

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS  
POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO EM  
POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS NO ESTADO DO  
RIO GRANDE DO SUL**

**TIANA PINHO CORREA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Porto Alegre, RS

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS  
POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO EM  
POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS NO ESTADO DO  
RIO GRANDE DO SUL**

**TIANA PINHO CORREA**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

**Orientadora:**

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre, RS

2017

Correa, Tiana Pinho

Avaliação do gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo em postos revendedores de combustíveis no Estado do Rio Grande do Sul / Tiana Pinho Correa. -- 2017.  
140 f.

Orientador: Isabel Cristina Tessaro.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-  
RS, 2017.

1. Gerenciamento de áreas contaminadas. 2. Posto revendedor de combustíveis. 3. Hidrocarbonetos de petróleo. 4. Remediação. I. Tessaro, Isabel Cristina, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado *Avaliação do gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo em postos revendedores de combustíveis no Estado do Rio Grande do Sul*, elaborada por Tiana Pinho Correa, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Profa. Dra. Liane Bianchin

---

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

---

Profa. Dra. Roberta de Souza Pohren



## **AGRADECIMENTOS**

À minha família pelo apoio e compreensão nas inúmeras vezes que abdiquei do convívio para me dedicar ao alcance deste objetivo;

À Prof<sup>a</sup> Dra Isabel Cristina Tessaro, por aceitar o desafio de assumir a orientação deste estudo, em área de atuação diversa da sua, pela disponibilidade de atendimento, independente de horário, sempre com uma palavra de estímulo, pelo comprometimento e dedicação em todos os momentos;

À Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – FEPAM, por autorizar o uso e disponibilizar as informações necessárias para a realização deste estudo, assim como pelo incentivo oferecido o que viabilizou a participação no Programa de Pós-Graduação;

Aos colegas e amigos Engenheiros Químicos André Luiz da Silva Milanez, Sérgio Rohde e Vilson Trava Dutra Filho, e Biólogo MSc. Diego Hoffmeister, por todos os ensinamentos e o valioso compartilhamento de experiências.

A todos vocês, meu reconhecimento e minha gratidão.



## RESUMO

Postos revendedores de combustíveis configuram-se como empreendimentos efetiva ou potencialmente poluidores e capazes de gerar impactos ambientais. Este estudo objetivou avaliar os procedimentos empregados no gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos em postos revendedores e a efetividade das práticas adotadas. A análise baseou-se nos documentos apensados aos Processos de Licenciamento Ambiental de três empreendimentos deste ramo de atividade. Os empreendimentos foram selecionados do Banco de Dados da FEPAM. Os três casos haviam concluído o processo de remediação e se encontravam na etapa de monitoramento para reabilitação. Verificou-se, em todos os casos analisados, que durante a investigação ambiental não foi realizada a delimitação horizontal e vertical das plumas de contaminação, com o estabelecimento do gradiente de concentração das substâncias químicas de interesse, tampouco foram realizadas análises do solo para verificar a demanda de oxidante pela matéria orgânica naturalmente presente. Nos Casos de Estudo 1 e 2, a contaminação ficou restrita à área do empreendimento e o sistema de remediação empregado foi operacionalizado até atingir os valores das referências normativas. No Caso de Estudo 3, ao contrário, a contaminação se estendeu para além dos limites do empreendimento, inclusive com a presença de produto em fase livre. Neste Caso, foi realizada a Análise de Risco à Saúde Humana, para verificar se as concentrações das substâncias químicas de interesse apresentavam riscos à saúde humana. Nos três casos estudados foi empregado o sistema de remediação ativa por oxidação química *in situ* com o reagente Fenton como oxidante. Salvo algumas oportunidades de melhoria identificadas, os sistemas de remediação empregados atingiram as metas de reabilitação pretendidas, mas deve-se ressaltar que em todos os casos as ações visando à identificação e eliminação do passivo ambiental não foram imediatas, estendendo-se ao longo do tempo, o que faz a ação do órgão ambiental assumir relevância no estabelecimento de prazos e metas.

**Palavras-chave:** gerenciamento de áreas contaminadas, posto revendedor de combustíveis, hidrocarbonetos de petróleo, remediação.



## ABSTRACT

Fuel stations are configured as enterprises effectively or potentially polluters and able to generate environmental impacts. This study aimed to evaluate the procedures employed in the management of areas contaminated with hydrocarbons in fuel stations and the effectiveness of the practices adopted. The analysis was based on documents attached to the Environmental Licensing Processes of three enterprises of this field of activity. The enterprises were selected from the database of FEPAM. The three cases had completed the remediation process and were in the monitoring stage for rehabilitation. In all the analyzed cases, it was found that during the environmental investigation the horizontal and vertical contamination plumes was not carried out, with the establishment of the concentration gradient of the chemicals of interest, and also the soil analysis to verify the oxidant demand for the organic matter naturally present was not performance. In Study Cases 1 and 2, contamination was restricted to the area of the enterprise and the remediation system operated to the normative reference values. In Case Study 3, on the other hand, a contamination extended beyond the limits of the enterprise, including the presence of product in free phase. In this case, a Human Health Risk Assessment was performed to verify if concentrations of the chemicals of interest presented risk to human health. In the three cases studied, it was employed the active remediation system for in situ chemical oxidation with Fenton reagent as oxidant. Except for some identified improvement opportunities, the remediation systems employed reached the intended rehabilitation goals, but it should be noted that the actions aiming at identifying and eliminating the environmental liabilities were not immediate, extending over time. This makes the action of the environmental agency to assume relevant importance in establishing deadlines and goals.

**Keywords:** contaminated sites management, fuel station, petroleum hydrocarbons, remediation



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS	3
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	4
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1	COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO	9
2.1.1	<b>Hidrocarbonetos presentes nos combustíveis derivados de petróleo</b>	<b>11</b>
2.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CONTAMINANTES	13
2.2.1	<b>Solubilidade em água</b>	<b>13</b>
2.2.2	<b>Viscosidade</b>	<b>14</b>
2.2.3	<b>Pressão de vapor e constante da Lei de Henry</b>	<b>15</b>
2.2.4	<b>Coeficiente de partição</b>	<b>15</b>
2.2.5	<b>Massa Específica</b>	<b>15</b>
2.3	COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NO MEIO AMBIENTE	17
2.4	COMPONENTES E SISTEMAS DE PROTEÇÃO CONTRA CONTAMINAÇÃO EM POSTOS REVENDEDORES	22
2.5	GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS	24
2.5.1	<b>Etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas</b>	<b>28</b>
2.5.1.1	Identificação das áreas suspeitas de contaminação	29
2.5.1.2	Diagnóstico	30
2.5.1.3	Intervenção	31
2.5.2	<b>Remediação de áreas contaminadas</b>	<b>33</b>
2.5.2.1	Tratamento Químico	34
2.5.2.2	Remoção e redistribuição de solos	34
2.5.2.3	Biorremediação	35
2.5.2.4	Bombeamento e Tratamento (P&T, do inglês <i>Pump and Treat</i> )	35

2.5.2.5	Extração Multifásica (MPE, do inglês <i>Multi Phase Extraction</i> ) ....	36
2.5.2.6	Extração de vapores do solo.....	37
2.6	ISCO - OXIDAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> .....	38
2.6.1	<b>Processos Oxidativos Avançados - POAS</b> .....	<b>39</b>
2.6.2	<b>Principais oxidantes utilizados na oxidação química <i>in situ</i></b> .....	<b>40</b>
2.6.2.1	Peróxido de Hidrogênio / Reagente Fenton .....	41
2.6.2.2	Persulfato .....	43
2.6.2.3	Permanganato.....	43
2.6.2.4	Ozônio.....	44
2.6.3	<b>Aplicação do agente oxidante <i>in situ</i></b> .....	<b>44</b>
2.6.4	<b>Desafios no emprego da ISCO</b> .....	<b>45</b>
2.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	46
3	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>53</b>
4.1	CASO DE ESTUDO 1 – DOM PEDRITO .....	53
4.1.1	<b>Provável origem da contaminação</b> .....	<b>53</b>
4.1.2	<b>Procedimento emergencial de remoção do contaminante</b> .....	<b>54</b>
4.1.3	<b>Investigação ambiental</b> .....	<b>56</b>
4.1.4	<b>Remediação por oxidação química <i>in situ</i></b> .....	<b>59</b>
4.1.5	<b>Discussão sobre o processo de Gerenciamento da Área Contaminada</b> .....	<b>61</b>
4.1.6	<b>Conclusão do Caso de Estudo 1</b> .....	<b>64</b>
4.2	CASO DE ESTUDO 2 – OSÓRIO .....	67
4.2.1	<b>Histórico do empreendimento</b> .....	<b>67</b>
4.2.2	<b>Investigação Ambiental</b> .....	<b>69</b>
4.2.3	<b>Sistema de Remediação</b> .....	<b>72</b>

4.2.4	<b>Discussão sobre o processo de Gerenciamento da Área Contaminada</b> .....	77
4.2.5	<b>Conclusão do Caso de Estudo 2</b> .....	81
4.3	<b>CASO DE ESTUDO 3 – GENERAL CÂMARA</b> .....	83
4.3.1	<b>Histórico do empreendimento</b> .....	83
4.3.2	<b>Investigação Ambiental</b> .....	85
4.3.3	<b>Diagnóstico Ambiental com Avaliação de Risco à Saúde Humana</b> .....	86
4.3.3.1	Resultados Analíticos .....	86
4.3.3.2	Cenários reais e hipotéticos .....	90
4.3.3.3	Cálculo dos riscos e dos níveis-alvo .....	91
4.3.4	<b>Monitoramento Ambiental</b> .....	94
4.3.5	<b>Sistema de Remediação</b> .....	95
4.3.6	<b>Discussão sobre o processo de Gerenciamento da Área Contaminada</b> .....	99
4.3.7	<b>Conclusão do Caso de Estudo 3</b> .....	103
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	105
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	105
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	110
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	111



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Agentes da cadeia de suprimento de combustíveis .....	5
Figura 2 - Participação no mercado nacional, por segmento, em 2015 .....	6
Figura 3 - Caracterização esquemática das zonas do subsolo .....	17
Figura 4 - Esquema da migração dos NAPLs através do subsolo .....	19
Figura 5 - Etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas .....	28
Figura 6 - Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas ....	32
Figura 7 - Esquema de um sistema MPE na modalidade TPE.....	37
Figura 8 - Esquema de um sistema MPE na modalidade DPE .....	37
Figura 9 - Representação da injeção de produtos químicos por poços de injeção .....	45
Figura 10 - Tanque tombado e acúmulo do produto na cava .....	54
Figura 11 - Fotografias da cava com o efluente contaminado e medição da espessura da fase livre de produto sobrenadante.....	55
Figura 12 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 1. tanques removidos (TQ 01 a TQ 07), tanques novos (TQ 08 e TQ 09), poços de monitoramento (PM 01 a PM 04) e ponto de injeção (PI 01) .....	58
Figura 13 - Nível do lençol freático, em m, no PM 04 e no PI 01, para o período de janeiro a dezembro de 2012.....	60
Figura 14 - Linha do Tempo das ações desenvolvidas no Caso de Estudo 1 .....	61
Figura 15 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 2, tanques instalados em 2002 (TQ 01 e TQ 02), tanques instalados em 2009 (TQ 03 a TQ 05), tanque de OLUC, poços de monitoramento (PM 01 a PM 07) e pontos de sondagem (S 01 a S 07).....	68
Figura 16 - Localização dos pontos de recuperação PR01 a PR08 para bombeamento da fase livre .....	72
Figura 17 - Localização dos pontos de sondagem S01 a S06 realizados em novembro de 2013 .....	76
Figura 18 - Linha do tempo das ações desenvolvidas no Caso de Estudo 2 .....	77
Figura 19 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 3, em 2009 .....	84
Figura 20 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 3, em 2011 .....	87

Figura 21 - Pluma de contaminação por benzeno ( $> 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e de TPH GRO ( $> 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em fase dissolvida, em setembro/2011.....	89
Figura 22 - Pluma de contaminação de TPH DRO ( $> 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em fase dissolvida, em setembro/2011.....	89
Figura 23 - Pluma de contaminação por benzo(a)antraceno, em fase dissolvida, em setembro/2011 .....	90
Figura 24 - Localização dos poços de injeção <i>Direct Push</i> PD .....	97
Figura 25 - Linha do tempo das ações desenvolvidas no Caso de Estudo 3 .....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de bases de distribuição, postos revendedores e TRR, em 2016 .....	6
Tabela 2 - Vendas de combustíveis no mercado nacional e no RS pelos postos revendedores, em 2015 .....	7
Tabela 3 - Propriedades de alguns hidrocarbonetos e do etanol .....	16
Tabela 4 - Potencial de redução de algumas espécies. ....	38
Tabela 5 - Concentração de hidrocarbonetos em amostras de solo coletadas em novembro/2009, cava 01 (amostras 01 a 03), cavas 02 a 04 (amostras 04 a 06, respectivamente).....	56
Tabela 6 - Concentração de hidrocarbonetos em amostras de água subterrânea coletadas em novembro/2009, cava 01 (amostras 01 e 02), cavas 02 a 04 (amostras 03 a 05, respectivamente) .....	56
Tabela 7 - Resultado de TPH fracionado, em amostras de água subterrânea coletadas no PM 04.....	58
Tabela 8 - Resultados analíticos para o meio águas subterrâneas no PM 04 .....	60
Tabela 9 - Concentração de VOC's e hidrocarbonetos, em amostras de solo coletadas a 6 m de profundidade, nos pontos de sondagem S01 a S07, em dezembro/2010 .....	70
Tabela 10 – Teor de VOC nos poços de monitoramento PM 01 a PM 07, em dezembro/2010 .....	70
Tabela 11 - Concentração de hidrocarbonetos, em amostras de água subterrânea coletadas nos pontos de sondagem S01 a S07, em dezembro/2010 .....	71
Tabela 12 - Espessura de fase livre nos pontos do sistema de bombeamento (PM04 e PR04 a PR07) durante o período de remediação .....	73
Tabela 13 - Acompanhamento da recuperação de produto livre durante a operação do sistema MPE .....	73
Tabela 14 - Volume de reagente aplicado nos poços de remediação (PR01 a PR06) e de monitoramento (PM01 e PM04) .....	74
Tabela 15 - Profundidade do lençol freático nos poços de remediação (PR01 a PR06) e de monitoramento (PM01 a PM06), durante o sistema de remediação ISCO .....	75
Tabela 16 - Resultados das medições de VOC nos poços de remediação (PR01 a PR06) e de monitoramento (PM01 a PM06), em junho e novembro de 2013 .....	75

Tabela 17 - Concentração dos hidrocarbonetos monitorados em amostras de água subterrânea coletadas em setembro/2011 .....	88
Tabela 18 - Concentração dos hidrocarbonetos em amostras de água subterrânea, em setembro/2011 e abril/2012.....	94
Tabela 19 - Volume de solução de Peróxido de Hidrogênio aplicado, concentração 25% v/v (exceto (*)) com concentração 15% v/v), em 2013 .....	96
Tabela 20 - Comparativo dos resultados analíticos de amostras de água subterrânea coletadas em janeiro e agosto de 2013.....	98

