

Técnicas Associadas de Remediação de Contaminação da Água e do Solo por Hidrocarbonetos: Estudo de Caso em Posto de Combustível

Associated Techniques of Remediation of Water and Soil Contamination by Hydrocarbons: Case Study at Fuel Station

Técnicas Asociadas de Remediación de Contaminación de Agua y Hidrocarburos: Estudio de Caso en Posto de Combustible

José Eduardo Taddei Cardoso

Graduado, UNESP, Brasil.
joseeduardotc@gmail.com

Paulo Cesar Lodi

Professor Doutor, UNESP, Brasil
plodi@feb.unesp.br

Ana Maria Taddei Cardoso de Barros

Mestre, UNESP, Brasil
ana.cardoso@unilins.edu.br

**RESUMO**

Este trabalho apresenta uma avaliação de técnicas de remediação em processos de contaminação da água e do solo por hidrocarbonetos empregadas em posto de combustível na cidade de Itaporanga/SP, baseando-se em estudos investigativos prévios realizados pela CETESB, em análises do solo e da água, monitoramento, investigações e remediações realizados por empresas contratadas pela CETESB. As técnicas associadas foram de Bombeamento e Tratamento (Pump And Treat) (PT) em conjunto com o processo Air Sparging, e de forma concomitante, foram aplicados os processos de Oxidação Avançada (POA) e de Biorremediação. A aplicação das técnicas de remediação recuperou 2200 litros de óleo diesel, num período de 1199 dias com eficiência de 100%. Possíveis vazamentos de óleo diesel durante o processo podem ter comprometido a eficiência da remoção de benzeno.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocarbonetos. Remediação. Postos de Gasolina.

ABSTRACT

This work presents an evaluation of remediation techniques in water and soil contamination processes by hydrocarbons applied at a fuel station in the city of Itaporanga / SP regarding to previous research studies carried out by CETESB in soil and water analyzes, monitoring, investigations and remediation carried out by companies hired by CETESB. The associated techniques were Pump and Treat (PT) in conjunction with the Air Sparging process, and the processes of Advanced Oxidation (AOP) and Bioremediation were applied concurrently. The application of the remediation techniques recovered 2200 liters of diesel oil, in a period of 1199 days with 100% efficiency. Possible leaks of diesel oil during the process may have compromised the efficiency of benzene removal.

KEY WORDS: Hydrocarbons. Remediation. Fuel station.

RESUMEN

Este trabajo presenta una evaluación de técnicas de remediación en procesos de contaminación del agua y del suelo por hidrocarburos empleadas en puesto de combustible en la ciudad de Itaporanga / SP, basándose en estudios investigativos previos realizados por la CETESB, en análisis del suelo y del agua, Monitoreo, investigaciones y remediaciones realizadas por empresas contratadas por la CETESB. Las técnicas asociadas fueron de Bombeo y Tratamiento (PT) junto con el proceso Air Sparging, y de forma concomitante, se aplicaron los procesos de Oxidación Avanzada (POA) y de Biorremediación. La aplicación de las técnicas de remediación recuperó 2200 litros de aceite diesel, en un período de 1199 días con eficiencia del 100%. Las posibles fugas de aceite diesel durante el proceso pueden haber comprometido la eficiencia de la remoción de benceno.

PALABRAS CLAVE: Hidrocarburos. Remedio. Puestos de Gasolina.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e das atividades industriais nas últimas décadas trouxeram consigo impactos ambientais diversos, sendo a contaminação das águas superficiais e subterrâneas o de mais destaque.

A alteração da qualidade das águas interfere diretamente na disponibilidade das mesmas para fins nobres, como abastecimento doméstico, irrigação, entre outros. Segundo Sperling (2005), a qualidade da água está diretamente relacionada as condições naturais de seu entorno e ao uso e ocupação do solo do meio que se encontram. Nesse sentido, as atividades de refinarias de petróleo e seus derivados representam uma grande fonte de contaminação, tanto da água como do solo.

O principal problema de contaminação por gasolina, por exemplo, está relacionado com hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno e xileno que representam cerca de 10 a 59% da composição da gasolina. Estes compostos são tóxicos e possuem maior mobilidade em água e sua solubilidade é de 3 a 5 vezes maior que de outros compostos.

No tocante às águas subterrâneas, os cuidados para evitar este tipo de contaminação devem ser maiores, devido a problemática nos processos de identificação e remediação. As principais causas de vazamentos são por falha humana durante a descarga de combustível e defeito na estrutura do tanque.

