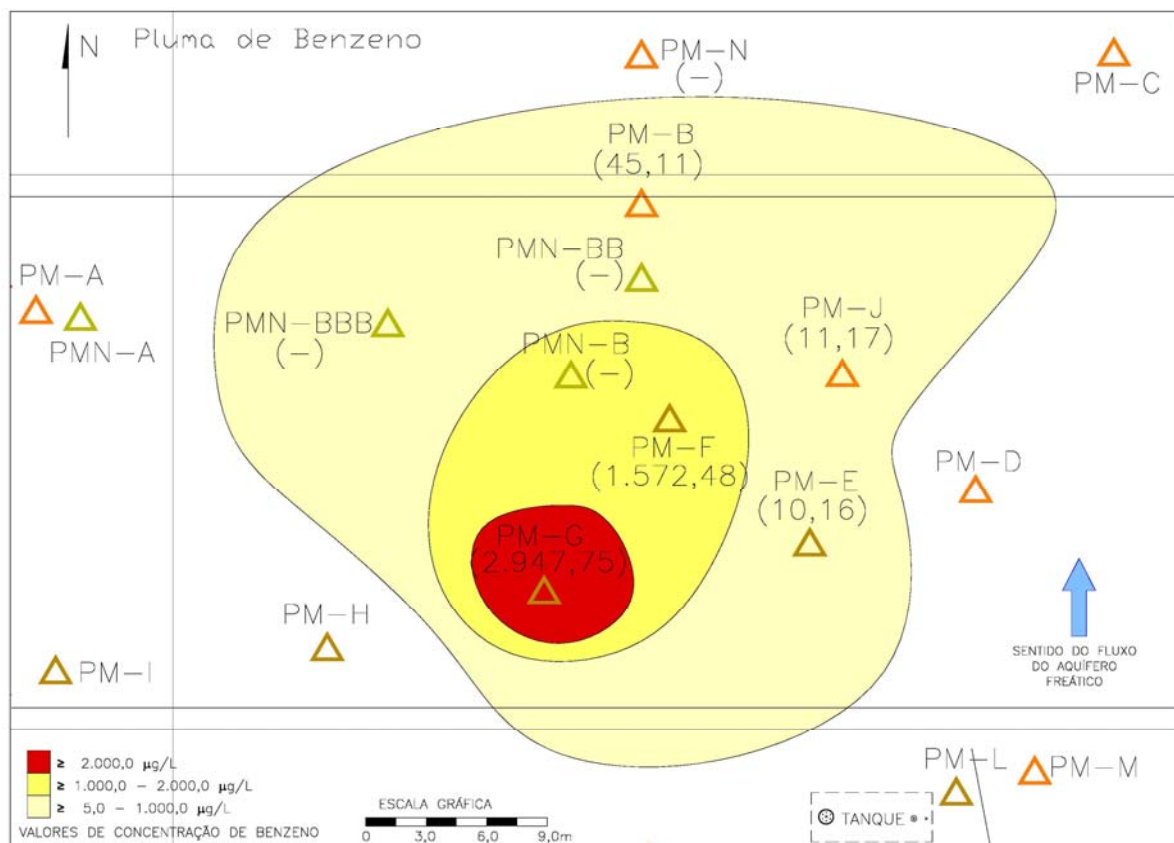


Fonte: Autor

O esgotamento da fase livre na área foi promovido pela operação de um sistema de remediação do tipo MPE (extração multifásica, do inglês *multi-phase extraction*) durante 2 anos. A espessura máxima de fase livre existente no local foi de 20 cm. O sistema de remediação operou durante o horário comercial, e estava interligado aos poços PMN-B, PMN-BB, PMN-BBB, PM-F, PM-G. Após esse período, o sistema foi desligado por 30 dias para avaliar se a fase livre retornaria, fato que não ocorreu.

Foi realizado o monitoramento analítico dos poços nas redondezas dos pontos considerados *hot spot* da fase livre (PMN-BB e PM-F). Dentre as plumas de hidrocarbonetos monitoradas (BTEX, PAH e TPH), destaca-se a pluma de benzeno por conta da sua amplitude (Figura 6). Ainda na Figura 6, verifica-se que os pontos de maior concentração de benzeno é PM-G (2.947,75 ppb) e o PM-F (1.572,48 ppb). O PMN-B, antigo ponto de ocorrência de fase livre, apresentou concentração abaixo do limite de detecção de benzeno.