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição média de alguns combustíveis derivados de petróleo.....	9
Quadro 2 - Classificação dos BTXE e PAH prioritários quanto a sua carcinogenicidade .....	12
Quadro 3 - Classes de qualidade dos solos com as respectivas concentrações de substâncias químicas e os procedimentos que devem ser adotados para prevenção e controle da qualidade do solo .....	26
Quadro 4 - Valores orientadores em massa do contaminante por massa de solo seco para solos em diferentes locais e para águas subterrâneas.....	26
Quadro 5 - Receptores e vias de exposição reais e hipotéticas.....	91
Quadro 6 - Níveis-alvo calculados (SSTL) para os cenários reais e hipotéticos de exposição com águas subterrâneas.....	93
Quadro 7 - Comparativo das ações de gerenciamento da área contaminada em cada Caso de Estudo .....	107



## ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AMR: Área em processo de monitoramento para reabilitação  
ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
AR: Área reabilitada para o uso declarado  
BTXE: Benzeno, Tolueno, Xilenos e Etilbenzeno  
CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CSAO: Caixa separadora de água e óleo  
DNAPL: Mais denso do que a água  
FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler  
GAC: Gerenciamento de área contaminada  
GLP: Gás liquefeito de petróleo  
HRP: Hidrocarbonetos resolvidos de petróleo  
ISCO: Oxidação química *in situ*  
LDM: Limite de detecção do método  
LIE: Limite inferior de explosividade  
LNAPL: Menos denso do que a água  
LQ: Limite de quantificação do método  
MCNR: Mistura complexa não resolvida  
MPE: Extração multifásica  
NA: Não avaliado  
NAPL: Não miscível em água  
ND: Não detectado  
NC: Não calculado  
OLUC: Óleo lubrificante usado e contaminado  
PAH: Hidrocarboneto policíclico aromático  
PD: ponto de injeção *direct push*  
PI: ponto de injeção por gravidade  
PM: Poço de monitoramento  
POAS: Processos oxidativos avançados  
PR: Ponto de recuperação  
S: Ponto de sondagem

SASC: Sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis

SQI: Substância química de interesse

SSTL: Nível-alvo calculado para o cenário

TPH: Hidrocarboneto total de petróleo

TPH DRO: fração de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel

TPH GRO: fração de hidrocarbonetos na faixa da gasolina

TPH ORO: fração de hidrocarbonetos na faixa dos óleos lubrificantes, graxas e compostos de maior viscosidade derivados do petróleo

TQ: Tanque subterrâneo de combustível

TRR: Transportador-revendedor-retalhista

VI: Valor de investigação ou valor de intervenção

VOC: composto orgânico volátil

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação dos recursos naturais e a busca pela sustentabilidade está cada dia mais presente na pauta de discussões da sociedade. Atualmente, é inquestionável que o crescimento econômico, fator essencial para a redução da pobreza e a melhoria do Índice de Desenvolvimento Humano, ocorra alicerçado em objetivos sociais, ambientais e culturais.

O aumento do desenvolvimento econômico e da atividade industrial se, por um lado, oferece melhores condições de qualidade de vida à população, por outro lado traz consigo uma variedade de consequências indesejadas, como a geração de resíduos e o risco de contaminação do solo, do ar e das águas superficiais e subterrâneas.

Como exemplo, pode-se citar a rápida expansão da indústria automobilística ocorrida nas últimas décadas, a qual impulsionou a estruturação de uma forte cadeia de suprimento de combustíveis, composta por produtores, distribuidores, revendedores e consumidores.

Os combustíveis derivados de petróleo representam um dos principais agregados da matriz energética brasileira e toda instalação de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis configura-se como empreendimento efetivo ou potencialmente poluidor, que pode causar degradação ambiental (CONAMA, 1997). Neste rol de empreendimentos incluem-se não somente as grandes indústrias petroquímicas, terminais ou bases de distribuição, mas também os postos revendedores de combustíveis, os quais se encontram amplamente distribuídos pelo País, tanto em zonas rurais quanto em zonas urbanas, densamente povoadas.

Considerando o volume de produto comercializado anualmente e a abrangência da distribuição geográfica dos postos revendedores de combustíveis, a adoção de práticas que minimizem os riscos de contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas e o eficiente gerenciamento de áreas eventualmente contaminadas por estes produtos assume significativa importância.

Assim, em 29 de novembro de 2000, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA publicou a Resolução CONAMA 273/2000, a qual estabelece as diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de

combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição nestes empreendimentos (CONAMA, 2000).

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – FEPAM, órgão responsável por fiscalizar e licenciar empreendimentos capazes de gerar impacto ambiental no Rio Grande do Sul, é pioneira no licenciamento ambiental de postos de combustíveis, e desde 1996 vem exigindo destes empreendimentos a implantação de práticas de gestão ambiental que minimizem o impacto ambiental resultante de suas operações e, concomitantemente, intensificando a fiscalização do cumprimento destas exigências.

Porém, o que se percebe é que a falta de manutenção adequada e a obsolescência das instalações nestes empreendimentos, aliadas à falta de conhecimento dos profissionais responsáveis quanto aos riscos e aos controles ambientais necessários, acabam ocasionando consequências adversas ao meio ambiente, às pessoas e ao ativo das empresas. A ocorrência de derramamentos, transbordamentos ou vazamentos, sejam contínuos ou intermitentes, muitas vezes passam despercebidos e se prolongam ao longo de anos. E, na maioria das vezes, as ações de investigação e remediação só são iniciadas após demandadas pelo órgão ambiental. O Brasil, com vistas à prevenção da contaminação do solo e da proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, e considerando a necessidade de estabelecer procedimentos e critérios para o uso sustentável do solo, publicou em 28 de dezembro de 2009, a Resolução CONAMA 420/2009, que 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<sup>1</sup>. Para fins desta Resolução, o gerenciamento de áreas contaminadas abrange o solo e o subsolo, incluindo todos os seus componentes sólidos, líquidos e gasosos (CONAMA, 2009).

O gerenciamento de uma área contaminada (GAC) abrange uma série de medidas visando ao conhecimento das características da contaminação e à eliminação ou minimização dos danos e/ou riscos por ela causados. Esse

---

<sup>1</sup> Quando a concentração do contaminante for comprovada como de ocorrência natural, a área não será considerada contaminada sob investigação, porém ações de proteção à saúde humana deverão ser implementadas pelo órgão competente.

gerenciamento consiste em uma série de etapas sequenciais, nas quais as informações obtidas em cada etapa subsidiam a tomada de decisão da etapa subsequente.

Os resultados destas etapas irão nortear o projeto de reabilitação mais adequado às características da área impactada. A remoção ou redução da massa dos contaminantes a níveis de risco toleráveis, a prevenção da migração destes contaminantes através do solo ou a diminuição/eliminação do potencial tóxico dos contaminantes (atenuação) fazem parte do conjunto de ações de reabilitação da área contaminada.

Após as ações de reabilitação, estando a concentração das substâncias químicas de interesse (SQI) abaixo dos valores de intervenção (VI) ou o risco for considerado tolerável, a área é declarada pelo órgão ambiental competente como Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação - AMR. Após o período de monitoramento definido pelo órgão ambiental, em se confirmando a eliminação do risco ou sua redução a níveis toleráveis, a área é declarada como Área Reabilitada para o uso declarado – AR.

## 1.1 OBJETIVOS

O projeto desenvolvido nesta Dissertação de Mestrado teve como objetivo principal avaliar a aplicação das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo em postos revendedores de combustíveis no Estado do Rio Grande do Sul.

Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i) caracterizar os empreendimentos alvo dos Casos de Estudo, identificando os possíveis eventos geradores da contaminação verificada;
- ii) analisar as principais ações desenvolvidas durante o gerenciamento das áreas contaminadas;
- iii) verificar a aplicação da Norma ABNT NBR 15.515 e suas partes, que tratam da avaliação do passivo ambiental em solo e água subterrânea;

- iv) avaliar a efetividade das ações de remediação adotadas;
- v) sugerir ações de intervenção complementares frente às oportunidades de melhoria identificadas nos processos adotados.

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Essa dissertação está dividida em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo são realizadas considerações gerais sobre o assunto e estão apresentados os objetivos propostos para esse estudo.

No segundo capítulo são apresentados os principais fundamentos para a realização do estudo, bem como para a compreensão do trabalho. No transcorrer do trabalho, deu-se ênfase às etapas do processo de gerenciamento de áreas contaminadas e ao sistema de remediação por oxidação química *in situ*, utilizando o reagente Fenton como oxidante, que foram os temas centrais desta dissertação. Ao final do capítulo são apresentadas as considerações finais do autor.

No terceiro capítulo são descritos os materiais e os métodos empregados para o desenvolvimento da pesquisa.

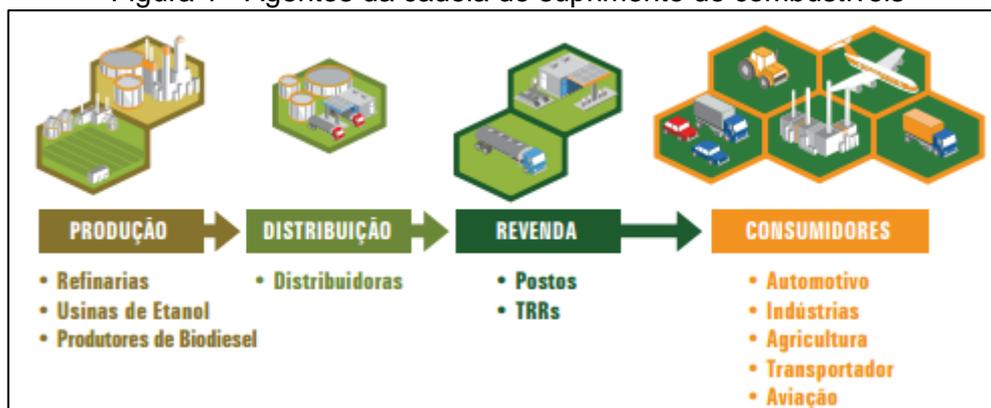
No quarto capítulo são caracterizados os empreendimentos selecionados para os casos de estudo. Neste capítulo estão os resultados e a discussão dos métodos empregados em cada caso, buscando responder às questões de pesquisa elaboradas.

Por fim, no quinto capítulo são descritas as conclusões gerais obtidas a partir do desenvolvimento do trabalho e as sugestões para pesquisas posteriores.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cadeia de suprimento de combustíveis pode ser considerada como composta pelos seguintes agentes: produtores de combustíveis (refinarias, usinas e petroquímicas), distribuidoras (Bases de Distribuição), revendedores e consumidores (indústrias e pessoas físicas), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Agentes da cadeia de suprimento de combustíveis



Fonte: SINDICOM (2014)

A distribuição é a comercialização por atacado com a rede varejista ou com os grandes consumidores. A revenda de combustíveis envolve uma infraestrutura de comercialização que consiste de postos revendedores e transportadores-revendedores-retalhistas (TRRs). Neste momento, é importante que seja esclarecida a diferença entre posto revendedor e transportador-revendedor-retalhista:

a. **posto revendedor:** instalação onde é exercida a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos de petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos, dispendo de equipamentos e sistemas para armazenamento de combustíveis automotivos e equipamentos medidores (CONAMA, 2000);

b. **transportador-revendedor-retalhista TRR:** corresponde à pessoa jurídica autorizada para o exercício da atividade de transporte e revenda retalhista de combustíveis, exceto gasolinas automotivas, gás liquefeito de petróleo (GLP), combustíveis de aviação e álcool combustível (ANP, 2016a).

No final de 2016, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, havia no Brasil 271 bases de distribuição de combustíveis líquidos, sendo 14 localizadas no Rio Grande do Sul. Na época, operavam no Brasil 41.829 postos revendedores, presentes nos grandes centros urbanos e zonas rurais. No Rio Grande do Sul atuavam 3.221 postos revendedores; na Tabela 1 estão apresentados esses números mais detalhadamente.

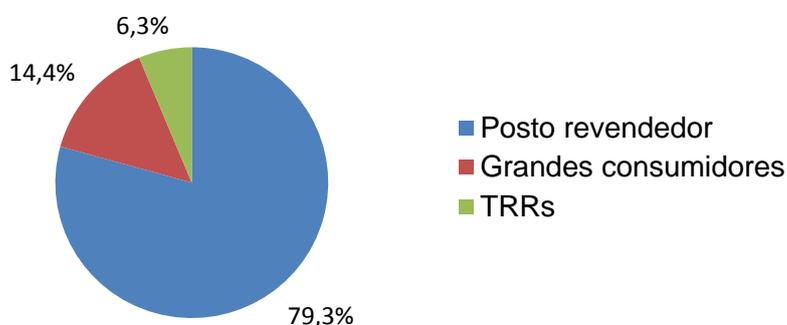
Tabela 1 - Quantidade de bases de distribuição, postos revendedores e TRR, em 2016

Regiões da Federação	Bases de Distribuição	Postos revendedores	Transportadores-revendedores-retalhistas
Brasil	271	41.829	364
Região Norte	39	3.241	18
Região Nordeste	41	10.327	18
Região Sudeste	86	16.415	112
Região Sul	56	8173	149
Rio Grande do Sul	14	3.221	65
Região Centro-Oeste	49	3.673	67

Fonte: Adaptado de ANP (2017)

Em 2015, o mercado nacional comercializou 117,9 milhões m<sup>3</sup> de gasolina C<sup>2</sup>, etanol hidratado, óleo diesel e GNV, sendo o segmento de postos revendedores responsável pela comercialização de 93,5 milhões m<sup>3</sup>, correspondendo a 79,3% do total, conforme demonstrado na Figura 2, a seguir. O Rio Grande do Sul foi responsável pela comercialização de 5,9 milhões m<sup>3</sup> destes produtos (SINDICOM, 2016).

Figura 2 - Participação no mercado nacional, por segmento, em 2015



Fonte: SINDICOM (2016)

<sup>2</sup> Gasolina C é o combustível obtido da mistura de gasolina A (isenta de componentes oxigenados) e do etanol anidro nas proporções definidas pela legislação em vigor (atualmente, o percentual é de 27% para as gasolinas comum e aditivada e 25% para a gasolina premium – de alta octanagem – em volume).

Na Tabela 2 está apresentado o volume de vendas de combustíveis no mercado nacional e no Estado do Rio Grande do Sul pelos postos revendedores em 2015.