Uma ferramenta muito utilizada no intuito de identificar problemas de contaminação por combustíveis é a realização de monitoramentos e investigações nos locais desejados. Uma vez constatado o problema, é necessário que se tomem as medidas legais e ambientais no sentido de atenuar os riscos, aplicando-se técnicas de remediação na área ou local afetado. Existem diversos processos de remediação utilizados para eliminar contaminantes específicos no solo e águas subterrâneas. Nesse sentido este artigo apresenta avaliações da eficiência de processos de remediação associados utilizados em posto de combustível em município do interior paulista.

1.1 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP), também conhecidos como HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) são compostos químicos que constituem vários tipos de combustíveis e são responsáveis por boa parte da poluição atmosférica que afeta o meio ambiente. Existem várias formas de HAP que diferem em sua estrutura química específica, mas todos contêm seis anéis de carbono, chamados de anéis aromáticos. Os anéis aromáticos são prejudiciais porque são difíceis de neutralizar e destruir levando-se a um acúmulo de HPAs tóxicos no ambiente e nos tecidos do corpo humano. A incorporação dos hidrocarbonetos pelos animais e as plantas representa um impacto na cadeia alimentar pois se concentram nos organismos e são transferidos para outros níveis tróficos sem alteração de sua estrutura.

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo correspondem a uma complexa mistura de componentes, com quatro frações principais: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. A fração aromática é diferenciada em hidrocarbonetos monoaromáticos, como benzeno, tolueno e xileno (BTEX) e hidrocarbonetos poliaromáticos.

1.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE BTEX

A aplicabilidade de um método de remediação depende de vários fatores, tais como, o tipo de contaminante, da área contaminada e dos recursos técnicos disponíveis, podendo-se optar pela técnica de remediação *in situ*, ou seja, quando aplica-se o tratamento no local da contaminação ou *ex situ*, quando remove-se o material contaminado para ser tratado em outro local, porém a técnica *ex situ* geralmente apresenta maior custo em relação ao *in situ* (SILVA, 2007).

Esse processo consiste de aplicação de vácuo em poços de extração localizados na região de ocorrência da pluma de contaminação para indução de um fluxo multi-fásico em subsuperfície. A extração da parte líquida causa rebaixamento do nível de água local e conseqüentemente aumenta a camada não saturada. O vácuo aplicado induz a migração de vapores através dos poços de extração que, por sua vez, através da disponibilização de oxigênio na zona não saturada acelera a degradação biológica da fase residual dos compostos presentes no solo (SILVA, 2009). Outra técnica de remediação utilizada é a *Air Stripping* (AS) que consiste em uma tecnologia de remoção do contaminante orgânico por aeração onde a água bombeada contaminada mistura-se a uma corrente de ar descontaminado; o ar faz com que os compostos químicos dissolvidos na água passem para o estado de vapor; esse gás é então coletado e posteriormente tratado (TIBURTIUS *et al.*, 2004). O processo *Air Stripping* é o processo mais utilizado na remediação de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos e usualmente está associado ao processo de “*Pump and Treat*” (PT).

De acordo com Abdanur (2005), o tempo da remediação pode variar de acordo com os fatores de complexidade, apresentando uma duração média de 10 anos em situações de tratamento de grandes volumes de contaminantes do solo e da água subterrânea.

2. OBJETIVO

Avaliar a eficiência da associação de técnicas de remediação aplicadas para conter a contaminação em água subterrânea em postos de combustíveis da cidade de Itaporanga-SP.

3. METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

O posto localiza-se na região sudoeste do Estado de São Paulo, no município de Itaporanga, cerca de 350 km de São Paulo.

As características geológicas e hidrogeológicas do município estão inseridas no domínio da Província da Depressão Periférica Paulista, as quais se caracterizam pela predominância de rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Os solos da região são compostos, principalmente, por Argissolos Vermelho Amarelos, Latossolos Vermelhos e Vermelho Amarelos.