Figura 6 – Representação da pluma de benzeno na área de estudo

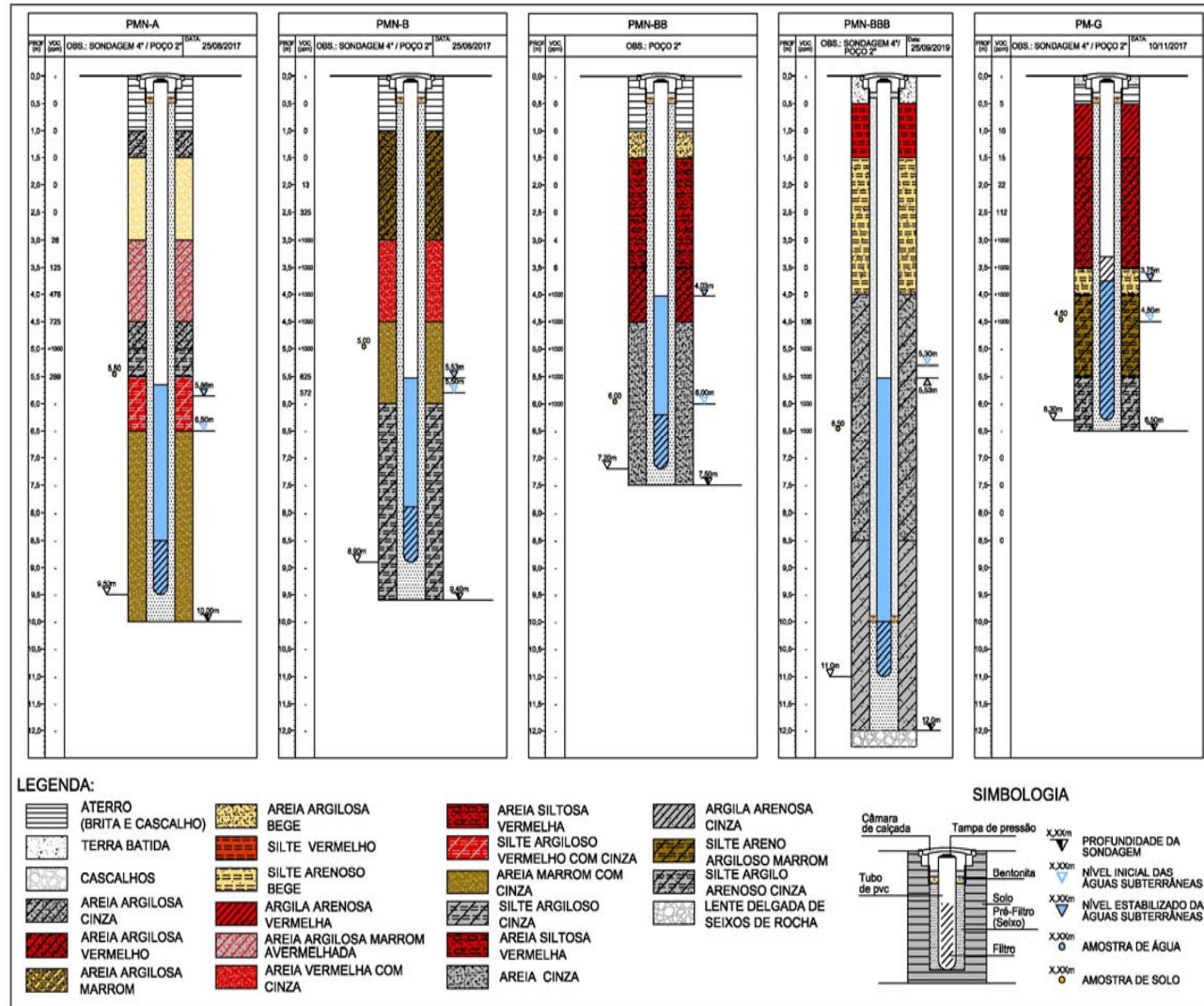


Fonte: Autor

5.2 Geologia da área de estudo

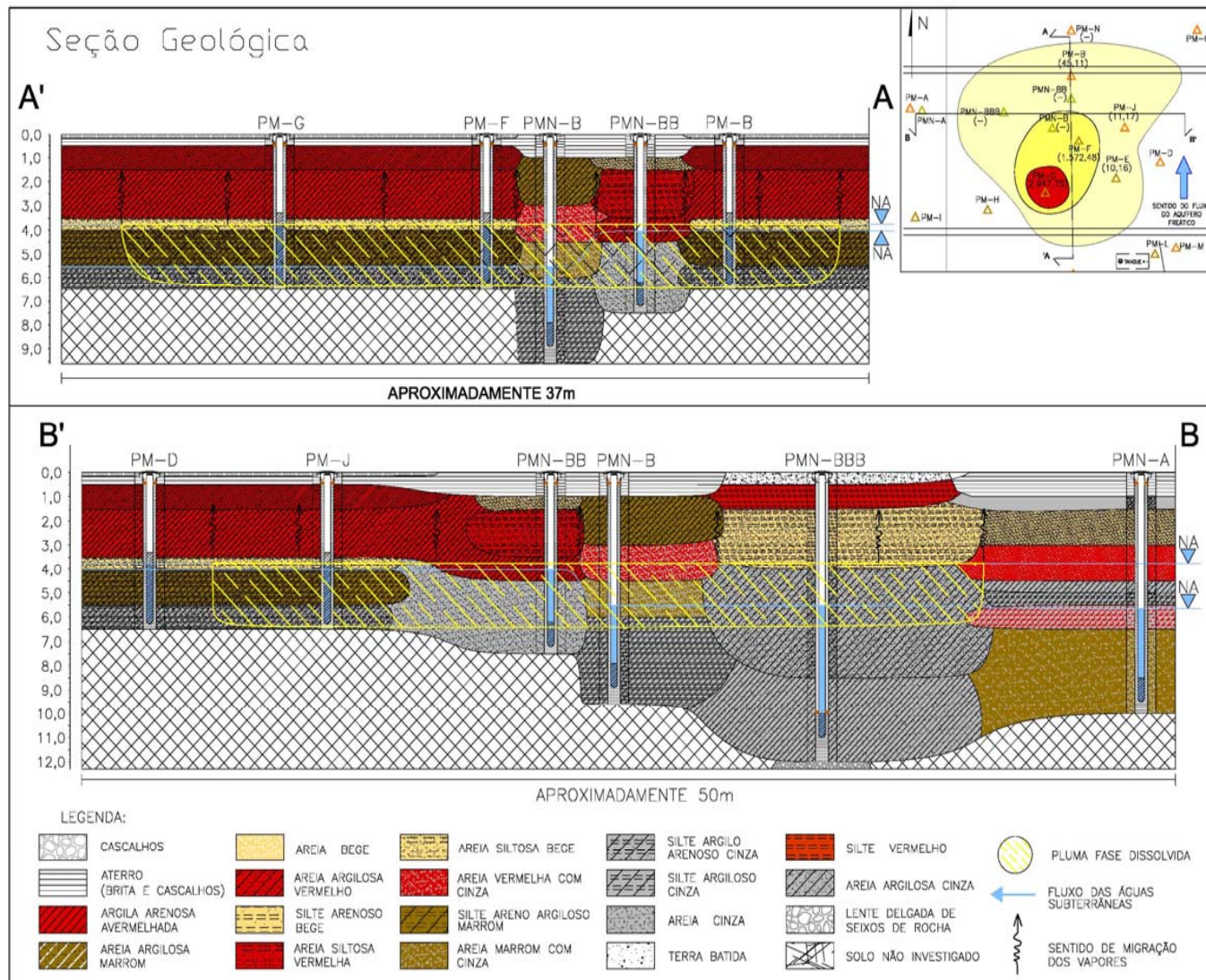
A geologia da área é composta por solo areno-siltoso/argiloso de cores vermelho e cinza em sua parte superficial, onde foi verificado também porções areno-argilosas na descrição tátil-visual. Também foram verificadas camadas com predominância argilosa no perfil estratigráfico dos poços instalados. A Figura 7 representa esquematicamente a geologia verificada na área de estudo durante a instalação dos poços de monitoramento. A seção geológica da área encontra-se na Figura 8.

Figura 7 – Representação dos perfis estratigráficos dos poços instalados na área de estudo



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 8 – Seção geológica da área



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

5.3 Hidrogeologia e permeabilidade da área estudada

O nível d'água local está entre 4,0 m e 5,0 m, com fluxo subterrâneo para norte. A Figura 9 ilustra o mapa potenciométrico da área de estudo.

A determinação da condutividade hidráulica foi obtida através do ensaio do tipo *slug test* no poço PM-G. Neste ensaio, o nível inicial foi estabelecido através da retirada de água, medindo-se a variação do nível freático local. O tempo inicial (T0) decorrido até o nível d'água atingir 37% da profundidade inicial foi de 19,78 minutos para o poço PM-G. As leituras obtidas ao longo do ensaio foram tratadas, para cálculo da condutividade hidráulica (K), igual a $4,37 \times 10^{-5}$ cm/s para o PM-G. O resultado calculado para o PM-G é compatível com a ordem de grandeza da condutividade hidráulica por Fetter (1994) para solos compostos por areias finas, siltosas e argilosas ($k=10^{-6}$ a 10^{-4} cm/s). Por este método, a condutividade é dada por:

$$K = \frac{r^2 \ln\left(\frac{Le}{R}\right)}{2LeT_0} \quad (2)$$

Onde:

K – condutividade hidráulica ($4,37 \times 10^{-5}$ cm/s)

r – raio do poço (2,54 cm)

Le – coluna d'água na seção filtrante (240 cm)

R – raio da sondagem (5,08 cm)

T0 – tempo (19,78 minutos)

O valor da porosidade efetiva permitiu calcular a velocidade real do fluxo das águas subterrâneas e indica a velocidade na qual um composto conservativo se desloca no aquífero. A partir da Lei de Darcy (FETTER, 1994) foi calculado a velocidade real, dada pela equação:

$$v = \frac{Ki}{ne} \quad (3)$$

Onde:

v – velocidade média real das águas subterrâneas

K – condutividade hidráulica horizontal ($4,37 \times 10^{-5}$ cm/s)