Tabela 2 - Vendas de combustíveis no mercado nacional e no RS pelos postos revendedores, em 2015

Produto	Vendas no mercado revendedor, em 2015 (em milhões m <sup>3</sup> )	
	Brasil	Rio Grande do Sul
<b>Gasolina C</b>	40,9	3,5
<b>Óleo Diesel</b>	33,2	2,2
<b>Etanol hidratado</b>	17,7	0,2
<b>GNV</b>	1,8	0,07
<b>Total</b>	<b>93,5</b>	<b>5,9</b>

Fonte: Adaptado de SINDICOM (2016)

Segundo o Ministério de Minas e Energia, os combustíveis derivados de petróleo ainda representam um dos principais agregados da matriz energética brasileira (MME, 2016). Apesar da participação das fontes renováveis de energia na matriz energética brasileira figurar entre as mais elevadas do mundo, respondendo em 2016 por 43,6% da Oferta Interna de Energia<sup>3</sup>, os derivados de petróleo foram responsáveis por 36,8% da demanda brasileira de energia.

Toda instalação e sistema de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis são considerados pela Resolução CONAMA nº 237/97 como empreendimento efetiva ou potencialmente poluidor e que pode causar degradação ambiental. Esta Resolução dispõe sobre a revisão e complementação dos procedimentos e critérios utilizados para o licenciamento ambiental (CONAMA, 1997). A localização, instalação e operação destes empreendimentos dependem de licenciamento do órgão ambiental.

Durante o processo de licenciamento, o órgão ambiental estabelece as medidas de controle ambiental e condicionantes necessários para a adequada operação destes empreendimentos.

<sup>3</sup> Oferta Interna de Energia (OIE), ou demanda brasileira de energia, inclui o consumo final de energia nos setores econômicos e residencial, as perdas no transporte e distribuição e as perdas nos processos de transformação de energia (MME, 2016)

As exigências do órgão ambiental, aliadas à crescente preocupação das empresas pela manutenção da qualidade ambiental, provocaram uma gradual adequação das instalações em postos revendedores. Entre essas ações destacam-se a adoção de práticas que minimizem os impactos ambientais de suas operações, a implementação de ações de monitoramento sistemático da qualidade do solo e das águas subterrâneas e o gerenciamento de áreas contaminadas, no caso de se confirmar a presença de contaminantes no local.

## 2.1 COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO

O petróleo é um material fóssil, oleoso, composto em sua maioria por uma mistura de inúmeros hidrocarbonetos (83 a 87% de carbono e 11 a 14% de hidrogênio). Outros elementos são encontrados no petróleo em menor proporção, tais como nitrogênio (0,11 a 1,7%), oxigênio (0,1 a 2%), enxofre (0,06 a 8%) e metais (até 0,3%), denominados heteroátomos (THOMAS, 2001).

A partir do refino do petróleo são obtidos diversos produtos, chamados produtos derivados de petróleo, tais como GLP, gasolina, querosene, óleo diesel, óleos lubrificantes e matérias primas empregadas em outros segmentos industriais.

Os produtos derivados de petróleo podem ser energéticos, também chamados combustíveis (gás combustível, gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível) ou não-energéticos (tais como a nafta, gasóleos, lubrificantes, asfalto, solventes domésticos e industriais).

A composição dos produtos derivados de petróleo varia de acordo com o tipo do petróleo que os originou, com as condições do processo de refino e misturas que possam ter sido realizadas nas refinarias. No Quadro 1 está apresentada a composição média de alguns combustíveis derivados de petróleo.

Quadro 1 - Composição média de alguns combustíveis derivados de petróleo

<b>Combustível</b>	<b>Faixa de átomos de carbono por molécula</b>	<b>Compostos presentes</b>	<b>Usos</b>
Gás	C <sub>1</sub> a C <sub>4</sub>	Metano, etano, propano, butano, etileno, propileno, butileno, iso-butano, iso-butileno	Cozimento, aquecimento domiciliar, estoque para processos químicos
Gasolina	C <sub>5</sub> a C <sub>10</sub>	Alcanos, alcenos, monoaromáticos solúveis em água e aditivos	Combustível automotivo
Querosene	C <sub>11</sub> a C <sub>13</sub>	Alcanos, monoaromáticos, PAH (naftalenos e antracenos) pouco solúveis, alguns metais e aditivos	Combustível para aviação
Diesel	C <sub>14</sub> a C <sub>18</sub>	Alcanos, monoaromáticos, PAH (naftalenos e antracenos) pouco solúveis, alguns metais e aditivos	Combustível automotivo

Fonte: Adaptado de Maximiano (2001)

Vale ressaltar que este estudo irá abordar os aspectos relacionados a contaminações por gasolina e óleo diesel, a seguir especificados:

a) **gasolina automotiva:** é o produto mais importante para o setor de combustíveis, sendo utilizada no mundo todo nos motores de combustão interna. Composta por moléculas de 5 a 10 átomos de carbono é considerada um combustível leve, o que lhe confere elevada volatilidade, baixa viscosidade e moderada solubilidade em água (DA SILVA, 2008). A gasolina é especificada segundo o índice de octanagem. Etanol pode ser adicionado à gasolina com objetivo de aumentar a sua octanagem. A adição de etanol à gasolina traz ganhos ambientais relacionados à utilização de um combustível renovável, porém provoca mudanças nas suas propriedades físico-químicas, afetando o transporte deste composto no meio impactado bem como seu processo de degradação. Estudos indicam que a presença de etanol, mesmo que em pequenas concentrações (1%), provoca um acréscimo na solubilidade dos contaminantes da série BTXE - Benzeno, Tolueno, Xilenos e Etilbenzeno (CORSEUIL E MARINS, 1998; FERNANDES, 1997). CORSEUIL e MARINS (1998) acrescentam ainda a possibilidade da presença do etanol dificultar o processo de biodegradação dos compostos, pois, sendo degradado preferencialmente, consome o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

b) **óleo diesel:** é composto por hidrocarbonetos de cadeias de comprimento considerado intermediário. Apresenta na sua composição, em baixas concentrações, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Com massa molar superior a da gasolina, apresenta menor volatilidade e menor solubilidade em água. O atual modelo energético brasileiro, apoiado no transporte de cargas em veículos motores diesel no modal rodoviário, torna este um produto de significativa importância. Segundo a Resolução ANP nº 50/2013, os óleos diesel são classificados em A e B, conforme a adição ou não de biodiesel, sendo o diesel A aquele sem a adição do biodiesel (ANP, 2013). No Brasil, a Legislação define o percentual de 8% de adição de biodiesel ao óleo diesel automotivo. A mesma resolução estabelece que o teor máximo de enxofre nos óleos diesel comercializados em todo território nacional deverá ser de  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  (S500); salvo situações definidas pela ANP, onde deverá ser utilizado o óleo diesel com teor máximo de enxofre de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (S10). Para evitar que o diesel S500 seja adulterado e vendido como S10, a ANP determinou que o diesel S500 receba corante vermelho, enquanto o diesel S10 exibe sua coloração amarela natural.

### 2.1.1 Hidrocarbonetos presentes nos combustíveis derivados de petróleo

Os hidrocarbonetos são compostos formados unicamente por átomos de carbono e hidrogênio. Podem ser divididos segundo suas características estruturais em Alifáticos ou Aromáticos.

Os **Hidrocarbonetos Alifáticos** são aqueles que não contêm o anel benzênico na sua estrutura. Podem apresentar cadeia linear ou cíclica, ramificada ou não, contendo ou não insaturações (THOMAS, 2001).

Os **Hidrocarbonetos Aromáticos** são os que contêm na sua estrutura o anel benzênico. Apesar de serem compostos insaturados, são pouco reativos. Neste grupo se encontram os compostos monoaromáticos denominados BTXE (Benzeno, Tolueno, Xilenos - orto, meta e para - e Etilbenzeno). Quando o hidrocarboneto apresenta dois ou mais anéis benzênicos conjugados ele é denominado de Hidrocarboneto Policíclico Aromático (PAH, do inglês *Polycyclic aromatic hydrocarbon*).

Os compostos denominados **BTXE** são os constituintes da gasolina que apresentam maior solubilidade em água, difundindo-se rapidamente no meio aquoso, sendo os primeiros a alcançar o lençol freático e podendo contaminar grandes extensões (SCHMIDT, 2010). Estes compostos são cancerígenos, depressores do sistema nervoso central e causam leucemia em exposições crônicas. O benzeno é considerado a mais tóxica destas substâncias em função de seu potencial carcinogênico (vide Quadro 2), conforme classificação da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC (IARC, 2016).

As principais fontes dos **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – PAH** estão relacionadas com atividades antropogênicas, tais como a queima incompleta de combustíveis fósseis, processos de pirólise, derramamento de produtos derivados de petróleo e incineração de lixo (CORRER, 2008).

O óleo cru contém de 0,2 a 7% de PAH, com a estrutura que varia de dois a seis anéis. Em geral, os PAHs têm baixa solubilidade em água, elevados pontos de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor. Os PAHs são compostos tóxicos e persistentes no solo (ALBERS, 2003).

A cada dois anos, a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças (ATSDR - *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e a

Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*) preparam uma lista das substâncias que mais ameaçam a saúde humana, em ordem de prioridade considerando a sua toxicidade conhecida ou suspeita, frequência de ocorrência e potencial de exposição humana (ATSDR, 2016; USEPA, 2016). A última lista divulgada foi em 2015, na qual os PAHs figuravam em 9ª posição entre as 275 substâncias listadas.

Com base nesta lista, na década de 70, a USEPA estabeleceu uma lista de 16 PAHs considerados prioritários para monitoramento ambiental, em função de sua carcinogenicidade e ocorrência. De acordo com a IARC, dentre estes 16 compostos, os mais tóxicos são o benzo(a)pireno e dibenzo(a)antraceno, classificados pela Agência como substâncias carcinogênicas e, provavelmente, carcinogênicas para o homem, respectivamente (Quadro 2). A IARC estabelece a seguinte classificação quanto ao potencial cancerígeno ao homem:

- **Grupo 1:** carcinogênico para humanos;
- **Grupo 2A:** provavelmente carcinogênico para humanos;
- **Grupo 2B:** possivelmente carcinogênico para humanos;
- **Grupo 3:** não classificável quanto à sua carcinogenicidade para seres humanos;
- **Grupo 4:** provavelmente não carcinogênico para humanos.

Quadro 2 - Classificação dos BTXE e PAH prioritários quanto a sua carcinogenicidade

Composto	Classificação IARC	Composto	Classificação IARC
Benzeno	1	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	2B
Tolueno	3	Naftaleno	2B
Xilenos	3	Fluoreno	3
Etilbenzeno	2B	Fenantreno	3
Benzo(a)pireno	1	Antraceno	3
Dibenzo(a,h)antraceno	2A	Pireno	3
Benzo(a)antraceno	2B	Fluoranteno	3
Criseno	2B	Acenafteno	3
Benzo(b)fluoranteno	2B	Benzo(g,h,i)perileno	3
Benzo(k)fluoranteno	2B	Acenaftileno	Não classificado

Fonte: IARC, 2016

## 2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CONTAMINANTES

Para caracterização, remediação e monitoramento de áreas contaminadas é importante o conhecimento de como os contaminantes de interesse interagem com o meio impactado. As propriedades físico-químicas dos contaminantes influenciam diretamente na sua mobilidade, degradação e possibilidade de remoção do meio.

Maximiano (2001) explica que aditivos incorporados à gasolina e ao óleo diesel, mesmo que em pequenas concentrações, provocam mudanças nas propriedades físico-químicas destes combustíveis. Os aditivos mais utilizados são antioxidantes, inibidores de corrosão, catalisadores de reações de oxidação, desemulsificantes, detergentes, corantes, compostos para controle da detonação e oxigenados.

O comportamento da contaminação constituída por apenas um composto no solo e na água é de mais fácil previsão e diferente do comportamento de contaminação constituída por multicompostos, como é o caso da gasolina e do óleo diesel. Segundo Schmidt (2010), isto ocorre porque o comportamento do multicomposto reflete a contribuição de cada composto presente, proporcionalmente à fração molar de cada um deles. Como a fração de cada composto presente na contaminação varia ao longo do tempo à medida que estes vão se solubilizando, volatilizando ou degradando, o comportamento do multicomposto também se altera.

Os parâmetros físico-químicos dos contaminantes que mais influenciam seu comportamento no solo e na água e, conseqüentemente, no processo de remediação, estão descritos brevemente a seguir. Na Tabela 3 estão apresentadas as propriedades de alguns hidrocarbonetos encontrados em derivados de petróleo e do etanol.

### 2.2.1 Solubilidade em água

Segundo Martins et al. (2013), o conhecimento da solubilidade dos compostos orgânicos é de interesse para previsão do destino ambiental dos contaminantes, processos de adsorção no solo e fatores de bioconcentração.

A maioria dos contaminantes orgânicos derivados de petróleo é classificada como não miscível em água (NAPL, do inglês *non-aqueous phase liquids*). Deve-se salientar que, de fato, a dissolução destes compostos em água ocorre, porém em baixas concentrações. Mesmo pequenas concentrações de compostos BTXE em contato com a água podem contaminar grandes extensões. Conforme se verifica na Tabela 3, os compostos BTXE, apesar de pouco solúveis em água, apresentam maior solubilidade do que os PAHs.

A presença de solventes orgânicos oxigenados, tais como o etanol, aumenta significativamente a solubilidade aquosa dos BTX e PAHs, devido ao efeito de co-solvência<sup>4</sup> do etanol (KAIPPER, 2003). Estudos demonstram que o aumento da fração volumétrica de etanol pode aumentar a solubilidade em água de hidrocarbonetos mono e policíclicos aromáticos (CORSEUIL et al, 2004; FERNANDES, 1997).

A presença de etanol no óleo diesel também altera as propriedades físico-químicas deste combustível, tornando-o mais solúvel em água, influenciando na migração e biodegradação dos contaminantes (KAIPPER et al, 2002; KULKAMP et al, 2002).

No Brasil, o efeito da co-solvência do etanol é relevante, uma vez que a gasolina brasileira recebe a adição deste composto. Ainda, misturas de etanol e diesel podem ocorrer em casos de vazamentos simultâneos de tanques subterrâneos destes combustíveis, considerando que no Brasil o etanol hidratado é vendido como combustível nos postos revendedores.

### **2.2.2 Viscosidade**

Viscosidade é a resistência que um fluido oferece ao escoamento e influencia diretamente no comportamento dos hidrocarbonetos no ambiente. Quanto maior a viscosidade de um composto menor sua mobilidade e mais difícil sua recuperabilidade. A gasolina, por exemplo, por ser menos viscosa do que o óleo diesel, apresenta maior mobilidade do que este, espalhando-se mais rapidamente no solo. No entanto, é mais facilmente recuperada e deixa menor saturação residual.

---

<sup>4</sup> Co-solvência é definida como o efeito de solventes orgânicos altamente solúveis em água na solubilidade e sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos (KAIPPER, 2003).

### 2.2.3 Pressão de vapor e constante da Lei de Henry

A pressão de vapor de uma substância corresponde à pressão exercida por um gás em equilíbrio com sua fase sólida ou líquida. Assim, mede a tendência desta substância passar do estado sólido ou líquido para o estado vapor. Quanto maior a pressão de vapor de uma substância, maior é a sua volatilidade.