3.2 HISTÓRICO DA ÁREA

Em fevereiro de 2009, foi realizado um processo investigatório de passivo ambiental através da análise de amostras de solo e água. Diversos pontos foram analisados e mapeados ao longo do estudo. Nesta data inicial, não foram detectados concentrações de BTEX e PAH acima dos valores de intervenção da (CETESB,2005). Porém, em março de 2010, em virtude de um vazamento em um tanque de combustível, após a realização de um estudo investigatório detalhado, foram identificadas concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores de intervenção da (CETESB,2005), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Resumo das fases detectadas na Investigação Detalhada

Local	Fase	Parâmetro
PT11 e PT16	Fase dissolvida	Benzeno, Xilenos Totais, Naftaleno, Fenantreno
PT16	Fase Retida	Benzeno
PT11, PT10, PT11, PT12, PT16	Fase Livre	-----

Fonte: VERHNJAK,2015.

Com o objetivo inicial de remoção da fase livre, em março de 2010, após a delimitação das plumas de contaminação (PT13, PT14, PT15, PT17, PT19 e PT20), iniciou-se o processo de remediação através da aplicação do sistema *Pump and Treat* (PT), ao mesmo tempo, ocorreu o tratamento da potencial fase dissolvida remanescente.

Em junho de 2010, foram detectadas a presença de fase livre nos poços (PT1: 2,358 m, PT4: 0,499 m, PT10: 0,016 m, PT11: 0,350 m, PT12: 3,520 m, PT16: 0,018 m).

Após monitoramento dos poços, em 06/10/10, apenas nos poços (PT4: 0,010 m e PT16: 0,012 m) apresentaram a presença de hidrocarbonetos na fase livre.

Em 09/06/2011, foi aplicado peróxido de hidrogênio nos poços de monitoramento (PT3, PT10, PT11, PT13, PT14, PT15 e PT16).

No dia 08/11/2011, ocorreu o início da aplicação da solução nutritiva de bioestimulante nos poços de monitoramento PT10 e PT16, na quantidade de 1 Kg cada e no poço PT11 a quantidade de 0,5 Kg.

Com a leitura dos relatórios de investigação, análise de risco, e levantamento bibliográfico realizado em estudos anteriores, foram selecionadas dois sistemas de remediação aplicados no posto de revenda de combustíveis.

O sistema de remediação empregado foi o Bombeamento e Tratamento (*Pump And Treat*) (PT) em conjunto com o processo *Air Sparging*, e de forma concomitante, foram aplicados os processos de Oxidação Avançada (POA) e de Biorremediação.

Para a discussão dos resultados foram utilizados os valores de coletas de água subterrânea nos poços de monitoramento para as análises dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol durante o processo de remediação.

Os resultados obtidos na remediação, através de amostras retiradas dos poços de monitoramento para a descontaminação da água subterrânea e do solo, foram discutidos a partir da análise da eficiência das técnicas de remediação empregadas, foram compilados os dados obtidos em monitoramento e aplicada a equação 1 de acordo com SHARMA *et al.* (2004):

$$E (\%) = 1 - (C_f / C_0) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- E: é a eficiência da remediação;
- C_f : concentração final do contaminante;
- C_0 : concentração inicial de contaminante

4. RESULTADOS

A partir da investigação Detalhada realizada em Abril de 2010 foram identificadas as seguintes fases:

a) Fase livre:

Nos poços PT1, PT10, PT11, PT12 e PT16 foram identificadas a fase livre; e os valores encontram-se na Tabela 2.

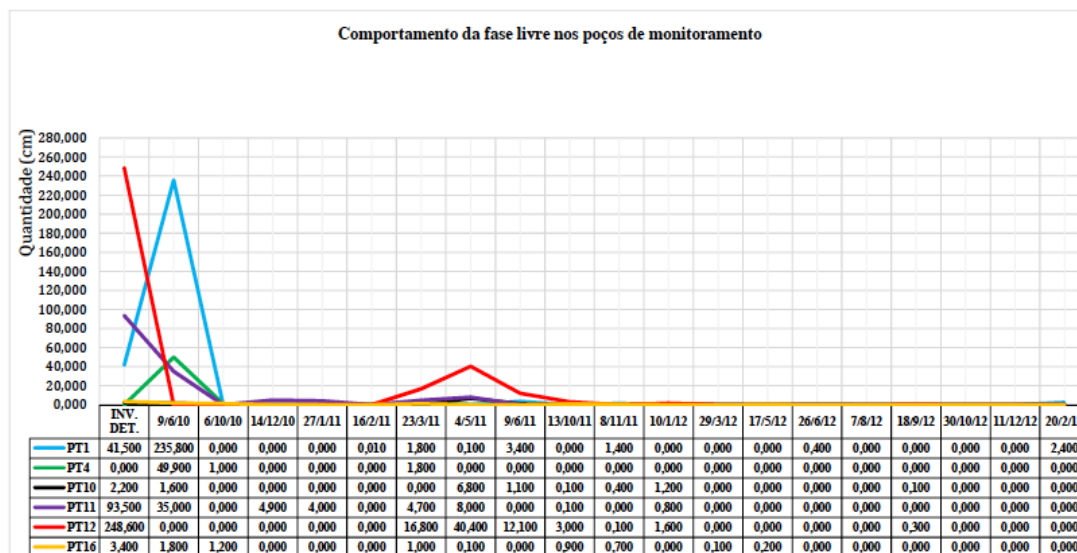
Tabela 1 - Quantidade de fase livre identificada nos poços de monitoramento