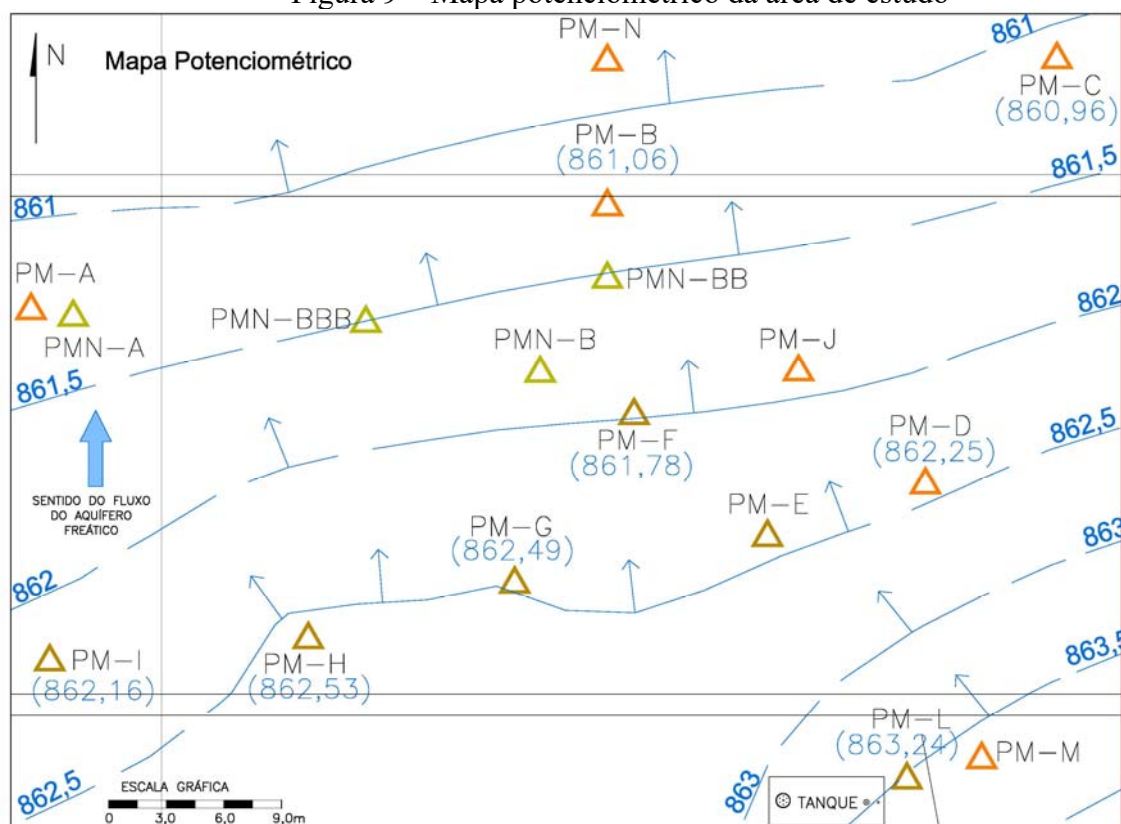
i – gradiente hidráulico = 8,4

ne – porosidade efetiva do material (3%)

A partir do valor de porosidade efetiva (9%) para o solo representativo da área e uma condutividade hidráulica de $4,37 \times 10^{-5}$ cm/s, foi obtida uma velocidade real das águas

subterrâneas na área do empreendimento de 38,9 m/ano. Os dados utilizados foram referentes aos poços PM-F e PM-B, com cargas hidráulicas de 861,78 e 861,06 m, respectivamente, e distância de 8,50 m entre si.

Figura 9 – Mapa potenciométrico da área de estudo



Fonte: Autor

5.4 Monitoramento de nível d'água e fase livre

Para monitorar o nível d'água do lençol freático e a presença de hidrocarbonetos em fase livre, dez poços de monitoramento representativos da área de interesse foram selecionados. A Tabela 4 apresenta as características observadas nesses poços.

Não foi observada fase livre em nenhum dos poços monitorados durante a coleta de dados para os testes de bancada.

Tabela 4 – Dados do monitoramento de nível d'água e fase livre dos poços de monitoramento

POÇO DE MONITORAMENTO	Nível d'água (m)	Fase Livre (cm)	Profundidade (m)	Diâmetro (Polegadas)
PM-G	3,75	-	6,3	2
PM-E	3,77	-	4,85	2
PM-B	5,27	-	6,47	2
PMN-B	5,53	-	8,9	2
PMN-BB	5,1	-	7,3	2
PM-J	4,56	-	4,75	2
PM-F	4,43	-	5,64	2
PM-A	SECO	-	5,9	2
PMN-A	5,86	-	9,5	2
PMN-BB	4,03	-	7,2	2
PMN-BBB	5,5	-	11	2
PM-C	4,84	-	6,96	2
PM-D	3,8	-	5,64	2
PM-H	5,24	-	3,81	2
PM-I	4,79	-	3,74	2
PM-L	13,91	-	12,58	2
PM-M	12,95	-	12,19	2
PM-N	4,44	-	6,35	2

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

5.5 Parâmetros Físico-Químicos das Amostras de Solo

Os compostos presentes no solo têm influência direta na percolação do oxidante, podendo reagir quimicamente e diminuir sua concentração no meio

Foram realizados ensaios laboratoriais de amostra de solo coletadas na área de estudo para analisar as concentrações de Fe (II), Fe (III), pH e SOD para avaliar a viabilidade da oxidação. Essas análises possibilitam identificar se o subsolo irá favorecer a degradação dos contaminantes existentes, espalhamento do oxidante, mobilização de outros componentes presentes no solo, condições de pH, etc. A ocorrência de Fe (II) no solo favorecerá a oxidação dos contaminantes fornecendo elétrons para a reação (equação 1), passando a Fe (III). Os resultados destas análises estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise de Fe(II), Fe(III), pH e SOD

PARÂMETRO	AMOSTRA S-02	UNIDADE	MÉTODO
Fe (II)	ND	mg/kg	SM 3500 B (Std Methods - 22ª Edição)
Fe (III)	9829,8	mg/kg	9045 D (USEPA 2004)
pH	6	mg/kg	SM 3500 B (Std Methods - 22ª Edição)
SOD	2,788	g/kg	4500 (Std Methods - 22ª Edição)

SOD* - Demanda de Oxidante do Solo; Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

O Fe (III), analisado na campanha de caracterização da área, apresenta concentrações elevadas. Isso pode gerar problemas de processo, necessitando de concentrações maiores de oxidante para favorecimento da reação 1.

Em geral, o uso de formas solúveis de ferro (II) como as utilizadas no ensaio, permitem uma eficiente degradação de poluentes. Entretanto, as reações devem ser realizadas em meio ácido (pH 2 a 3), de maneira a se evitar a precipitação de óxidos férricos que apresentam menor capacidade de catálise e que tendem a reduzir a permeabilidade do solo. Desta forma, é recomendado o uso de soluções aquosas de ácido forte, que permitem manter as formas iônicas de ferro em solução, mas que podem causar severo impacto ambiental.

5.6 Modelo conceitual da área

O modelo conceitual da área (MCA), após a remoção da fase livre, é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Modelo Conceitual

Nº	Descrição	Produto	Situação	Classificação	Parâmetros	Mecanismos de Liberação	Vias de Transporte	Receptores
1	Área de Abastecimento	Combustíveis e Aditivos	Ativo	AC	BTEX, PAH e TPH	Vazamentos, derramamentos e má utilização	Lixiviação e infiltração em rachaduras no concreto ou pavimento	Solo, Água Subterrânea e receptores Comerciais
2	Área de Tancagem	Combustíveis e Aditivos	Ativo	AC	BTEX, PAH e TPH	Vazamentos, derramamentos e má utilização	Lixiviação e infiltração em rachaduras no concreto ou pavimento	Solo, Água Subterrânea e receptores Comerciais
AC - Área Contaminada;								

Fonte: Autor

a identificação dos compostos de interesse, das fontes de contaminação, dos mecanismos de liberação das substâncias, dos meios de transportes das substâncias, e das vias de ingresso nos receptores.