A constante de Henry também é uma medida de volatilidade, ou seja, quanto maior a constante de Henry, mais volátil é o composto. A constante de Henry e a pressão de vapor são importantes para avaliar a tendência do contaminante se volatilizar e compor a fase vapor.

### 2.2.4 Coeficiente de partição

Coeficiente de partição é uma grandeza que informa a tendência de um soluto distribuir-se em duas fases líquidas. Bastante empregado nos estudos ambientais é o coeficiente de partição octanol/água  $K_{OW}$ , o qual avalia a tendência de um soluto qualquer se distribuir entre as fases formadas por octanol e água.

Quanto maior o valor de  $K_{OW}$ , maior a hidrofobicidade do composto e, portanto, menor sua concentração dissolvida na fase aquosa. Segundo Schmidt (2010), compostos com valores de  $K_{OW}$  maiores a  $10^4$  são hidrófobos, e tendem a formar uma fase separada. Compostos com  $K_{OW}$  inferiores a 10 são considerados hidrófilos e apresentam baixa adsorção no solo. Para este autor, existe uma relação entre hidrofobicidade de um composto e sua sorção na matéria orgânica do solo.

### 2.2.5 Massa Específica

Os hidrocarbonetos presentes em contaminações oriundas de postos revendedores são na sua maioria NAPLs. Estes podem ser divididos em dois grupos: DNAPL (*Dense non-aqueous phase liquids*) que são aqueles mais densos do que a água e LNAPL (*Light non-aqueous phase liquids*) que são os formados pelos contaminantes orgânicos menos densos do que a água.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos da série BTXE são encontrados nas frações mais leves da destilação do petróleo e são LNAPLs. Já os hidrocarbonetos poliaromáticos PAHs, encontrados nas frações mais pesadas da destilação do petróleo, apresentam maior massa molar sendo DNAPLs.

Tabela 3 - Propriedades de alguns hidrocarbonetos e do etanol

Hidrocarboneto	Fórmula condensada	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Massa Específica (g cm <sup>-3</sup> )	Solubilidade em água Sw, 25°C (mg L <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor (atm)	Constante de Henry (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub> (25°C)
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	0,79	∞	7,80x10 <sup>-2</sup>	6,30x10 <sup>-6</sup>	-0,31
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,10	0,880	1780,0	1,25x10 <sup>-1</sup>	5,50x10 <sup>-3</sup>	2,13
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,10	0,867	515,00	3,70x10 <sup>-2</sup>	6,60x10 <sup>-3</sup>	2,69
Etil-benzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,867	152,00	1,25x10 <sup>-2</sup>	8,70x10 <sup>-3</sup>	3,13
p-xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,860	198,00	8,95x10 <sup>-3</sup>	5,00x10 <sup>-3</sup>	3,15
m-xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	-	187,00	8,03x10 <sup>-3</sup>	5,00x10 <sup>-3</sup>	3,20
o-xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,880	175,00	6,97x10 <sup>-3</sup>	4,00x10 <sup>-3</sup>	3,12
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	1,025	32,00	3,00x10 <sup>-4</sup>	1,50x10 <sup>-3</sup>	3,35
Acenaftileno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,19	-	3,93	-	-	4,08
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	-	3,4	-	-	4,32
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,20	-	1,9	7,90x10 <sup>-4</sup>	-	4,18
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	0,980	1,3	8,90x10 <sup>-7</sup>	3,50x10 <sup>-5</sup>	4,57
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	1,283	0,05 – 0,07	7,90x10 <sup>-9</sup>	-	4,63
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,25	-	2,6x10 <sup>-1</sup>	1,20x10 <sup>-9</sup>	-	5,22
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,25	1,271	1,4x10 <sup>-1</sup>	5,92x10 <sup>-9</sup>	-	5,22
Benzo(a)antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	-	1,0x10 <sup>-2</sup>	6,30x10 <sup>-9</sup>	5,75x10 <sup>-6</sup>	5,60
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	-	2,0x10 <sup>-3</sup>	3,80x10 <sup>-11</sup>	-	5,79
Benzo(b)fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31	-	1,2x10 <sup>-3</sup>	-	-	6,60
Benzo(k)fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31	-	5,5x10 <sup>-3</sup>	-	-	6,85
Benzo(a)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,30	-	3,8x10 <sup>-3</sup>	2,30x10 <sup>-10</sup>	1,20x10 <sup>-6</sup>	6,04
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,33	-	6,2x10 <sup>-2</sup>	-	-	7,70
Benzo(g,h,i)perileno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,33	-	2,6x10 <sup>-4</sup>	-	-	7,00
Dibenzo(a,h)antraceno	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,35	-	5,0x10 <sup>-4</sup>	-	-	6,00

Fonte: Adaptado de KAIPPER (2003)

### 2.3 COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NO MEIO AMBIENTE

O comportamento dos contaminantes no solo varia em função da composição do solo e das características físico-químicas dos hidrocarbonetos (DA SILVA, 2008).

A camada superior da Terra (da superfície até o embasamento de rocha) consiste basicamente de um sistema composto por materiais nas três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é composta por grãos minerais e matéria orgânica, a fase líquida consiste de água contendo solutos dissolvidos e a fase de vapor inclui vapor de água e outros gases, os quais podem estar presentes em proporções diferentes da atmosfera (FETTER, 2001).

A Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS, 2016) explica que o subsolo subdivide-se em duas zonas: zona não saturada e zona saturada, conforme esquematizado na Figura 3.

A zona não saturada, também denominada de zona de aeração ou vadosa, se estende desde a superfície até a franja capilar. Esta parte do solo contém ar ou vapor e está parcialmente preenchida por água.

A zona saturada é a região localizada abaixo da zona não saturada. Estende-se da franja capilar até o fundo do lençol freático. Nesta zona, os poros ou fraturas da rocha estão totalmente preenchidos por água.

Figura 3 - Caracterização esquemática das zonas do subsolo



Fonte: BORGHETTI et al (2004)<sup>5</sup> apud ABAS (2016).

<sup>5</sup> BORGHETTI, N.R.B.; BORGHETTI, J.R.; ROSA FILHO, E.F. Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos Países do MERCOSUL (2004)

A superfície que separa a zona saturada da zona não saturada é denominada de **nível freático**, e corresponde ao topo da zona saturada.

Quando contaminantes entram em contato com o solo ocorre uma série de processos físicos, químicos e biológicos. Durante o percurso no solo, os compostos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs) formam fases distintas de acordo com a zona que se encontram. Na zona não saturada o sistema é trifásico (ar, água e NAPL) e na zona saturada o sistema é bifásico (água e NAPL).

Normalmente, um composto orgânico derramado no solo migra verticalmente através da zona não saturada, por gravidade, até encontrar o nível de água. O transporte horizontal pode ocorrer quando o contaminante encontra alguma barreira (tal como tubulações ou galerias subterrâneas) ou alcança uma camada de solo com condutividade hidráulica diferente.

Wendland e Marin (2013) explicam que pequenas bolhas de líquido derramado podem ficar aprisionadas nos poros maiores existentes na zona não saturada, em decorrência das forças capilares geradas por tensões superficiais. Se a pressão no poro, decorrente do fluxo do hidrocarboneto, for suficientemente grande para empurrar o líquido aprisionado ele migra para outros poros. Assim, dependendo do volume derramado, a contaminação pode ocorrer a uma pequena distância da fonte, até que todo o líquido seja imobilizado nos poros, ou migrar até longas distâncias. Ainda, o líquido aprisionado nos poros na zona não saturada pode volatilizar, formando a fase vapor.

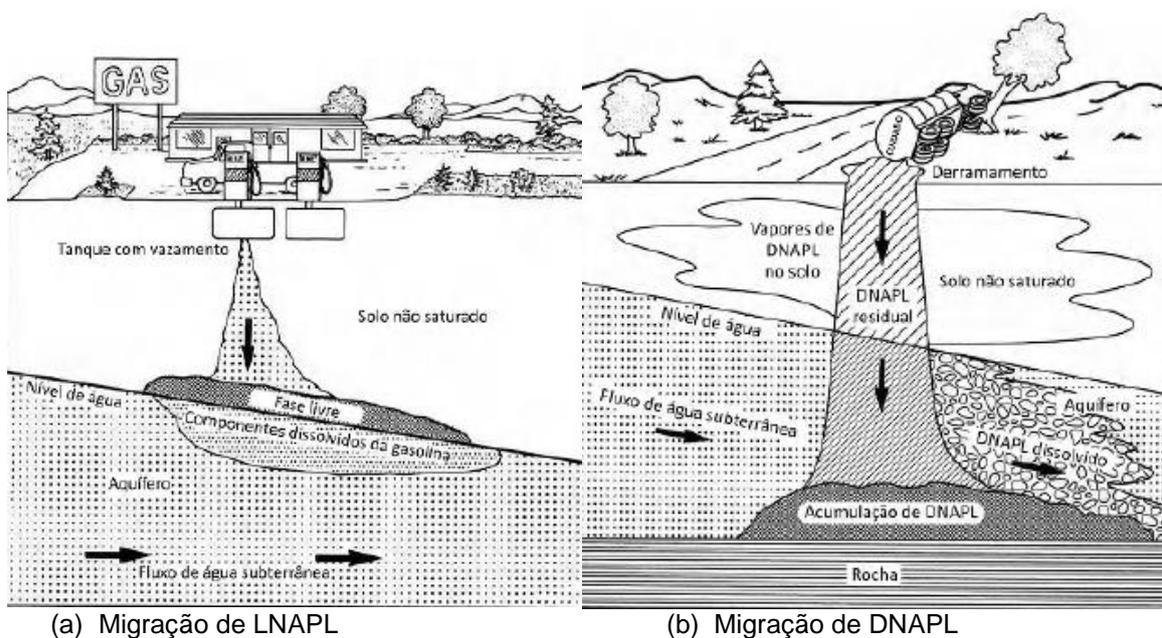
Se o volume do contaminante derramado for suficientemente grande, este processo continua até alcançar a superfície da zona saturada. A partir de então, o comportamento vai depender de sua densidade. Se os compostos forem menos densos do que a água (LNAPL) tendem a formar um sobrenadante quando atingem o lençol freático. Caso contrário, DNAPL, irão percolar até o fundo do aquífero, se acumulando sobre camadas impermeáveis. Os DNAPLs podem alcançar níveis ainda mais baixos caso estas camadas impermeáveis rompam-se ou apresentem fissuras por onde os contaminantes possam penetrar.

Em ambos os casos, os compostos presentes no líquido derramado podem se dissolver na água subterrânea, mesmo que em baixas concentrações, e serem transportados por esta, formando a pluma de contaminação.

Embora os LNAPLs não ultrapassem o nível do lençol freático, por terem densidade menor do que a água, podem ser encontrados registros de LNAPL residual na zona saturada em decorrência de variações do nível do lençol freático. Assim, se porventura o nível do lençol freático abaixa, o LNAPL sobrenadante acompanha este movimento e desce junto com o nível do lençol freático, podendo ficar aprisionado na zona saturada mesmo quando o nível de água retorna à posição anterior.

Na Figura 4 está apresentado um esquema do comportamento dos NAPLs a partir de uma fonte de contaminação.

Figura 4 - Esquema da migração dos NAPLs através do subsolo



Fonte: Adaptado de Fetter (2001)

Como percebido, quando ocorre a contaminação por compostos derivados de petróleo estes podem ser encontrados no solo de várias formas (fases), e faz-se necessária a utilização de técnicas específicas para o tratamento da contaminação em cada uma destas fases. Cada fase está descrita brevemente a seguir:

a) **fase livre**: é constituída pelo composto puro que não sofreu processo de adsorção, e forma uma fase contínua e imiscível na água. Pode ser encontrado na subsuperfície, nos poros da zona não saturada, na zona saturada ou sobrenadante à franja capilar;

b) **fase residual (adsorvida ou retida):** moléculas do composto ficam imobilizadas no solo após a passagem do contaminante na fase líquida, devido à ação das forças de adesão ou de capilaridade, tanto na zona não saturada quanto na zona saturada;

c) **fase dissolvida:** é quando o composto orgânico se encontra dissolvido na água presente nas zonas não saturada e saturada. A extensão desta fase é maior do que as anteriores, considerando que a movimentação do composto orgânico na água é maior do que no solo. Entretanto, o percentual de composto orgânico que se encontra dissolvido (entre 1 e 5%) é menor do que nas fases livre (cerca de 62%) e na fase retida (cerca de 33%) (MAXIMIANO, 2001);

d) **fase vapor:** quando o composto orgânico encontrado na fase livre, dissolvida ou residual volatiliza para os espaços porosos vazios da zona não saturada. A fase vapor possui maior mobilidade e migra facilmente por caminhos preferenciais existentes no solo (tais como fissuras) alcançando grandes distâncias (DA SILVA, 2008). A acumulação destes vapores em locais confinados pode ser a causa de incêndios ou explosões.

Tanto a fase livre quanto a fase retida atuarão posteriormente como fonte de contaminação, pela dissolução em água ou volatilização na fase vapor.

Além destes processos de natureza física e química (adsorção), os processos biológicos de degradação natural dos contaminantes começam imediatamente após o contato com o solo.

Os principais mecanismos que governam o transporte dos contaminantes são a difusão e a advecção. A **difusão** é responsável pelo transporte de moléculas de uma área de maior para uma área de menor concentração, proporcionalmente ao gradiente de concentração. Pela **advecção**, a fase livre e a fase dissolvida infiltram no solo devido à ação da gravidade e gradiente de pressão até chegar à zona saturada. Na zona saturada, a fase dissolvida é carregada com o fluxo da água subterrânea, em função do potencial hidráulico (FETTER, 2001). A advecção é o principal mecanismo responsável pela formação e mobilidade da fase livre de contaminantes, que migra no sentido do movimento da água subterrânea.

Fetter (2001) afirma que o processo da difusão molecular não pode ser separado da dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica é o principal

processo responsável pela formação da fase dissolvida e ocorre pelo espalhamento da pluma de contaminação nas direções longitudinais e transversais ao fluxo da água subterrânea. Nela ocorre a diminuição da concentração dos contaminantes (diluição), mas não da massa total de contaminantes.

O transporte dos contaminantes pode ser ainda acelerado, retardado ou atenuado, conforme apresentado a seguir (Maximiano, 2001).

a) **Aceleração:** aumento da mobilidade dos contaminantes na zona não saturada ou saturada, por processos tais como a co-solvência ou dissolução.

b) **Retardação:** é o processo que retarda o transporte dos contaminantes em relação ao fluxo da água subterrânea, decorrente principalmente da sua adsorção em partículas sólidas do solo. É um fenômeno reversível, no qual não ocorre transformação do contaminante.

c) **Atenuação:** é o processo que resulta na remoção ou transformação da massa de contaminante, reduzindo sua massa original. Os principais processos de atenuação são reações de oxirredução, hidrólise e volatilização. O processo de atenuação de contaminante orgânico mais importante é a biodegradação, que consiste na degradação dos compostos orgânicos devido à ação metabólica dos microrganismos. A volatilização consiste na conversão dos compostos orgânicos voláteis presentes em fase livre, dissolvida ou retida para fase vapor, sendo que parte deste vapor é perdida para a atmosfera, e a hidrólise é a reação do composto orgânico com a água da zona não saturada ou saturada. Comparativamente aos demais processos a hidrólise pode ser desprezada.