Data	Quantidade de fase livre (cm)				
	PT1	PT10	PT11	PT12	PT16
Investigação Detalhada	41,5	2,2	93,5	248,6	3,4

Fonte: CBC Ambiental, 2013

Após a aplicação das técnicas, foram computados os resultados das análises dos poços de monitoramento e a quantidade de contaminante na fase livre no período de remediação, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Comportamento da fase livre nos poços analisados.



Fonte: VERHNJAK,2015.

No dia 06/10/10, os poços de monitoramento PT1, PT4, PT10, PT11, PT12 e PT16 tiveram suas concentrações reduzidas na fase livre, sendo que nos poços PT1, PT11, PT12 e PT 16, ocorreu uma remoção total.

O ligeiro aumento notado no PT1, em 20/02/2016, deve-se ao deslocamento das plumas contaminadas provocado pelo bombeamento em poços vizinhos.

O comportamento das plumas no PT10 foi distinto uma vez que no período de outubro de 2010 a março de 2011 mantiveram-se ausentes nas análises, reaparecendo posteriormente devido a possíveis vazamento em bomba de combustível.

b) Fase dissolvida:

As análises de BTEX e PAH foram realizadas nos poços PT11, PT13, PT14, PT16, PT17, PT18, PT19 e PT20. Os resultados estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise dos Parâmetros BTEX e PAH – Água (04/2010)

Parâmetros	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Amostras		V.I CETESB Água	
		PT11	PT16		
BTEX	Benzeno	0,703	101,932	133,287	5,00
	Tolueno	1,00	< L.Q	< L.Q	700,00
	Etilbenzeno	1,00	< L.Q	< L.Q	300,00
	Xilenos Totais	2,750	751,240	1338,734	500,00
	BTEX total		853,172	1472,021	
PAH	Naftaleno	0,155	3763,969	2301,330	140,00
	Fenantreno	0,238	1277,552	654,420	140,00
	Benzo (a) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,70
	Indeno (1,2,3) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,17
	Dibenzo(a,h) Antraceno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,18
	PAH's Total		5041,521	2955,750	

L.Q - Limite de Quantificação Laboratorial

V.I - Valores de Intervenção de CETESB (2005) para águas subterrâneas

Fonte: VERHNJAK, 2015

De acordo com a Tabela 3, verifica-se que ocorreram altas concentrações de Benzeno e Xileno nos poços PT11 e PT16, com valores acima dos limites determinados pela CETESB. Quanto ao PAH em água, as concentrações de Naftaleno e Fenantreno encontradas foram superiores aos valores de intervenção. A eficiência dos processos de remediação nas análises de BTEX e PAH das amostras retiradas no dia 05/06/2013 estão descritos na Tabela 4.

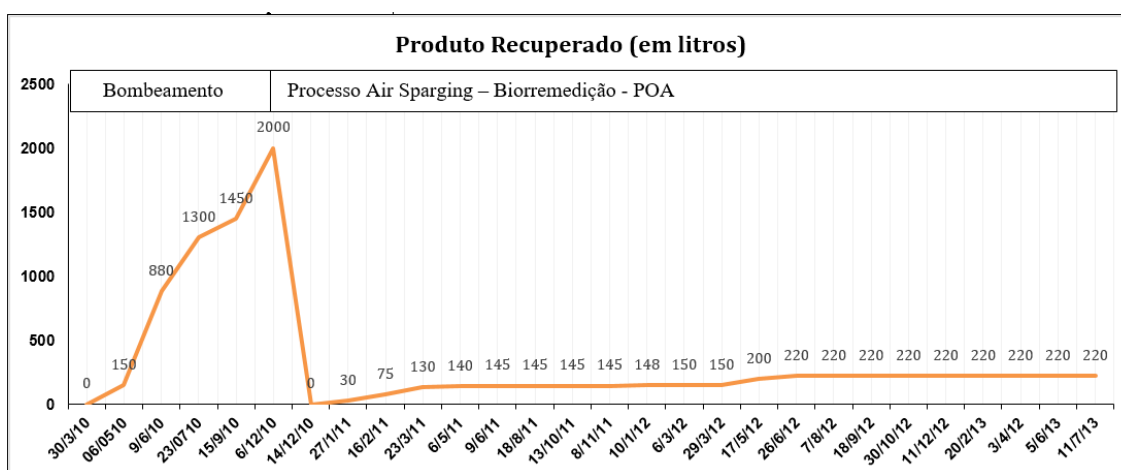
Tabela 4 - Resumo da Eficiência (E)