Os monitoramentos realizados após a remediação de fase livre da área mostraram a permanência do benzeno na área de estudo. Mesmo assim, os testes de bancada aqui realizados incluíram a avaliação da degradação do benzeno, e tolueno, etilbenzeno, xilenos, PAHs e TPH.

6. MATERIAS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os materiais e métodos para obtenção dos dados de campo, tratamento das amostras e critérios para uso do oxidante, além do método para seleção dos dados referentes ao histórico de fase livre na área.

6.1 *Obtenção dos dados de campo*

Para o ensaio de bancada foram coletadas amostras de solo na área de ocorrência de fase livre, ao lado do PMN-BB, que foi o ponto de significativa ocorrência de fase livre e foi o foco da remediação (Figura 10). As coletas foram no horizonte de 5,6m, onde houve as maiores concentrações de VOC (até 1.000ppm). O perfil do referido poço encontra-se destacado na Figura 7.

6.2 *Tratamento das amostras*

Os ensaios de bancada foram realizados a partir de uma amostra de 5 kg de solo coletada na área de estudo (amostra S-02), apresentada na Figura 10. A amostra foi homogeneizada (Figura 11) e quarteada em laboratório. A partir de então, foram separadas 4 (quatro) alíquotas de 500 g cada (Figura 12), uma para análise de controle e as demais para aplicação do oxidante.

Figura 10 – Amostras coletadas para a execução do teste de bancada



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 11 – Amostras em processo de homogeneização



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 12 – Amostras em processo de pesagem



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

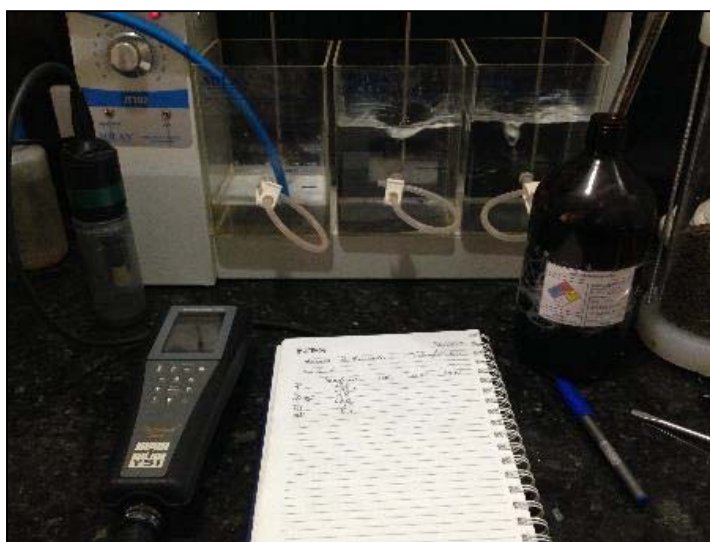
A Tabela 7 apresenta o controle de parâmetros durante a execução do ensaio e valores de vazão, bem como detalhamento do ensaio.

Tabela 7 – Medição dos parâmetros durante o teste de banca em cada amostra ensaiada

VARIAÇÕES DE PARÂMETROS DE CONTROLE NO SOLUTO																	
Início do Teste (Hora): 10:00h Final do Teste(Hora): 14:00h																	
TEMPO (min)	VAZÃO (ml/min)	AM-10				AM-11A (0,5%)				AM-12B (1%)				AM-13C (2%)			
		pH	Cond.	T.	OD	pH	Cond.	T.	OD	pH	Cond.	T.	OD	pH	Cond.	T.	OD
0	200	4,11	3261	23,8	4,1	4,09	5170	23,9	5,9	4,02	9500	23,9	6,38	3,99	20051	23,8	6,86
10	200	4,21	4330	23,6	5,6	4,25	5400	23,6	11,2	4,29	5914	23,6	12,86	4,33	12410	23,6	14,8

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 13 – Medições dos parâmetros de controle com multiparâmetros



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

6.3 Testes de bancada

A diluição do oxidante foi realizada nas proporções de 0,5%, 1,0% e 2,0%. Ainda, foi preparada uma amostra controle com água deionizada.

As amostras foram acondicionadas em colunas de Policloreto de Vinila (PVC), montadas exclusivamente para este propósito (Figuras 14 e 15), e compostas por: leito permeável inerte, amostra de solo coletada, e conexões e tubulações em Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).

Figura 14 – Coluna em PEBD durante a realização dos testes



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 15 – Detalhe da coluna em PEBD durante a realização dos testes



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

O ensaio utilizando persulfato de sódio foi realizado à temperatura ambiente controlada de 21°C, de forma sequencial e pelo período de 10 minutos para cada concentração. Foi utilizada uma bomba dosadora com vazão de 200 ml/min para recirculação do oxidante pela coluna. Após cada aplicação, o soluto foi drenado durante 48 horas.

As amostras de solo, então, foram coletadas após o ensaio em cada coluna, com volume de 50 ml, e preservadas em frasco de vidro com tampa de teflon, sob temperatura inferior a 3°C. Por fim, os parâmetros BTEX, PAH e TPH foram analisados em laboratório credenciado após 10 dias da aplicação do oxidante (campanha 1) e após 30 dias da aplicação do oxidante (campanha 2).

6.4 Cálculo das concentrações dos contaminantes

O volume de contaminantes corresponde à concentração total de BTEX, PAH e TPH da área em estudo pelo volume de líquido da pluma de contaminação e pela porosidade efetiva do meio.

Para a fase dissolvida foi considerado a pluma destacada na Figura 6 e tem o *hot spot* no PM-G. As concentrações em fase dissolvida são destacadas na Tabela 8.

Em relação a fase retida foram consideradas as concentrações dos contaminantes em fase retida estão representadas na Tabela 9.

Tabela 8 – Parâmetros para o cálculo da concentração contaminante em fase dissolvida

Somatório das Concentrações:	
Grupo BTEX (µg/L)	191.109,27
Grupo PAH (µg/L)	1007,38
ΣTPH Total (µg/L)	137.134,00
Espessura > Pluma Fase Dissolvida (m)	7
Área da > Pluma de BTEX (m²)	7628
Área da > Pluma de PAH (m²)	703
Área da > Pluma de TPH (m²)	1984
Conversão de Unidades	
Σ(BTEX,PAH, TPH Tot) (g/L)	0,329250652
Volume (L)	53396000
Porosidade efetiva	3%
Volume de líquido nos poros (L)	1601880
Massa de Contaminantes	
527420,0344	gramas
527,4200344	quilos
0,527420034	toneladas

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Tabela 9 – Parâmetros para o cálculo da massa de contaminantes em fase retida

Somatório das Massas de:	
Grupo BTEX (mg/kg)	8.704,9
Grupo PAH (mg/kg)	-
ΣTPH Total (mg/kg)	-
Espessura > Pluma Fase Retida (m)	7
Área da > Pluma de BTEX (m²)	463
Área da > Pluma de PAH (m²)	-
Área da > Pluma de TPH (m²)	-
Conversão de Unidades	
Teor de umidade (%)	3,00
Fração de Carbono Orgânico (mg/mg)	nd
Densidade Real (g/cm³)	1,49
Densidade Aparente seco (g/cm³)	1,04
Massa de Contaminantes	
42036,74554	gramas
42,03674554	quilos
0,042036746	toneladas

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

6.4.1 Estimativa da massa de contaminantes da área de estudo

A estimativa de massa de contaminantes a serem removidos é realizada para basear o tempo previsto de remediação.