Estes processos ocorrem simultaneamente sendo difícil determinar qual deles terá maior impacto no comportamento da pluma de contaminação.

## 2.4 COMPONENTES E SISTEMAS DE PROTEÇÃO CONTRA CONTAMINAÇÃO EM POSTOS REVENDEDORES

O Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis – SASC é tipicamente composto pelo conjunto de tanques, tubulações e acessórios, interligados e enterrados, que serve ao armazenamento de combustíveis e abastecimento de veículos.

A ocorrência de vazamentos e/ou derrames dos produtos derivados de petróleo e outros combustíveis pode causar a contaminação do solo, do ar e de corpos de água subterrâneos e superficiais. Há, ainda, riscos de incêndios e explosões decorrentes destes vazamentos. Estes incidentes são agravados pelo fato de que a maioria dos postos revendedores está localizada em áreas densamente povoadas.

Além disto, muito embora a revenda varejista de combustíveis seja a função principal do posto revendedor, em muitos casos são desenvolvidas outras atividades no empreendimento, decorrentes de demandas dos clientes pela facilidade de dispor, num mesmo local, de outros serviços, tais como lavagem de veículos, troca de óleo lubrificante, borracharia, entre outros. Apesar da principal fonte potencial de poluição em um posto revendedor ser a causada por vazamentos e derrames de combustíveis, os serviços agregados também podem causar impacto ambiental se não forem adequadamente realizados.

Com o objetivo de minimizar o risco de contaminação do subsolo devido a vazamentos, derramamentos ou transbordamentos dos produtos comercializados, os empreendimentos devem atender à ABNT NBR 13.786. Esta Norma especifica os componentes para sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis líquidos e sua distribuição, abordando aspectos de segurança e meio ambiente, de acordo com a Resolução CONAMA 273/2000. (ABNT, 2014).

Segundo a NBR 13.786, o empreendimento é classificado em dois níveis, numerados como 2 e 3, conforme a ocorrência de “fatores de agravamento” no seu entorno, numa distância de 100 m medida a partir de seu perímetro. Nesta análise, prevalece sempre o fator de agravamento mais elevado identificado, mesmo que ocorra apenas um fator desta classe.

Conforme a classe a qual o empreendimento se enquadra, a Norma estabelece quais são os componentes e sistemas de proteção que devem ser adotados para o SASC.

Os componentes e sistemas de proteção contra contaminação desempenham as seguintes funções:

a) **proteção contra vazamento:** objetiva detectar imediatamente a ocorrência de um vazamento em sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis e evitar a contaminação do subsolo ou águas superficiais e subterrâneas;

b) **proteção contra derrame:** derramamentos de combustíveis podem ocorrer durante o abastecimento dos tanques subterrâneos ou dos tanques dos veículos. Os sistemas de proteção contra derramamento têm por objetivo evitar ou dificultar que os poluentes atinjam áreas não impermeabilizadas, contaminando o subsolo ou o sistema de drenagem de águas servidas ou pluviais;

c) **proteção contra transbordamento:** têm por finalidade evitar o transbordamento de combustível durante a operação de descarga nos tanques subterrâneos de combustível;

d) **proteção contra corrosão:** são medidas que têm por função proteger o tanque primário e tubulações subterrâneas da ação corrosiva.

## 2.5 GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB - define área contaminada como área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria onde foram identificadas substâncias em quantidade ou em concentrações que possam trazer danos à saúde humana (CETESB, 2007). Os contaminantes podem estar localizados tanto na zona não saturada quanto na zona saturada da subsuperfície, ocorrendo nos sedimentos, solos, rochas, nas águas subterrâneas ou ainda nas paredes, pisos ou estruturas de construções.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT desenvolveu um conjunto de normas estabelecendo os requisitos necessários para a avaliação do passivo ambiental. A norma que estabelece os procedimentos mínimos para a avaliação preliminar de passivo ambiental define área contaminada como a “área onde as concentrações de substâncias químicas de interesse (SQI) estão acima de um valor de referência vigente na região, no país ou, na ausência desse, aquele internacionalmente aceito, que indica a existência de um risco potencial à segurança, à saúde humana ou ao meio ambiente” (ABNT, 2007).

A Lei Federal nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), seus fins e mecanismos de formulação e aplicação e oferece outras providências, traz como um de seus objetivos a preservação e restauração dos recursos ambientais com vistas a sua utilização racional e disponibilidade permanente, concorrendo para a manutenção do equilíbrio ecológico propício à vida. Esta lei inclui em “recursos ambientais” as águas interiores, superficiais e subterrâneas, o solo e o subsolo, entre outros elementos (BRASIL, 1981).

Importante ressaltar que a PNMA impõe ao poluidor e ao predador a obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados.

A proteção do solo deve ocorrer de forma preventiva, de modo a garantir a manutenção de sua funcionalidade, ou de forma corretiva, quando se faz necessário restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com o uso pretendido.

A Resolução CONAMA 420/2009 estabelece os Valores Orientadores para solos e para águas subterrâneas para uma série de substâncias químicas, os

quais fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea (CONAMA, 2009). Os Valores Orientadores são definidos pela Resolução conforme apresentado a seguir.

**Valor de Referência de Qualidade (VRQ)** é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos.

**Valor de Prevenção (VP)** é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.

**Valor de Investigação (VI)** é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado<sup>6</sup>.

As concentrações das substâncias químicas presentes no solo devem ser determinadas por meio de análises físicas, químicas, físico-químicas e biológicas em amostras coletadas no local, observando as normas nacionais e internacionais pertinentes. A Resolução CONAMA 420/2009 estabelece quatro classes de qualidade dos solos conforme a concentração de substâncias químicas presentes, sendo que cada classe requer adoção de procedimentos de prevenção e controle específicos. O Quadro 3 apresenta as classes de qualidade dos solos conforme definido pela Resolução CONAMA 420/2009 e os respectivos procedimentos de prevenção e controle requeridos.

Em áreas contaminadas por produtos derivados de petróleo, as substâncias químicas de interesse SQI monitoradas são, geralmente, os compostos da série BTXE, os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – TPH (do inglês *Total Petroleum Hydrocarbon*) e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – PAHs. Os resultados das análises químicas das amostras de solo e de águas subterrâneas são comparados com os Valores Orientadores, visando à classificação do solo e à definição das ações a serem adotadas.

---

<sup>6</sup> Cenário de exposição padronizado: padronização do conjunto de variáveis relativas à liberação das substâncias químicas de interesse, a partir de uma fonte primária ou secundária de contaminação; aos caminhos de exposição e às vias de ingresso no receptor considerado, para derivar os valores de investigação, em função dos diferentes usos do solo. (CONAMA, 2009)

Quadro 3 - Classes de qualidade dos solos com as respectivas concentrações de substâncias químicas e os procedimentos que devem ser adotados para prevenção e controle da qualidade do solo

Classe	Concentração de substâncias químicas	Procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo a serem adotados
<b>Classe 1</b>	Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ.	Não requer ações.
<b>Classe 2</b>	Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP.	Poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação.
<b>Classe 3</b>	Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI.	Requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea.
<b>Classe 4</b>	Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.	Requer ações com o objetivo de eliminar ou reduzir os danos e/ou riscos aos bens a proteger <sup>7</sup> .

Fonte: Adaptado de CONAMA (2009)

O Quadro 4 apresenta os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009 para os compostos da série BTXE.

Quadro 4 - Valores orientadores em massa do contaminante por massa de solo seco para solos em diferentes locais e para águas subterrâneas

Substância	Solo (mg kg <sup>-1</sup> de massa seca)				Água subterrânea (µg L <sup>-1</sup> )
	Prevenção	Investigação			Investigação
		Agrícola	Residencial	Industrial	
<b>Benzeno</b>	0,03	0,06	0,08	0,15	5
<b>Tolueno</b>	0,14	30	30	75	700
<b>Xilenos</b>	0,13	25	30	70	500
<b>Etilbenzeno</b>	6,2	35	40	95	300

Fonte: Adaptado de CONAMA (2009)

O parâmetro TPH é um parâmetro indicativo, utilizado para estimar a presença de compostos derivados de petróleo no ambiente. Existem diferentes métodos para avaliar TPH, nenhum sendo capaz de abranger toda a composição

<sup>7</sup> Bens a proteger: a saúde e o bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza/paisagem; a infraestrutura da ordenação territorial e planejamento regional e urbano; a segurança e ordem pública (CONAMA, 2009)

de hidrocarbonetos presentes no petróleo. Assim, o seu valor é restrito ao método de análise utilizado (QUINTÃO, 2015).

A Resolução CONAMA 420/2009 não estabelece valores orientadores para TPH. Os resultados para este parâmetro são normalmente comparados com a Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea – Valores STI, conhecida informalmente como Lista Holandesa, que é uma publicação do governo Holandês, através do Ministério do Meio Ambiente, Planejamento Físico e Habitacional. A Lista Holandesa estabelece para o parâmetro TPH os valores de  $5.000 \text{ mg kg}^{-1}$  para solo e de  $600 \mu\text{g L}^{-1}$  para água subterrânea como limites para intervenção (CETESB, 2016a).

Além do TPH Total, os resultados da análise do TPH podem ser reportados na forma de TPH Fracionado ou TPH *Fingerprint*.

O TPH Fracionado é usado para determinar a concentração dos hidrocarbonetos por faixas de carbono, sendo classificado em TPH GRO, TPH DRO e TPH ORO, os quais representam, respectivamente, as frações na faixa da gasolina (número de carbonos entre 6 e 10), na faixa do óleo diesel (faixa de 11 e 28 carbonos) e na faixa dos óleos lubrificantes, graxas e compostos de maior viscosidade derivados do petróleo (número de carbonos entre 20 e 35).

Os resultados das análises de TPH *Fingerprint* representam a soma das concentrações de dois grupos de hidrocarbonetos: os Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo (HRP) e uma Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR ou UCM, do inglês *unresolved complex mixture*).

Os HRP representam a fração dos hidrocarbonetos que são determinados por cromatografia a gás, quantificados pela área de todos os picos identificados no cromatograma. Representa o somatório dos n-alcenos, pristano, fitano e todos os demais compostos que fazem parte do petróleo e seus derivados, indicando contaminação de origem petrogênica (compostos mais pesados, difíceis de serem biodegradados). HRP refere-se à fração de hidrocarbonetos não degradada.

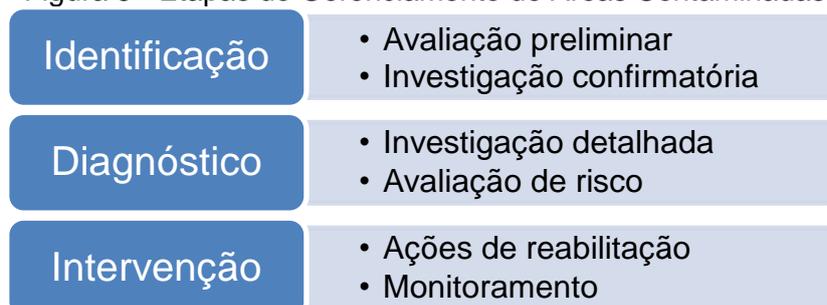
A concentração MCNR, entretanto, corresponde a todos os hidrocarbonetos que não são determinados por cromatografia a gás, sendo sua quantificação dada pela área sob os picos, causando a elevação da linha de base no cromatograma. Indica a fração mais biodegradada dos hidrocarbonetos presentes na amostra. A concentração MCNR indica a presença de substâncias

tanto de origem petrogênica como de origem biogênica, incluindo ácidos carboxílicos e cetonas originados do próprio processo de biodegradação dos hidrocarbonetos (QUEIROZ e CELINO, 2008)

### 2.5.1 Etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas

Segundo Maximiano et al. (2014), o gerenciamento de uma área contaminada (GAC) abrange uma série de medidas visando ao conhecimento das características da contaminação e à eliminação ou minimização dos danos e/ou riscos por ela causados. A metodologia de gerenciamento consiste em uma série de etapas sequenciais, onde as informações obtidas em cada etapa subsidiam a tomada de decisão da etapa subsequente. As etapas do GAC podem ser agrupadas em três grandes fases, conforme Figura 5.

Figura 5 - Etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas



Fonte: Adaptado de CONAMA (2009)

Durante o desenvolvimento destas etapas, o órgão ambiental competente irá classificar a área de acordo com os seguintes critérios (CONAMA, 2009):

a) **Área Suspeita de Contaminação – AS**, aquela em que, após a realização de uma avaliação preliminar, forem observados indícios da presença de contaminação ou identificadas condições que possam representar perigo;

b) **Área Contaminada sob Investigação – AI**, aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação e na qual estão sendo realizadas a investigação detalhada e a análise de risco à saúde humana;

c) **Área Contaminada sob Intervenção - ACI**, aquela em que for constatada a presença de substâncias químicas em fase livre ou for comprovada,

após investigação detalhada e avaliação de risco, a existência de risco à saúde humana;

d) **Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação – AMR**, aquela em que o risco for considerado tolerável, após a execução de avaliação de risco;

e) **Área Reabilitada para o uso Declarado – AR**, aquela que, após o período de monitoramento, confirme a eliminação do perigo ou a redução a níveis toleráveis.

Sempre que houver a constatação de produtos ou substâncias perigosas em fase livre devem ser adotadas medidas imediatas que visem à sua remoção, concomitantes à realização das etapas do GAC.

#### 2.5.1.1 Identificação das áreas suspeitas de contaminação

A primeira fase do gerenciamento de áreas contaminadas assegura a identificação da contaminação e é composta pela avaliação preliminar e a investigação confirmatória.

A **Avaliação Preliminar** é a etapa que tem por objetivo fundamentar a suspeita de contaminação de uma área. Consiste na avaliação inicial da área suspeita de contaminação (AS) buscando evidências ou indícios da contaminação com base na análise dos dados existentes e na realização de inspeção de reconhecimento na área e entrevistas. Nesta etapa coletam-se dados que possibilitem reconstituir a forma como foram desenvolvidas as atividades potencialmente contaminadoras, o gerenciamento das substâncias contaminantes e as vias de transporte destas substâncias no meio físico, a localização e caracterização dos bens a proteger, entre outras informações que identifiquem a possível existência de contaminação no local (ABNT, 2007).

A **Investigação confirmatória** consiste na etapa realizada caso sejam encontrados indícios reais ou potenciais de contaminação em uma área suspeita de contaminação. Tem por objetivo comprovar a existência ou não de contaminação no solo ou nas águas subterrâneas, em concentração acima dos valores de investigação. Consiste na realização de análises químicas em amostras de solo e/ou água subterrânea coletadas em pontos suspeitos ou com indícios de contaminação, para as substâncias de interesse, e na comparação

dos resultados obtidos com os valores orientadores estabelecidos na Resolução CONAMA 420/2009 ou outro valor estabelecido pelo órgão ambiental competente (ABNT, 2011).