Parâmetros (05/06/2013)		PT11 (%)	PT16 (%)
BTEX	Benzeno	5,52	96,77
	Tolueno	99,76	99,07
	Xilenos Totais	99,11	99,05
	Etilbenzeno	96,00	66,15
PAH	Naftaleno	99,60	99,31
	Fenantreno	99,01	98,25

Fonte: VERHNJAK,2015.

Pode se observar que os processos de remediação apresentaram eficiência superior a 95%, com exceção do Benzeno no PT-11 (5,52%) e do Etilbenzeno no PT-16 (66,15%). Esta variação se deu muito provavelmente pela ocorrência de novos vazamentos de óleo diesel. Portanto, a associação das técnicas de remediação apresentou ótima eficiência. A Figura 2 e Tabela 5 seguintes apresentam os resultados obtidos para o produto recuperado.

Figura 2: Produto recuperado



Fonte: VERHNJAK, 2015.

De acordo com o dados obtidos em relação a técnica de remediação aplicada, pode se observar na Tabela 5, que no período de 30/03/2010 a 14/12/2010 recuperaram-se 2000 litros, representando uma remoção de 90,90% do óleo diesel em 259 dias durante a operação do sistema PT. Já no período de 11/07/2013 foram recuperados 220 litros, em 940 dias de operação

do sistema de biorremediação e POA. Na somatória dos processos 2.220 litros de diesel foram restaurados.

Tabela 5 - Recuperação de óleo diesel.

Período	Dias	Remoção	%
30/03/2010 a 14/12/2010	259	2000	90,90
14/12/2010 a 11/07/2013	940	220	9,09
Total	1199	2220	100%

Fonte: VERHNJAK, 2015.

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Houve a remoção de 100% da quantidade de fase livre detectada inicialmente, assegurando a eficiência da associação de técnicas de remediação no tratamento de BTEX;
- Possíveis vazamentos de óleo diesel durante o processo podem ter comprometido a eficiência da remoção de benzeno;
- A aplicação das técnicas de remediação recuperaram 2200 litros de óleo diesel, num período de 1199 dias com eficiência de 100% e,
- A utilização de técnicas de remediação associadas demonstrou-se uma boa alternativa para mitigar o impacto ambiental relativo a estes casos avaliados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDANUR, A. **Remediação de Solo e Águas Subterrânea Contaminadas por Hidrocarbonetos**. Dissertação (Mestrado). 2005. Duque de Caxias. 2005.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Anuário Estatístico de Petróleo e do Gás Natural 2005b**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: dez. 2016.

CBC AMBIENTAL. **Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia nº 07**. Itaporanga -SP. 50 p. 2013.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2005. **Gerenciamento de riscos: planos de contingência para vazamentos de óleo no mar**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/>. Acesso em: mai. 2016.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 274/00**, 2000. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27400.html. Acesso em set 2016.

SHARMA, H.D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, 968 p.



SILVA, P.T. S. **Estudos dos processos oxidativos avançados para tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 2007. 199f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2007.

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

VERHNJAK, Maria Sílvia de Souza. **Avaliação do processo de contaminação e remediação de água subterrânea por hidrocarbonetos /** Maria Sílvia de Souza Verhnjak, 2015. 153 f.

VON SPELING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** #. Ed. Bolo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2005.

TIBURTIUS E.R. L., ZAMORA P. P.; LEAL E. S. **Contaminação de Águas por BTXS e Processos Utilizados na Remediação de Sítios.** 2004. nº 3. Vol.27. - pp. 441-446. Química Nova. 2004