Considerando as plumas de contaminação mencionadas, é observada uma pluma mista de fase livre e fase dissolvida de aproximadamente 1.601,88 m³ e uma pluma de contaminação em fase retida de 3.241 m³ e considerando o somatório das concentrações podemos definir:

$$MT = Mcfd + Mcfr + Mcoc \quad (4)$$

Onde:

Massa dos contaminantes em fase dissolvida = 527,42 kg

Massa de contaminantes em fase retida = 42,04 kg

Massa de carbono orgânico total = 0

Assim temos uma estimativa de massa de contaminante de cerca de 567 kg.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O histórico de ocorrência de fase livre na área de estudo motivou o início da remediação no local, e com seu exaurimento, foi executado o teste de bancada com amostra de solo coletada no ponto de maior ocorrência de fase livre. Contudo, a presença de concentrações não detectadas (ND) no solo (Tabelas 10 e 11), principalmente dos compostos BTEX, nos laudos da amostra presumidamente contaminada (PMN-BB), pode evidenciar algumas hipóteses mencionadas a seguir:

- Efetividade da remediação pretérita à coleta - Como a amostragem do solo foi feita após o processo de remediação de fase livre pelo sistema MPE (extração multifases), as concentrações indicadas como ND podem ter sido resultado da ação do sistema de remediação, que teria reduzido a presença dos compostos no meio;
- Coleta inadequada do solo – As coletas foram executadas conforme a NBR 16.434/2015. Entretanto, interferências na operação podem acontecer, ainda que não haja registros de quaisquer problemas.
- Volatilização dos compostos durante o transporte do campo até o laboratório – este transporte ocorreu de forma rápida, e as amostras foram armazenadas em recipiente apropriado.
- Validade da amostra – a análise foi realizada dentro do prazo de validade da amostra; e
- Desvio analítico durante a análise no laboratório – não há evidências de desvio analítico no laboratório. Contudo, seria indicado realizar contraprovas em outro laboratório poderia confirmar esta hipótese.

Os resultados analíticos do ensaio são apresentados na Tabela 10, refletem as análises após 10 dias da oxidação e os resultados da Tabela 11, correspondem as análises após 30 dias da oxidação.

A amostra AM-10 foi coletada dentro da principal pluma de contaminação por benzeno e representa a concentração de contaminantes em solo padrão para o estudo com massa de voláteis medidos em campo acima de 1.000 ppm volumétrico, quarteada e ensaiada apenas com água destilada para parâmetros de controle.

As amostras AM-11A, AM-12B, e AM-13C representam as alíquotas derivadas da amostra AM-10 que foram utilizadas nos testes com 0,5%, 1,0% e 2,0% de oxidante, respectivamente, para o ensaio proposto com tempo de tratamento de 10 dias.

As amostras AM-21A, AM-22B e AM-23C representam as alíquotas derivadas da amostra AM-10 que foram utilizadas com 0,5%, 1,0% e 2,0% de oxidante, respectivamente, e com tempo de tratamento de 30 dias.

Tabela 10 – Resultados analíticos após 10 dias de oxidação

Tabela 10 - Resultados Analíticos após 10 dias de oxidação						
Parâmetros	AM-10	AM11-A	AM12-B	AM13-C	CONAMA 2009	NOP INEA 05
	5,6m	0,5%	1%	2%		
BTEX (mg/kg)						
Benzeno	ND	ND	ND	ND	0,08	0,08
Etilbenzeno	ND	ND	ND	2,3853	40	0,6
Tolueno	ND	24,6366	16,1349	16,4253	30	14
Xilenos	ND	3,5448	2,446	2,4977	30	3,2
PAH (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos - mg/kg)						
Acenafteno	0,3155	0,3436	0,7188	0,8608	-	-
Acenaftileno	0,133	0,0925	0,1548	0,2384	-	-
Antraceno	0,0805	0,0786	0,0886	0,1043	-	4600
Benzo(a)antraceno	0,0336	0,0294	0,0546	0,0447	20	7
Benzo(a)pireno	0,0157	0,0179	0,0221	0,0173	1,5	0,8
Benzo(b)fluoranteno	0,0197	0,0289	0,026	0,023	-	7,2
Benzo (ghi) perileno	ND	ND	ND	ND	-	-
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	ND	ND	-	75
Criseno	0,119	0,1094	0,1141	0,1086	-	600
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND	ND	ND	0,6	0,8
Fenantreno	1,006	1,131	1,1623	1,6368	40	40
Fluoranteno	0,1305	0,147	0,1608	0,1615	-	-
Fluoreno	0,3273	0,3481	0,3658	0,4116	-	-
Indeno (1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	ND	25	8
Naftaleno	1,1132	1,6413	1,8926	2,2556	60	1,8
Pireno	0,184	0,1633	0,208	0,2152	-	100
TPH (mg/kg)						
TPH TOTAL	4825,13	4902,21	5634,66	5647,22	600	1000
Simbologia. (-): Não aplicável; (nd): Não detectado						
Valores em negrito estão acima do interv. CONAMA (2009) e NOP-INEA-05.						

ND* - Não detectado; CONAMA 420 – Resolução receptor residencial; NOP 05 INEA - Norma Operacional

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Tabela 11 – Resultados analíticos após 30 dias de oxidação

Parâmetros	AM-10	AM21-A	AM22-B	AM23-C	CONAMA 2009	NOP INEA 05
	5,6m	0,5%	1%	2%		
BTEX (mg/kg)						
Benzeno	ND	ND	ND	ND	0,08	0,08
Etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	40	0,6
Tolueno	ND	ND	ND	ND	30	14
Xilenos	ND	ND	ND	ND	30	3,2
PAH (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos - mg/kg)						
Acenafteno	0,3155	0,174	0,0057	0,0106	-	-
Acenaftileno	0,133	0,0035	0,002	0,0041	-	-
Antraceno	0,0805	0,0025	0,0025	0,002	-	4600
Benzo(a)antraceno	0,0336	0,0011	0,0013	0,0016	20	7
Benzo(a)pireno	0,0157	ND	ND	< 0,001	1,5	0,8
Benzo(b)fluoranteno	0,0197	ND	ND	< 0,001	-	7,2
Benzo (ghi) perileno	ND	ND	ND	ND	-	-
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	< 0,001	< 0,001	-	75
Criseno	0,119	0,0034	0,0034	0,0043	-	600
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND	ND	< 0,001	0,6	0,8
Fenantreno	1,006	0,0418	0,0329	0,0435	40	40
Fluoranteno	0,1305	0,005	0,0038	0,0055	-	-
Fluoreno	0,3273	0,0126	0,0087	0,0098	-	-
Indeno (1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	0,001	25	8
Naftaleno	1,1132	0,0548	0,0294	0,0312	60	1,8
Pireno	0,184	0,0061	0,0064	0,0086	-	100
TPH (mg/kg)						
TPH TOTAL	4825,13	218,36	176,27	221,39	600	1000
Simbologia. (-): Não aplicável; (nd): Não detectado						
Valores em negrito estão acima do interv. CONAMA (2009) e NOP-INEA-05.						