A investigação confirmatória não é necessária caso já seja constatada a contaminação ao realizar a avaliação preliminar.

#### 2.5.1.2 Diagnóstico

A segunda fase é realizada caso tenha sido confirmada a presença de substâncias acima do valor de investigação. Tem por objetivo subsidiar a etapa de intervenção e consiste na investigação detalhada e avaliação de risco.

A **Investigação Detalhada** é a etapa na qual são coletados e interpretados dados da área contaminada com o objetivo de conhecer a dinâmica da contaminação no meio físico afetado, a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existente, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso dos contaminantes no organismo dos receptores potencialmente expostos. Neste momento são avaliadas, qualitativamente e quantitativamente, as características da fonte de contaminação e do meio físico afetado (ABNT, 2013a).

Nesta etapa é realizado o mapeamento da contaminação (contemplando a delimitação da pluma de fase livre, dissolvida e retida) com o intuito de conhecer a distribuição vertical e horizontal das substâncias químicas de interesse, delimitando a área na qual a concentração destas substâncias seja superior ao valor de investigação ou intervenção estabelecido. O mapeamento da contaminação deve indicar a variação da concentração das substâncias de interesse no interior da zona contaminada (ABNT, 2013a).

A consolidação dos dados coletados nesta etapa permite elaborar o modelo conceitual da área, que é a base para a realização e planejamento das etapas seguintes: a avaliação de risco e a definição do projeto de reabilitação mais adequado para a área contaminada.

A **Avaliação de Risco** é um processo de identificação, avaliação e quantificação dos riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido. Tendo por base o uso atual e pretendido da área, a avaliação de risco auxilia na determinação dos níveis de remediação aceitáveis.

Os riscos que as concentrações dos contaminantes presentes oferecem à saúde humana são associados às vias de exposição, aos modelos de transporte dos contaminantes e às características físicas da área em estudo, compondo um modelo conceitual para a avaliação ambiental, permitindo avaliar os possíveis impactos da contaminação à saúde humana (ABNT, 2013b).

A Análise de Risco considera cenários reais e hipotéticos. Os cenários reais correspondem às vias de exposição e receptores existentes no momento da análise. Os cenários hipotéticos são decorrentes de situações futuras, considerando mudanças nos receptores e vias de exposição ou, ainda, mudanças no uso do solo.

#### 2.5.1.3 Intervenção

Comprovada a existência de risco à saúde humana ou constatada a presença de substâncias químicas em fase livre, inicia-se a terceira fase do gerenciamento de áreas contaminadas, a qual é destinada à reabilitação da área. Abrange a execução das ações de reabilitação e monitoramento da área, considerando o seu uso atual e futuro.

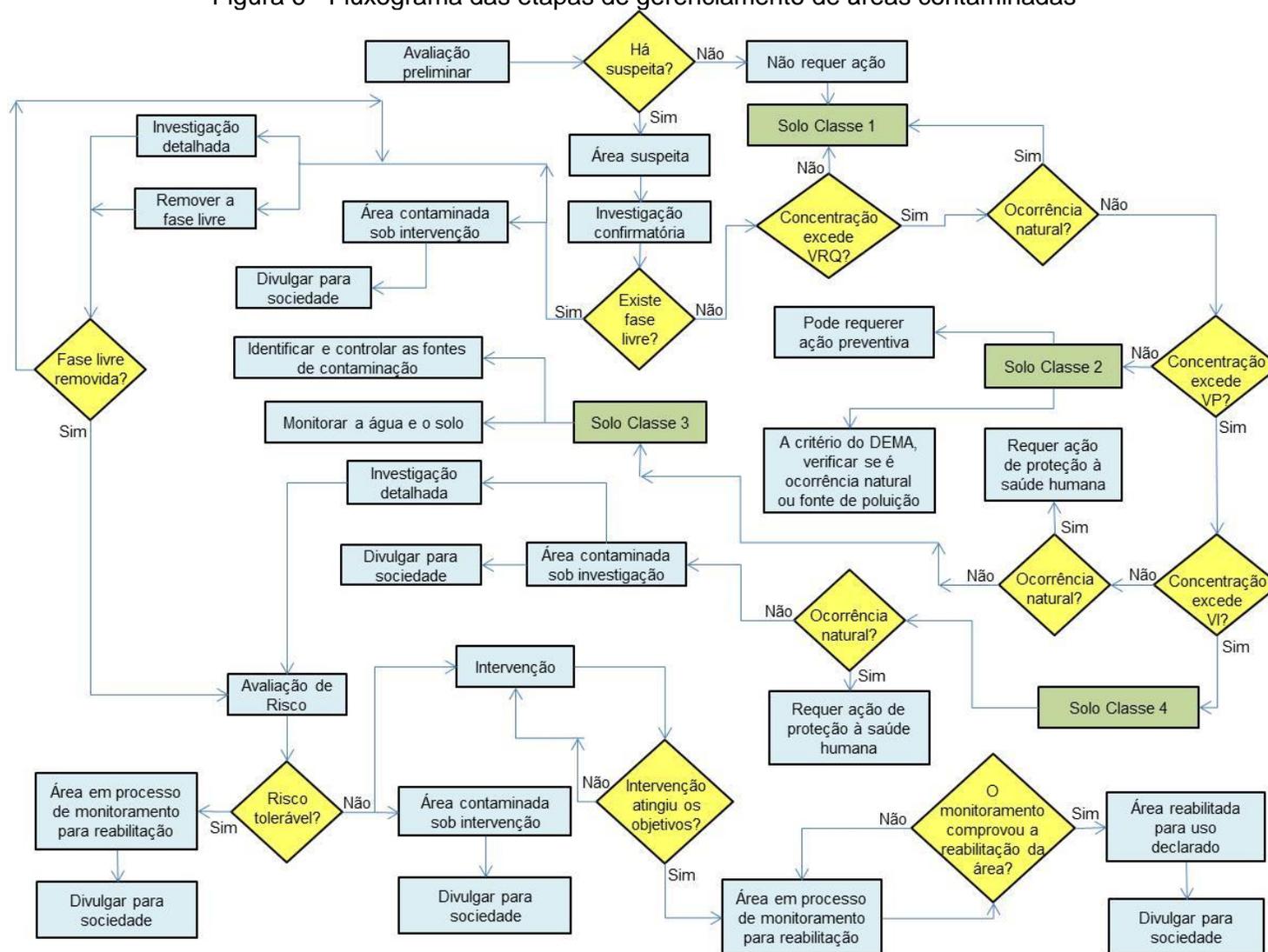
**Ações de Reabilitação** são técnicas aplicadas em uma área contaminada com o intuito de eliminar ou reduzir os riscos identificados na fase do diagnóstico, visando a atingir um risco tolerável para o uso declarado ou futuro da área. Nesta etapa são definidas as medidas de intervenção mais adequadas e o estabelecimento do plano de intervenção.

Por fim, a etapa de **Monitoramento para reabilitação** consiste no acompanhamento contínuo ou periódico da qualidade do meio ou das suas características para verificação da eficácia das ações executadas.

Após o período de monitoramento para reabilitação determinado pelo órgão ambiental competente, caso a concentração das substâncias químicas de interesse mantenha-se abaixo das metas de intervenção definidas, o processo de GAC é finalizado, e a área é declarada pelo órgão ambiental como reabilitada para o uso pretendido.

Na Figura 6 está representado o fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, conforme descrito na Resolução CONAMA 420/2009.

Figura 6 - Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas



Fonte: CONAMA (2009)

### 2.5.2 Remediação de áreas contaminadas

Segundo Yoshikawa et al. (2014), a reabilitação de áreas contaminadas é resultado de um conjunto de medidas de controle institucional, medidas de engenharia e medidas de remediação.

As **medidas de controle institucional** podem ser entendidas como os instrumentos e ações de natureza administrativa e legal, com objetivo de reduzir o risco potencial de exposição dos receptores à contaminação e manter a integridade do processo de remediação. Estas medidas englobam, entre outras ações, restrições de acesso a áreas contaminadas e de uso de recursos naturais (tais como restrições ao uso de solos, de águas subterrâneas, de águas superficiais, de edificações e ao consumo de alimentos).

As **medidas de engenharia**, por sua vez, atuam sobre os caminhos de migração dos contaminantes visando minimizar ou eliminar a exposição de um receptor a substâncias contaminantes. Tais medidas não objetivam a redução da massa das substâncias químicas de interesse, mas sim o controle da exposição, e englobam escavação, recobrimento, encapsulamento, impermeabilização ou pavimentação da área impactada e controle de intrusão de vapores. Yoshikawa et al. (2014) acrescentam que, sendo estas medidas diretamente associadas à dinâmica de ocupação da área, eventuais mudanças no uso da área podem implicar em mudanças nos cenários de exposição dos receptores e, conseqüentemente, as medidas de engenharia devem ser redimensionadas.

As **medidas de remediação** visam à remoção ou redução da massa dos contaminantes a níveis de risco toleráveis, à prevenção da migração destes contaminantes através do solo ou à diminuição/eliminação do potencial tóxico dos contaminantes (atenuação).

As tecnologias de remediação podem ser classificadas segundo o local de sua aplicação da seguinte forma:

a) **in situ**: quando são aplicadas sem a remoção do meio físico contaminado (sem escavação);

b) **ex situ**: quando ocorre a remoção física do meio contaminado (com escavação). Quando aplicadas no local onde ocorre a contaminação são denominadas *on site*. Caso contrário, quando o tratamento é realizado em local fora da área onde ocorre a contaminação, são denominadas *off site*.

Yoshikawa et al. (2014) descrevem que tradicionalmente as técnicas de remediação contemplavam a contenção, escavação e tratamento *off site* do meio contaminado, mas a partir dos anos 80 e 90 as tecnologias *in situ* gradativamente conquistaram o mercado para este fim. No entanto, o sucesso da utilização destas técnicas está diretamente relacionado ao controle/remoção da fonte primária de contaminação e ao nível de detalhamento da investigação da área.

As tecnologias de tratamento *in situ* são mais fáceis de serem implementadas já que não envolvem escavações, transporte de materiais nem disposição final. No entanto, não são indicadas em solos com alta heterogeneidade, baixa condutividade hidráulica, quando há presença de fase livre ou ocorre migração dos contaminantes até regiões inacessíveis. Nestes casos, as tecnologias *ex situ* são mais adequadas (MARQUES, 2012).

A seguir é apresentada uma descrição sucinta de algumas tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas contaminados por hidrocarbonetos, usualmente aplicadas em postos revendedores.

#### 2.5.2.1 Tratamento Químico

O tratamento químico consiste na mistura superficial ou injeção profunda no solo ou águas subterrâneas contaminadas de produtos químicos os quais promovem a oxidação, redução, polimerização ou precipitação dos contaminantes. A oxidação química será abordada com mais detalhes no Capítulo 2.6, pois está diretamente relacionada ao estudo desenvolvido nesta dissertação.

#### 2.5.2.2 Remoção e redistribuição de solos

A remoção e disposição de solos é uma prática consagrada na remediação de solos contaminados que consiste na escavação e remoção do solo contaminado, transporte, tratamento *ex situ* e disposição final do solo removido.

Esta prática apresenta a vantagem de eliminar um dos principais focos da contaminação na zona não saturada. Contudo, a remoção do solo contaminado deve ser realizada observando os procedimentos de segurança para que não ocorra a propagação da contaminação para outra área, inicialmente não afetada, nem a intensificação da exposição ao risco. Além disto, pode tornar-se inviável

economicamente, considerando-se os custos de remoção, transporte, tratamento e disposição final (CETESB, 2016b).

#### 2.5.2.3 Biorremediação

A biorremediação é uma técnica de biodegradação de contaminantes presentes no solo e em águas subterrâneas pela ação de microrganismos e/ou suas enzimas, transformando um grande número de compostos orgânicos tóxicos em outros compostos não tóxicos ou menos tóxicos. A biorremediação pode ser aplicada *in situ* ou *ex situ* (LEO et al.,).

Quando a biorremediação ocorre sem a interferência humana faz parte dos processos de atenuação natural dos contaminantes. A atenuação natural pode envolver processos destrutivos (tal como a *biorremediação intrínseca*) ou não destrutivos (diluição por recarga do aquífero, dispersão hidrodinâmica, adsorção em partículas sólidas do solo, volatilização e estabilização, por exemplo).

Normalmente, a biorremediação intrínseca é um processo lento, necessitando longo tempo para alcançar níveis aceitáveis de concentração dos contaminantes. No entanto, podem ser criadas condições ideais para a ação dos microrganismos no solo e nas águas subterrâneas, estimulando o crescimento da população dos microrganismos, tais como a bioestimulação e bioaugmentação (LEO et al.,).

#### 2.5.2.4 Bombeamento e Tratamento (P&T, do inglês *Pump and Treat*)

Bombeamento e tratamento é um dos métodos de remediação mais antigo e amplamente utilizado para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas (CETESB, 2016b). Consiste no processo físico de extração da fase livre ou da água subterrânea contaminada (fase dissolvida) da zona saturada através de poços de extração. A água contaminada é bombeada pelos poços de extração até a superfície para posterior tratamento.

Este método pode ser utilizado tanto para remoção da massa de contaminante quanto para prevenir a migração da pluma de contaminação. Quando utilizado como estratégia de remediação, os poços de extração são localizados na área de maior concentração dos contaminantes, ou seja, no centro da pluma de contaminação.

Quando utilizado com objetivo de conter a migração do contaminante, para minimizar o risco deste atingir o lençol freático ou receptores sensíveis, os poços de extração são localizados nos limites da pluma de contaminação, junto à frente de expansão da mesma (CETESB, 2016b).

O sistema de bombeamento é eficiente na remoção de grandes volumes de contaminantes no início do tratamento. Porém, após determinado período de tempo, a taxa de remoção dos contaminantes tende a um valor muito baixo e a concentração dos contaminantes tende a se estabilizar (CETESB, 2016b).

#### 2.5.2.5 Extração Multifásica (MPE, do inglês *Multi Phase Extraction*)

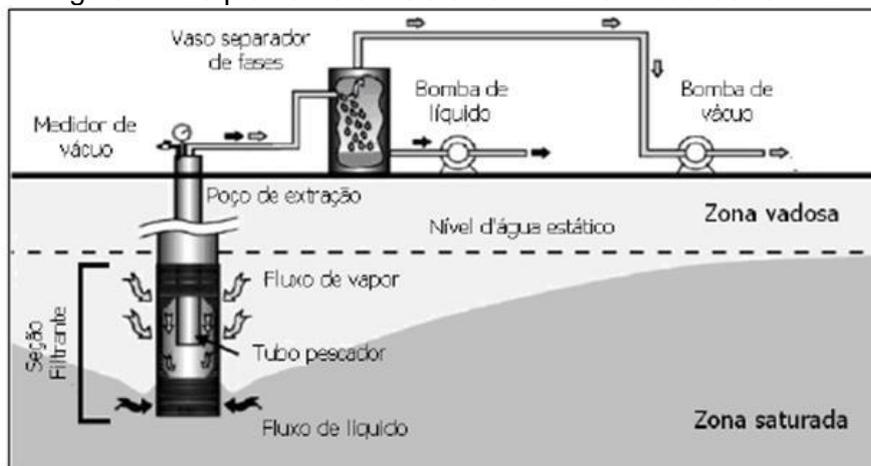
Extração Multifásica é uma tecnologia de remediação *in situ* que extrai simultaneamente vapores orgânicos presentes na zona não saturada, fase livre sobrenadante ao aquífero ou aprisionada na zona não saturada do solo, umidade do solo ou água subterrânea contendo compostos orgânicos dissolvidos.