ND* - Não detectado; CONAMA 2009 – Resolução receptor residencial; NOP 05 INEA – Norma Operacional

Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Destaca-se que o melhor resultado obtido para o decaimento das concentrações dos parâmetros de interesse foi a injeção do persulfato a 1% no tempo de 30 (trinta) dias, chegando a uma remoção na faixa de 96,35%.

Ressalta-se que neste caso específico ocorreu pela associação de alguns fatores, dentre eles: o modelo conceitual hidrogeológico da área ser relativamente simples, em que o aquífero apresenta uma baixa heterogeneidade geológica relativa no local, além de condutividade hidráulica adequada; as concentrações iniciais do composto alvo são relativamente pequenas, com uma possibilidade mínima de ocorrência de fase residual; os recursos terem sido utilizados para a completa delimitação horizontal e vertical do meio impactado e a correta aplicação da metodologia *ISCO*, tanto na sequência de atividades como nos quantitativos.

Sobre a aplicação da metodologia *ISCO*, é fundamental a aplicação de ensaios técnicos de campo sob as orientações do ensaio de bancada, além da instalação de poços de injeção compatíveis com o raio de influência específico do local para avaliação da efetividade da

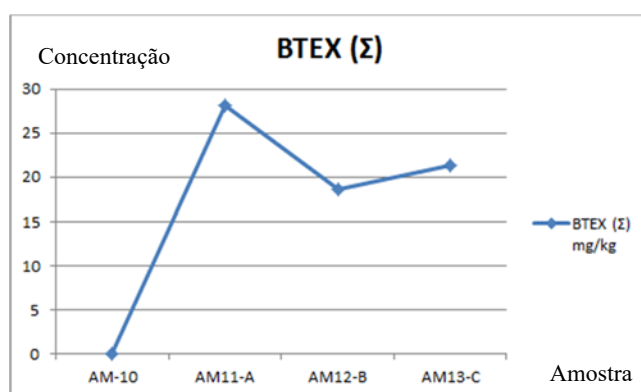
aplicação da técnica de remediação.

7.1 Eficiência das alíquotas de oxidação definidas

As amostras ensaiadas com 0,5%, 1,0% e 2,0% de oxidante, com 10 dias de tratamento, apresentaram aumento das concentrações gerais dos compostos tolueno, etilbenzeno e xilenos, dentre os BTEX, bem como um aumento geral das concentrações de PAHs e TPH a ordem de 1,18%, 16,17% e 16,02% respectivamente.

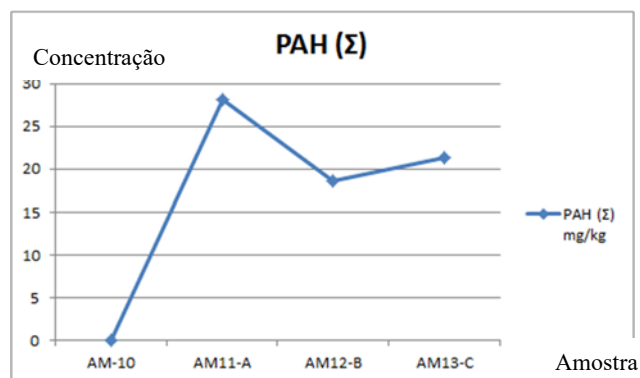
As amostras ensaiadas com 0,5%, 1,0% e 2,0% de oxidante, representativas do ensaio com 30 dias de tratamento, apresentaram redução dos níveis de contaminação com valores na ordem de 95,48%, 96,35% e 95,41%, respectivamente. As Figuras 16 a 18 apresentam as oscilações dos níveis de contaminação por grupo de compostos para as alíquotas escolhidas para as análises depois de 10 dias da oxidação. As Figuras 19 a 21 apresentam os resultados analíticos após 30 dias da oxidação.

Figura 16 – Remoção do somatório BTEX do ensaio de 10 dias de tratamento



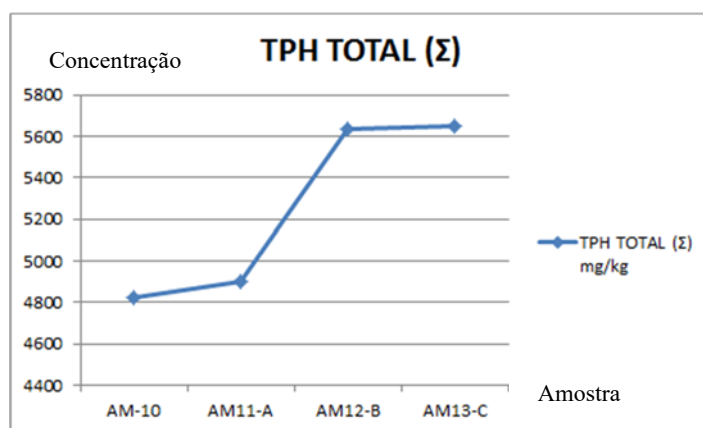
Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 17 – Remoção do composto PAH do ensaio de 10 dias de tratamento



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

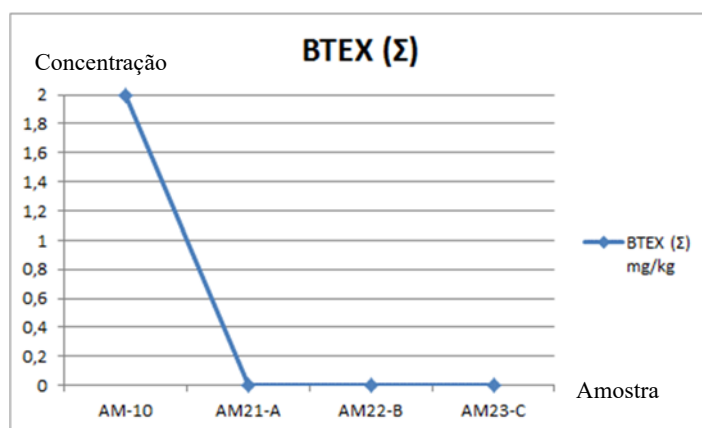
Figura 18 – Remoção do composto TPH do ensaio de 10 dias de tratamento



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

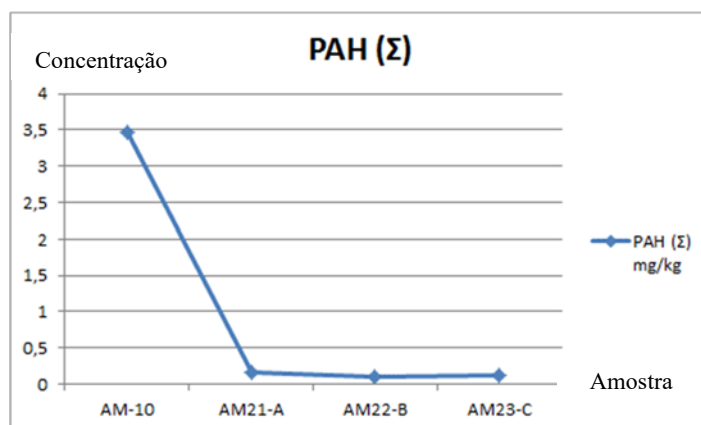
Interpreta-se que este aumento de concentrações no ensaio de 10 dias pode estar relacionado a um aumento da solubilidade dos compostos, provocado por efeitos de co-solvência do oxidante.