O princípio de funcionamento da Extração Multifásica é a aplicação de vácuo nos poços de extração, os quais devem interceptar a zona não saturada, franja capilar e zona saturada. Pela aplicação de vácuo nos poços de extração, um gradiente de pressão é gerado, forçando o movimento das fases livre, vapor e dissolvida na direção destes pontos. Ocorre simultaneamente um aumento da biodegradação aeróbica dos contaminantes, decorrente da circulação forçada de ar (oxigênio) na zona não saturada do solo. O material removido deve ser direcionado para o sistema de tratamento (ESTEVES, 2012).

A MPE pode ser configurada em três modalidades de extração, a Duas-fases (TPE, do inglês *Two Phase Extraction*), a Dupla-fase (DPE, do inglês *Dual Phase Extraction*) e a *Bioslurping* (US ARMY, 1999). Na modalidade TPE, gás e líquido são transportados à superfície dentro da mesma tubulação, conforme esquematizado na Figura 7. Na DPE, gases e líquidos são conduzidos à superfície em dutos separados, empregando-se uma bomba submersa para o bombeamento da fase líquida e outra bomba na superfície para a geração do vácuo, conforme representado na Figura 8.

A configuração *Bioslurping* é uma variação da TPE, onde a posição do tubo é ligeiramente ajustada acima ou abaixo do nível da água subterrânea, visando a maximizar a extração de produto em fase livre (US ARMY, 1999).

Figura 7 - Esquema de um sistema MPE na modalidade TPE



Fonte: Adaptado de US ARMY (1999)

Figura 8 - Esquema de um sistema MPE na modalidade DPE



Fonte: Adaptado de US ARMY (1999)

#### 2.5.2.6 Extração de vapores do solo

A extração de vapores do solo é uma técnica de remediação *in situ* que consiste na extração dos contaminantes pela volatilização devido à circulação de ar ou oxigênio através do subsolo. Em função do aumento da concentração de oxigênio dissolvido ocorre simultaneamente um aumento da biodegradação aeróbica dos contaminantes. Essa técnica é adequada para a extração de compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou compostos não voláteis que sejam biodegradáveis aerobicamente. Bastante aplicável no tratamento de solos contaminados por BTXE, por serem os compostos mais solúveis e voláteis presentes na gasolina (SCHMIT, 2010).

## 2.6 ISCO - OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU*

A oxidação química *in situ*, conhecida como ISCO (do inglês *In-Situ Chemical Oxidation*) consiste na injeção de oxidantes químicos diretamente na subsuperfície do meio a ser remediado (PAGLIARANI et al, 2012). É muito empregada na remediação de solo e águas subterrâneas por hidrocarbonetos em postos revendedores, podendo ser aplicada a diversos tipos de solo.

A partir da década de 90, verifica-se um crescimento na utilização dos processos que utilizam a oxidação química na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos (MARQUES, 2012). Processos de oxidação química têm-se mostrado eficientes na degradação de compostos tóxicos e recalcitrantes, além de apresentar baixo custo operacional frente a outras técnicas de remediação, tais como extração de vapor no solo ou escavações para tratamento *ex situ* (FISCHER et al, 2001<sup>8</sup> apud SOARES, 2008).

Na Tabela 4 estão apresentados alguns dos agentes oxidantes mais comumente empregados, sendo o poder oxidante comparativo dado em termos do potencial padrão de redução.

Tabela 4 - Potencial de redução de algumas espécies.

<b>Espécies</b>	<b>Potencial de redução, (em volts, 25°C)</b>
	Referência: Eletrodo Normal de Hidrogênio
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Radical sulfatil <sup>*</sup>	2,60
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: DOMENECH et al (2001); (\*) USEPA (2004)

Os processos oxidativos envolvem reações de oxidação/redução pelas quais os compostos orgânicos indesejáveis são degradados em outros compostos que podem ser assimilados nos ciclos da natureza. A oxidação química é

<sup>8</sup> FISCHER, N. M.; Reed, T.; Camrud, D. and Madsen, C. (2001). BTEX/TPH remediation using an oxygen release compound. Proceedings of the Battelle sponsored sixth international *in-situ* and *on-site* bioremediation symposium, San Diego, California, June 4-7

caracterizada por degradar a grande maioria dos contaminantes orgânicos através de reações de oxidação dos compostos presentes no meio e redução do agente oxidante.

A oxidação química vem atraindo o interesse das empresas sob o ponto de vista custo X benefício, uma vez que a oxidação biológica, apesar de viável, é uma opção lenta considerando a cinética da reação, e nem sempre atende às restrições de limite de tempo impostas.

Cabe acrescentar que, embora muitos dos oxidantes químicos venham sendo empregados no tratamento de águas residuais há décadas, somente há poucos anos eles têm sido usados para tratar *in situ* as águas subterrâneas e solo contaminados por hidrocarbonetos (ROMERO et al, 2009; SILVA e ALDEIA, 2014). Estudos relatam que a primeira aplicação de processo de remediação por oxidação química *in situ* foi registrada em 1984; até esta data, águas subterrâneas contaminadas eram bombeadas para fora do meio em que se encontravam e tratadas *ex situ* por agentes oxidantes (SILVA e ALDEIA, 2014).

### **2.6.1 Processos Oxidativos Avançados - POAS**

Uma classe específica de processos de oxidação química que tem atraído o interesse de inúmeros pesquisadores e tem-se mostrado como uma alternativa na remediação de áreas contaminadas, principalmente nas duas últimas décadas, é a classe dos Processos Oxidativos Avançados (POAS). Esta técnica tem-se mostrado eficiente na degradação de inúmeros compostos tóxicos e recalcitrantes, resistentes à ação direta dos agentes oxidantes convencionais.

Os POAs são caracterizados pela geração e utilização de espécies transitórias poderosas, principalmente o radical livre hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) (DOMENECH et al, 2001). O radical hidroxila apresenta forte potencial de redução e reage com extensa variedade de compostos orgânicos, promovendo, geralmente, a sua completa mineralização. Ainda, esta espécie apresenta velocidade de reação com compostos orgânicos  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápida do que oxidantes alternativos, tais como o ozônio (DOMENECH et al, 2001).

Os custos operacionais para geração dos radicais  $\bullet\text{OH}$  são relativamente mais altos do que os custos da atenuação natural ou biorremediação. Assim, os POAS são utilizados nos casos da oxidação de compostos orgânicos resistentes,

os quais demandam longo tempo para atingir as concentrações alvo desejadas pela degradação biológica. Também são preferidos quando há a presença de materiais não biodegradáveis ou tóxicos, os quais acarretam dificuldades operacionais, visto que os microrganismos podem ser sensíveis às condições ambientais e/ou às características do efluente.

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POAs são processos limpos, ou seja, não formam subprodutos perigosos cuja disposição final acaba por tornar-se um problema, e podem ser empregados para a degradação de compostos orgânicos na fase gasosa, aquosa ou adsorvidos em matrizes sólidas. Ainda, para estes autores, os POAs apresentam as vantagens de, geralmente, não serem necessários pós-tratamentos e o fato de serem processos não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros.

### **2.6.2 Principais oxidantes utilizados na oxidação química *in situ***

Inúmeros são os oxidantes que podem ser empregados na degradação *in situ* de áreas contaminadas. Cabe salientar, no entanto, que a eficiência de cada um desses reagentes não decorre apenas do seu potencial de redução ou dos radicais formados pelas reações de decomposição. Outros fatores também devem ser levados em conta, relacionados tanto aos contaminantes quanto ao meio (matriz solo) onde se encontra o contaminante de interesse. Aspectos relacionados aos contaminantes a serem degradados que devem ser considerados são, por exemplo, sua estrutura, concentração e interações com o oxidante. Com relação às características da matriz do solo onde os oxidantes serão injetados, fatores tais como pH, matéria orgânica naturalmente presente no solo, temperatura, alcalinidade, porosidade do solo podem provocar desempenho diferenciado do oxidante (SILVA e ALDEIA, 2014).

Por estas razões, a quantidade de oxidante utilizada deve considerar não apenas a quantidade estequiométrica necessária para degradar os contaminantes presentes, como também a Demanda de Oxidante do Solo (SOD, do inglês *Soil Oxidant Demand*). O consumo de oxidante será maior no caso do solo conter espécies que reajam facilmente com o oxidante empregado, competindo com o consumo do oxidante.

Previamente à definição do oxidante e do sistema de remediação a ser empregado, ensaios de tratabilidade em escala de bancada tornam-se importantes, para comparar a eficiência dos diferentes oxidantes frente aos principais contaminantes presentes e frente às diferentes condições da área a ser remediada.

### 2.6.2.1 Peróxido de Hidrogênio / Reagente Fenton

O peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um forte agente oxidante (potencial de redução 1,78 V). No entanto, ele se torna mais forte na presença de sais de ferro, em meio ácido, formando o radical hidroxila  $\bullet\text{OH}$ , cujo potencial de redução é 2,8 V.

A oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos foi relatada há mais de um século por Fenton. Na reação de Fenton clássica, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como oxidante e os íons ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$  como catalisador, em meio ácido, produzindo o radical hidroxila e íon férrico  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme a Equação 1:



A decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por sais ferrosos é uma reação exotérmica, e envolve inúmeras reações radicalares em cadeia.

Os radicais hidroxilas gerados podem rapidamente participar em duas reações: não havendo substrato para ser oxidado, o radical hidroxila oxida outro íon ferroso, conforme a Equação 2 (NOGUEIRA et al., 2007; TAKASHINA, 2013; TEIXEIRA E JARDIM, 2004) ou oxida a matéria orgânica presente (genericamente denominada RH), conforme representado na Equação 3 (TAKASHINA, 2013):

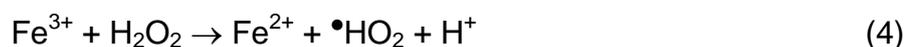


A reação apresentada na Equação 2 ocorre quando há um excesso de íons ferrosos. É uma reação improdutiva que diminui a eficiência da oxidação dos poluentes orgânicos. A fonte do íon ferroso pode ser por ocorrência natural no

solo ou na água subterrânea, ou, no caso de concentração natural insuficiente para promover a reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pode ser injetado antes deste. O sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) é o sal de ferro mais utilizado nestes casos.

Tanto os sais ferrosos quanto férricos são eficientes para a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila. Por conta da baixa solubilidade do hidróxido férrico (Fe(OH)<sub>3</sub>) e da reação com íons férricos ocorrer de forma mais lenta, na maioria das aplicações utiliza-se o Fe<sup>2+</sup> como catalisador (ANDRADE, 2005).

Em pHs inferiores a 3, a reação de Fenton é autocatalítica, e os íons ferrosos podem ser regenerados por dois caminhos: conforme a Equação 4 ou Equação 5 (ANDRADE, 2005):



O peróxido de hidrogênio, quando presente em excesso, pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, gerando radicais hidroperoxilas, conforme demonstrado na Equação 6. Tanto os radicais hidroxilas (•OH) quanto os radicais hidroperoxilas (•HO<sub>2</sub>) podem oxidar a matéria orgânica. No entanto, os radicais hidroperoxilas são indesejados por apresentarem menor potencial de redução do que o radical hidroxila e, conseqüentemente, prejudicar o desempenho do processo de remediação (MARQUES, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).



A eficiência do processo oxidativo com a utilização o reagente Fenton para a degradação de contaminantes orgânicos tem sido largamente estudada, demonstrando resultados satisfatórios na remoção de contaminação por derivados de petróleo (LOURO, 2010; ZANINI et al., 2017).

Muito embora estudos comprovem a eficiência da aplicação do reagente Fenton no tratamento de solos e águas subterrâneas *in situ* para a degradação de inúmeros contaminantes, a necessidade de pH baixo, na faixa de 3 a 5, é um inconveniente desta reação por afetar negativamente as propriedades e a qualidade do solo. Segundo Andrade (2005), em pH acima de 3 é favorecida a

formação de hidróxido férrico, composto praticamente inativo na reação Fenton. Assim, modificações vêm sendo implementadas na reação Fenton para viabilizar sua utilização em pH próximo ao neutro.

Outra desvantagem da utilização do Reagente Fenton é a possibilidade de serem geradas quantidades significativas de gases, podendo provocar acidentes operacionais em decorrência do aumento da pressão, com o risco de explosões.

#### 2.6.2.2 Persulfato

O persulfato é um poderoso oxidante inorgânico que vem sendo largamente empregado na remediação *in situ* de compostos orgânicos clorados e não-clorados, tais como os compostos BTXE e PAHs (BLOCK et al., 2004). Considerando a sua maior solubilidade em água, o persulfato de sódio tem sido o preferido nas aplicações ambientais.

Em meio aquoso o persulfato se dissocia em ânions persulfatos ( $S_2O_8^{2-}$ ) cujo potencial de redução é de 2,01 V, conforme Equação 7:



Além da oxidação direta, o íon persulfato pode ser dissociado em radical livre sulfatil ( $\bullet SO_4^-$ ), por meio de um agente iniciador (Equação 8). O potencial de redução do radical sulfatil é igual a 2,6 V, quase tão alto quanto o do radical hidroxila (2,8 V). A oxidação com persulfato ou radical sulfatil apresenta a vantagem de ser mais rápida cineticamente quando comparada a outros oxidantes. Ainda, o radical sulfatil é mais estável do que o radical hidroxila, podendo transpor maiores distâncias (SILVA e ALDEIA, 2014; BLOCK et al., 2004).



#### 2.6.2.3 Permanganato

O permanganato de potássio é um oxidante amplamente empregado na degradação de contaminantes. Apesar do potencial de oxidação ser inferior aos demais oxidantes apresentados (1,7 V), ele tem sido frequentemente empregado na degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo por ser uma alternativa

eficiente, de baixo custo e que apresenta menor risco de explosão (JARDIM e CANELA, 2004).

Devido a sua baixa solubilidade, ele pode ser substituído pelo permanganato de sódio, que é mais solúvel, mas que, no entanto, é mais caro.

#### 2.6.2.4 Ozônio

O ozônio (O<sub>3</sub>) é um gás incolor também utilizado como oxidante na remediação de áreas contaminadas. Apresenta elevado potencial de redução (2,07 V), porém é extremamente instável. Assim, deve ser gerado na própria área a ser remediada (SILVA e ALDEIA, 2014).