Figura 19 – Remoção do composto BTEX do ensaio de 30 dias de tratamento



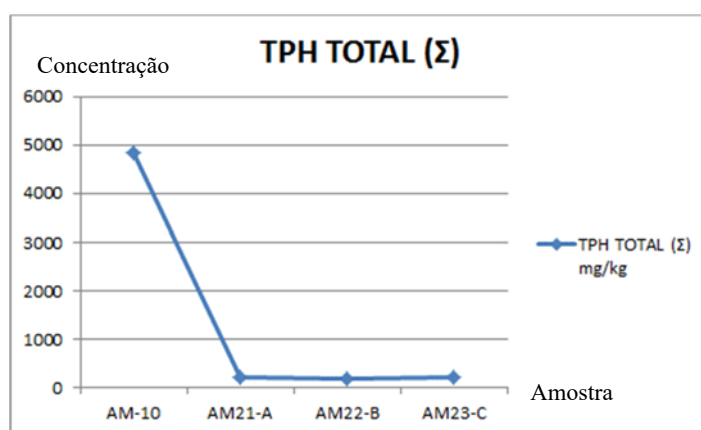
Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 20 – Remoção do composto PAH do ensaio de 30 dias de tratamento



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Figura 21 – Remoção do composto TPH do ensaio de 30 dias de tratamento



Fonte: Adaptado da consultoria ambiental

Os ensaios realizados demonstraram evidências da redução dos contaminantes da amostra em laboratório e condições de operação a serem avaliadas para replicabilidade no ensaio piloto, em campo. Assim, para a utilização do oxidante em aplicação de campo, de forma que este alcance o contaminante presente nas fases dissolvidas e adsorvidas, é importante que o aquífero possua algumas características, tais como:

- elevada condutividade hidráulica e velocidade da água subterrânea, permitindo que o oxidante alcance áreas maiores para contato com o contaminante;
- elevada homogeneidade relativa, pois a eficiência do oxidante em entrar em contato com o contaminante pode ser comprometida em aquíferos heterogêneos e pouco permeáveis (SEOL, ZHANG, SCHWARTZ, 2003), impossibilitando a distribuição uniforme do fluido;

- baixa concentração relativa de compostos inorgânicos oxidáveis, pois a presença de compostos oxidáveis de ferro ferroso e outros metais formam precipitados que poderiam reduzir significativamente a permeabilidade intrínseca da zona saturada e competir com o contaminante no processo de oxidação (USEPA, 2004); e
- reduzido índice de carbono orgânico oxidável, pois sua presença pode consumir parte importante do agente oxidante injetado e tornar a alternativa economicamente inviável (SUTHERSAN e PAYNE, 2005).

Torna-se importante a realização dos testes em uma área de dimensões limitadas, as quais representem as características do meio e da contaminação como um todo para avaliar se a oxidação química será eficaz na escala de campo. As técnicas e condições aplicadas no teste-piloto devem ser semelhantes ao que será empregado, posteriormente, em toda a área.

Solos argilosos como os observados na área de estudo apresentam maior força coesiva que solos arenosos (FETTER, 1994). Outro efeito a ser evitado é o de transbordamento por excesso de pressão e problemas de selamento da boca dos poços de injeção ou hastes de aplicação ocasionando o transbordamento do oxidante pela linha de injeção ou bordas dos poços. Recomenda-se o controle dos parâmetros de aplicação (pressão, temperatura, vazão, pH, Eh, ORP e variação do nível d'água) durante o processo de aplicação do oxidante para evitar esses efeitos.

A criação de um plano de emergência relacionado ao uso de substância oxidante em áreas de risco, bem como medidas de precaução e contingência, deve ser estabelecida antecipadamente, a fim de assegurar a segurança das atividades.

8. CONCLUSÕES

Os resultados dos testes de bancada mostraram que uma baixa concentração (0,5%, 1% e 2%) do oxidante pode ser suficiente para reduzir a contaminação existente. Os resultados analíticos de TPH observados ao longo do ensaio apresentaram eficiência maior de remoção de compostos pesados provenientes dos hidrocarbonetos de petróleo em face da aplicação de doses mais elevadas de oxidante.

Foi observado um aumento expressivo das concentrações dos contaminantes no ensaio de 10 dias para todas as diluições, provavelmente devido aos efeitos de co-solvência dos compostos derivados de hidrocarbonetos de petróleo após a aplicação do oxidante persulfato de sódio. Outros parâmetros podem influenciar a degradação dos contaminantes, tais como período de exposição do oxidante ao meio contaminado e presença de ativador aumentando o potencial redox da reação de oxidação. O acompanhamento do decréscimo das concentrações do oxidante após sua injeção é importante para não saturar o meio, e ainda evitar gastos adicionais com a compra do oxidante, onerando o projeto.

Em todas as faixas de concentração do oxidante utilizadas nos ensaios, iguais a 0,5%, 1% e 2% de persulfato de sódio, foram observados valores de remoção iguais a 95,48%, 96,35% e 95,41%, respectivamente. As concentrações finais dos compostos ficaram abaixo dos valores de referência da Resolução CONAMA 420/2009 para receptores residenciais.

A metodologia utilizada em laboratório permitiu a obtenção de resultados aceitáveis visando a aplicação da técnica em campo. Entretanto, é importante ressaltar que casos reais de remediação apresentam desafios relacionados, principalmente, à implementação da técnica e à manutenção das condições de reação desejadas para garantir a eficiência do processo.

Dessa forma, recomenda-se a implementação de testes piloto em campo, para confirmar os cálculos de degradação dos contaminantes. Ainda, no ensaio realizado não foi possível avaliar a precipitação de metais. É recomendado a análise de metais nos testes piloto. Além disso, será possível identificar eventuais interferentes no solo, tais como, presença de matéria orgânica, heterogeneidades, porosidade e fluxo subterrâneo preferencial que podem afetar o espalhamento do oxidante no subsolo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-1: Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 1: Projeto e Construção.** Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-2: Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 2: Desenvolvimento.** Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-1: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 1: Avaliação preliminar.** Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação confirmatória.** Rio de Janeiro: ABNT, 2023.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação detalhada.** Rio de Janeiro: ABNT, 2013a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15847: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento — Métodos de purga.** Rio de Janeiro: ABNT, 2010.15p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16209: Avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas.** Rio de Janeiro: ABNT, 2013b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16434: Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – Análise de Compostos Orgânicos Voláteis – COV – Procedimentos.** Rio de Janeiro: ABNT, 2015

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16210: Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas — Procedimento.** Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16784-1: Reabilitação de áreas contaminadas — Plano de intervenção Parte 1: Procedimento de elaboração.** Rio de Janeiro: ABNT, 2020a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16901: Gerenciamento de áreas contaminadas — Plano de desativação de empreendimentos com potencial de contaminação — Procedimento.** Rio de Janeiro: ABNT, 2020b.

BERTAGI, L. T.; BASILIO, A. O.; PERALTA-ZAMORA, P.. **Aplicações ambientais de persulfato: remediação de águas subterrâneas e solos contaminados.** Química Nova, v. 44, n. 9, p. 1159–1167, 2021.

BLOCK, P.A.; BROWN, R.A.; ROBINSON, D. **Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química In Situ Com Persulfato de Sódio. Conferência Internacional de Remediação de Compostos Clorados e Recalcitrantes,** 2004.
<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/22094/14466/79641>
Acesso em 21 out de 2023.

CETESB - DECISÃO DE DIRETORIA Nº 038/2017/C, DE 07 DE FEVEREIRO DE 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/>>.

CETESB - DECISÃO DE DIRETORIA N.º 125/2021/E, DE 09 DE DEZEMBRO DE 2021 – Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-EAtualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>>.

CETESB - DECISÃO DE DIRETORIA. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. 2ª edição. São Paulo: 2001. 389 p.

CETESB - Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo. 2024.<<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 18 jan 2024.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução N° 001, de 23 de janeiro de 1986**. Considera a necessidade de se estabelecerem as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente. IBAMA, 23 jan. 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, 30 dez. 2009

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução N° 463 de 29 de julho de 2014**. - “Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação.” Diário Oficial da União, 30 Jul. 2014

CLU-IN. **Characterization and Monitoring**, c2016. Introduction. Disponível em: <<https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/hrscintro.cfm>>. Acesso em: 21 out 2023.

CLU-IN (EPA). **Technologies**. Characterization and Monitoring. About Characterization and Monitoring Technologies. HRSC. HRSC Introduction. What is HRSC? Characterization and Monitoring. Disponível em: <<https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/hrscintro.cfm#introwhy>>. Acesso em 10 out 2023.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. 93 f. Tese de Doutorado (Doutor em ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campina, 2007.

DUARTE, Alexandre Marcelo Silva. **Avaliação da exposição ocupacional dos trabalhadores ao benzeno em um posto de combustível**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) – PECE, São Paulo, 2019. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/caf7c376-672b-4481-a7c0-3685a95e0ba2/Alexandre%20Marcelo%20Silva%20Duarte.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2023.

EMPRESA DE PESQUISA DE PETRÓLEO. 2023. **Perspectiva para o Mercado Brasileiro de Combustíveis a Curto Prazo**. 18p.

FAUST, C. R.; MONTROY, M. O. **How to Effectively Recover Free Product at Leaking Underground Storage Tank Sites: A guide for state regulators**. EPA/510/R/96/001, USEPA, 1996.

OLIVEIRA, Bertha de Arruda Mota Montabone de. Transporte e atenuação natural dos BTEX na água subterrânea: **revisão de literatura e apresentação de estudo de caso**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (MBA) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/9dd40888-face-42d9-ace3->

5a1bb9d6793/BERTHA%20DE%20ARRUDA%20MOTA%20MONTABONE%20DE%20O
LIVEIRA%20PQI20.pdf. Acesso em: 12 nov. 2023.

TEIXEIRA, T. M. A. ; MACHADO, S. L. . **Montagem e Teste de Aparato Laboratorial para Execução de Ensaios em Colunas de Solo Visando Avaliação da Técnica de Processos Oxidativos Avançados - POA**. In: VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Belo Horizonte-MG. 2011. v. 1. p. 1-11.

SEOL, Y.; ZHANG, H.; SCHWARTZ, F. W. **A review of in situ chemical oxidation and heterogeneity**. Environmental and Engineering Geoscience, v. 8, n. 1, p. 37-49, 2003.

SILVA, Thayse Tessaro da. **Técnicas de remediação utilizadas no tratamento da contaminação de solo e água subterrânea por vazamentos em postos de combustíveis**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (MBA) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/4f4c4890-ee04-4037-8735-8a4752448f04/THAYSE%20TESSARO%20DA%20SILVA%20PQI20.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2023.

SUTHERSAN, S. S.; PAYNE, F. C. **In situ remediation engineering**. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2005, 511 p.

SZARFISKI NETO, Adam. **Remediação de Solos contaminados por derivados de petróleo por oxidação com reagente tipo Fenton ou persulfato de sódio**. p153. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial. 2017. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/54883>>. Acesso em 22 out de 2023.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 3 th. New Jersey: Prentice-Hall, 1994, 691 p.

HART, S. T. et al. **Temporal conceptual model of contaminated complex sites applied for the management of a former supply well area in tropically weathered bedrock**. Sustainable Water Resources Management [S.l.], v. 7, n. 2, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40899-021-00488-x>>. Acesso em 25 out 2023.

IARC SCIENTIFIC PUBLICATION. 1988. **Environmental Carcinogens: Methods of Analysis and Exposure Measurement. Volume 10: Benzene and Alkylated Benzenes**. N. 85. Edited by Fishbein L, O'Neill IK.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). Technical/Regulatory Guidance. **Technical and Regulatory Guidance for the Triad Approach: A New Paradigm for Environmental Project Management**. December 2003. Disponível em: <<https://itrcweb.org/HigherLogic/System/DownloadDocumentFile.ashx?DocumentFileKey=8a60049b-349c-44fa-be1b-6efc082f587b&forceDialog=0>>. Acesso em 23 out 2023.

LI, C.; HE, L; YAO, X.; YAO, Z. 2022. **Recent advances in the Chemical oxidation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) in liquid phase**. Chemosphere 295 (2022) 133868.

LIU, A.; HONG, N.; ZHU, P.; GUAN, Y.; 2017. **Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment**. Science of the Total Environment 619–620 (2018) 938–945.

MARION, Fabiano. (2012). Águas subterrâneas, atividades potencialmente contaminantes e o aporte do geoprocessamento na definição de conflitos. *Geoambiente On-line*. 01. 10.5216/revgeoamb.v0i17.26026.

MENDEZ Rodriguez, C. P., de Oliveira, S. M. B., & OLLER DO NASCIMENTO, C. A. (2012). **A influência das características dos solos na remediação de locais contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de Fenton**. *Águas Subterrâneas*, 26(1). <https://doi.org/10.14295/ras.v26i1.21458>

NORMA OPERACIONAL. NOP-INEA-05. Licenciamento Ambiental e Encerramento de Postos Revendedores de Combustíveis Líquidos e Gás Natural. 2013, 48p.

NORMA OPERACIONAL. NOP-INEA-06. Norma Operacional para Avaliação Ambiental da Qualidade do Solo e Água Subterrânea em Posto de Serviços. 2015, 56p

PAYNE, F. C.; QUINNAN, J. A.; POTTER, S. T. **Remediation Hydraulics**. CRC Express, 2008. 408p

SILVA, A. B. L. **Investigação Geoambiental de uma Área Contaminada por Resíduos Industriais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.

SORIANO, A. U.; SCHNEIDER, M. R.; BAESSA, M. P. M.; BORTOLASSI, A. C. C.; GIACHINI, A. J. **Remediação de Áreas Contaminadas por Vazamento de Hidrocarbonetos de Petróleo e Biocombustíveis. Protocolo Técnico**. 1ª ed – Rio de Janeiro: Sinergia, 2023. 348p.

STANDARD METHODS COMMITTEE OF THE AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. American Water Works Association, and Water Environment Federation. 3500-b Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press.

STANDARD METHODS COMMITTEE OF THE AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. American Water Works Association, and Water Environment Federation. 4500 Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press.

TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L. **Panorama GAC [livro eletrônico]: mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas/organização**. 1. ed.; São Paulo. IPT, 2016. (Publicação IPT; 3024)

UMLAUF, Kalinka. **Análise crítica de ensaio de tratabilidade aplicando oxidação química para duas áreas contaminadas com organoclorados**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (MBA) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/02f07de5-8f67-462a-8529-42da66535d5e/KalinkaUmlauf%20PQI22.pdf>. Acesso em: 19 nov 2023

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Monitored natural attenuation, United States (EPA/510/R-04-002), 2004.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 9045D: Soil and Waste Ph. Scope and Application (EPA/9045), 2004

VOLZ, C. **Conceptual Site Models for Exposure Assessment**. Lecture 2, Part 1. Disponível em <http://www.chec.pitt.edu/Lecture%202_Part_1_Conceptual%20Site%20Models_volz.pdf>. Acesso em: 28 out 2023.

Wong, J. S.H. Eicks, R. E. and Probstein, R. F. (1997) **EDTA-enhanced eletroremediation of metal contaminant soil**. J. Hazard. Mater.