#### 2.6.3 Aplicação do agente oxidante *in situ*

A injeção dos produtos químicos é simples, sendo os poços de injeção e as ponteiros de injeção as técnicas mais frequentemente empregadas. Silva e Aldeia (2014) apresentam as seguintes vantagens no uso destas técnicas:

- não requerem equipamentos complexos;
- baixo custo de infraestrutura;
- facilidade de escalonamento;
- facilidade de combinar diferentes técnicas.

Os poços de injeção são poços temporários ou permanentes instalados na área de concentração dos poluentes, conforme demonstrado na Figura 9, enquanto as ponteiros de injeção são cravadas diretamente no solo até alcançarem a área a ser remediada.

A aplicação dos oxidantes pode ser realizada por meio da ação da gravidade ou injetada a baixas pressões, pelo método *Direct Push*.

A associação desta técnica com a lavagem do solo com soluções de tensoativos tem sido empregada com sucesso, pois os tensoativos promovem o aumento da solubilidade dos contaminantes favorecendo, conseqüentemente, sua dessorção da matriz do solo, aumentando o desempenho do sistema de remediação empregado (MARQUES, 2012).

Figura 9 - Representação da injeção de produtos químicos por poços de injeção



Fonte: Elaborado por Carolina Correa

#### 2.6.4 Desafios no emprego da ISCO

Segundo SILVA e ALDEIA (2014), o uso da oxidação química oferece uma série de vantagens frente a outras técnicas de remediação, tais como a destruição *in situ* dos contaminantes, o reduzido custo de operação e monitoramento, a rápida destruição dos contaminantes e a compatibilidade com outras técnicas de tratamento (atenuação natural, por exemplo).

Apesar da grande aceitação desta técnica, estes autores apontam alguns aspectos que devem ser considerados no momento do planejamento da remediação:

- baixa permeabilidade da área onde serão aplicados os oxidantes pode interferir no desempenho do processo;
- consumo do oxidante pela matéria orgânica e inorgânica naturalmente presente no solo;
- no caso de utilização do reagente FENTON, risco de acidentes operacionais e explosões, devido à formação de gases;
- rebote ou *rebound* dos contaminantes, logo após a aplicação do oxidante, principalmente devido à solubilização da fase adsorvida no solo;

- alterações significativas da geoquímica do aquífero decorrente da precipitação de minerais e consequente obstrução de poros;
- cuidados referentes à saúde e segurança dos operadores que lidam com os oxidantes;
- migração indesejada da pluma de contaminação decorrente de injeção inadequada dos produtos químicos.

## 2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Percebe-se que são inúmeras as tecnologias propostas para remediação de áreas contaminadas. Neste estudo, foram destacadas algumas das técnicas usualmente empregadas em postos revendedores para a remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos sem, no entanto, a pretensão de esgotar o tema.

A seleção de uma ou outra técnica, assim como a associação entre elas, depende de diversos fatores, conforme a matriz contaminada, a natureza do contaminante, o grau de contaminação e, não se pode deixar de considerar, os recursos disponíveis.

A metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas estabelece uma série de etapas no sentido da caracterização da eventual área afetada e estabelecimento do modelo conceitual de exposição. Um correto detalhamento do modelo conceitual oferece subsídios para a concepção do projeto de intervenção mais efetivo ao local, em função do risco associado.

Contudo, considerando que a elaboração de uma investigação ambiental detalhada com análise de risco envolve custos relativamente altos, não são raras as vezes que os empreendedores abrem mão de sua realização e optam por adotar medidas de intervenção padronizadas oferecidas pelas empresas de consultoria.

Se, por um lado, esta solução oferece uma economia em avaliações iniciais da área de interesse, por outro lado, erros podem ser cometidos, resultando em consumo de recursos materiais e financeiros, assim como dispêndio desnecessário de tempo, que poderiam ser evitados. A seleção da técnica de

intervenção sem a devida fundamentação científica pode determinar a ineficiência do sistema adotado.

De qualquer sorte, o que resta claro é que cada vez está mais crescente o emprego de soluções menos invasivas e que impliquem em redução de custos operacionais. Neste sentido, a oxidação química *in situ* é uma tecnologia que vem sendo amplamente utilizada, e que oferece resultados eficazes na eliminação do contaminante.

Neste estudo, propõe-se a avaliação das estratégias de remediação adotadas em postos revendedores que tiveram sua área contaminada, envolvendo a tomada de decisão no gerenciamento do risco, assim como do direcionamento das ações de reabilitação adotadas.

Não é correto afirmar que uma investigação ambiental deva obrigatoriamente seguir um roteiro rígido; portanto, pretende-se neste estudo avaliar as etapas essenciais para o sucesso das ações empreendidas.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

De forma a atender ao objetivo de avaliar as práticas de gerenciamento de áreas contaminadas em postos revendedores de combustíveis, foi solicitada autorização à Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – FEPAM, para utilizar a documentação apensada aos Processos Administrativos de Licenciamento Ambiental de empreendimentos do ramo Comércio Varejista de Combustíveis.

A documentação corresponde aos relatórios elaborados pelas empresas de consultoria responsáveis pelas etapas de monitoramento, investigação ambiental, instalação e acompanhamento da eficiência do sistema de remediação adotado, os quais subsidiaram a tomada de decisões e correções no processo.

Por uma questão de confidencialidade, ao longo deste trabalho, os empreendimentos selecionados não são identificados, tampouco as empresas de consultoria envolvidas e os laboratórios responsáveis pelas análises químicas.

Cabe esclarecer que as ações empreendidas nos casos de estudo foram realizadas por diferentes empresas de consultoria, assim como as amostras coletadas foram analisadas por diferentes laboratórios. Mesmo num mesmo caso de estudo, houve alteração das empresas contratadas ao longo do processo. Porém, em todos os casos sempre foi utilizado laboratório cadastrado no órgão ambiental e, segundo as cadeias de custódia das amostragens, foram empregados métodos de amostragem e preservação de amostras condizentes com as normas técnicas. Junto aos resultados das análises são indicados os Limites de Detecção do Método (LDM) ou Limites de Quantificação (LQ), os quais, segundo a Resolução CONAMA 420/2009 correspondem, respectivamente, a menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado e a menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente, com precisão e exatidão, pelo método utilizado.

A seleção dos empreendimentos para este estudo foi por meio de consulta ao Banco de Dados da FEPAM (FEPAM, 2016).

Os casos estudados foram selecionados entre os empreendimentos do ramo de atividade “Comércio Varejista de Combustíveis” classificados quanto à

contaminação em “Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação – AMR” ou “Área Reabilitada para o uso Declarado – AR”.

Este critério foi estabelecido para que a seleção indicasse empreendimentos nos quais já tivesse sido constatada contaminação do solo ou águas subterrâneas em patamares superiores aos valores orientadores das referências normativas e nos quais as etapas do gerenciamento de área contaminada já tivessem sido concluídas, para que fosse possível a análise e comparação dos processos empregados.

A consulta ao Banco de Dados da FEPAM indicou que em 01/07/2016 havia 336 empreendimentos no Estado do Rio Grande do Sul (exceto Porto Alegre, cujo licenciamento era de competência municipal nesta data) que atendiam a estes critérios, sendo 109 AMR e 227 AR.

Entre estes 336 empreendimentos, encontravam-se todos aqueles cujos resultados das análises do monitoramento do solo e/ou águas subterrâneas, em algum momento, indicaram valores superiores aos valores orientadores, mas não que necessariamente tivessem aplicado as etapas do GAC propriamente ditas, conforme a Resolução CONAMA 420/2009. Incluem-se neste rol, por exemplo, empreendimentos nos quais a contaminação foi identificada durante as obras de remoção dos tanques subterrâneos de combustíveis, sendo toda porção de solo contaminado removido neste momento e não acusando mais a existência de contaminação posteriormente. Nestes casos, os empreendimentos são automaticamente classificados pelo órgão ambiental como AMR e não foram objeto deste estudo.

Assim, iniciou-se uma análise prévia nos processos com objetivo de identificar aqueles nos quais tivesse sido realizada a etapa de Investigação Ambiental e aplicada alguma técnica de remediação *in situ*, que não fosse unicamente a remoção e destinação do solo contaminado.

Desta análise preliminar, foram selecionados, aleatoriamente, três casos para estudo. Os três casos estavam classificados como AMR e possuíam Licenças de Operação em vigor, nas quais já estavam incluídas condicionantes relativas ao passivo ambiental. A seguir cada caso selecionado está brevemente apresentado.

a) **Caso de Estudo 1:** neste empreendimento a contaminação foi decorrente de um vazamento de combustível ocorrido durante as obras de substituição dos tanques subterrâneos. Apesar da imediata remoção do solo e da água subterrânea afetados, a área permaneceu contaminada e foram necessárias ações de remediação. Foi empregado o método de oxidação química *in situ*, utilizando o Reagente Fenton como oxidante.

b) **Caso de Estudo 2:** apesar de já em 2001 ter sido relatado problema de estanqueidade em tanques subterrâneos neste empreendimento, nenhuma ação havia sido empreendida até o ano de 2009, quando os tanques subterrâneos antigos foram substituídos. Como é recomendado, toda porção identificada de solo contaminado foi removida durante as obras e foi iniciada a etapa de monitoramento. Tendo em vista a profundidade do nível do lençol freático na região, o que inviabilizava a coleta de água subterrânea nos poços de monitoramento, foi conduzida uma investigação ambiental na área, com coletas de amostras de solo para realização de análises laboratoriais. Os resultados indicaram valores superiores aos orientadores, inclusive com presença de produto em fase livre em dois pontos de sondagem. Foi empregada a técnica de Extração Multifásica - MPE, seguida pela oxidação química *in situ*, com Reagente Fenton.

c) **Caso de Estudo 3:** havia registros de uma contaminação antiga nesta área, já tendo sido realizadas intervenções em 2008 e em 2010, porém sem resultados satisfatórios. Em 2011, foi realizada nova investigação ambiental na área afetada, a qual indicou que a contaminação atingia inclusive áreas externas aos limites do empreendimento. Frente aos resultados da Análise de Risco à Saúde Humana foi recomendado o monitoramento da área afetada. No entanto, durante o monitoramento foi verificada a presença de produto em fase livre em poço de monitoramento localizado fora dos limites do empreendimento e, portanto, o posicionamento inicial foi reconsiderado e recomendada a adoção de ações de intervenção no local. Um sistema de oxidação química *in situ* foi instalado, com a utilização do Reagente Fenton.

Cabe ressaltar que durante a seleção dos casos de estudo, buscou-se primeiramente a seleção de casos onde tivessem sido empregadas diferentes técnicas de remediação, para fins comparativos. No entanto, observou-se que a

técnica predominantemente empregada na época era a oxidação química *in situ* com o emprego do Reagente Fenton. Verificou-se que mais recentemente outros oxidantes têm sido empregados, tais como o persulfato de sódio, devido principalmente aos menores riscos de segurança associados. No entanto, os empreendimentos que empregaram este oxidante ainda não se encontravam na fase AMR ou AR, que era o critério estabelecido para a seleção.

Após a seleção dos três casos de estudo, partiu-se para uma análise detalhada dos documentos. Para cada caso, foi verificada a estrutura atual do empreendimento, elaborado um histórico de eventos pertinentes que justificassem e/ou sugerissem a origem da contaminação, assim como foram avaliadas as intervenções empreendidas no sentido de eliminar ou minimizar os impactos ambientais. Após, foram compiladas as atividades de GAC realizadas, em ordem cronológica, elaborando-se tabelas comparativas dos monitoramentos realizados ao longo do tempo, para uma melhor compreensão dos resultados observados.

Todas as informações foram extraídas dos documentos apensados nos Processos Administrativos de cada empreendimento. Apenas foram analisadas e apresentadas de forma integrada, para facilitar a interpretação dos resultados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentada uma descrição das características dos empreendimentos selecionados, das etapas de avaliação do passivo ambiental e das medidas de reabilitação aplicadas em cada caso. Além disso, ao final de cada caso são discutidas as medidas adotadas e sugeridas ações complementares, caso tenham sido identificadas oportunidades de melhoria no processo adotado.

### 4.1 CASO DE ESTUDO 1 – DOM PEDRITO

O empreendimento do Caso de Estudo 1 é localizado no município de Dom Pedrito, região sudoeste do Estado, em uma área de 635 m<sup>2</sup>. Não consta no Banco de Dados da FEPAM a data de instalação do empreendimento, porém há informações da existência de tanques subterrâneos de combustíveis no local desde 1983.

A pista de abastecimento apresenta piso impermeabilizado, em bom estado de conservação, conectado por canaletas periféricas à caixa separadora de água e óleo. O empreendimento não realiza as atividades de lavagem de veículos nem de troca de óleo lubrificante. Atualmente, a tancagem é composta por dois tanques instalados em 2009, sendo um de 30 m<sup>3</sup> para armazenamento de etanol, óleo diesel e gasolina, e outro de 15 m<sup>3</sup>, para armazenamento de gasolina.

O empreendimento é enquadrado como pertencente à Classe 3, devido à existência de favela em cota inferior à do posto e edificação residencial, comercial ou industrial construída em cota inferior à do solo (ABNT, 2014).

#### 4.1.1 Provável origem da contaminação

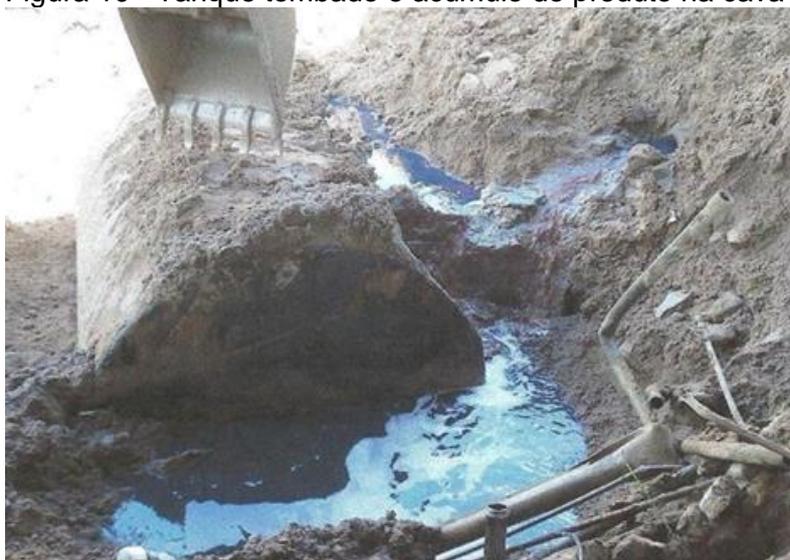
Em novembro de 2009, foram removidos sete tanques existentes no empreendimento, com cerca de 26 anos de uso cada, e instalados os dois tanques que atualmente compõem a tancagem do empreendimento.

Para a remoção dos tanques foram abertas 4 cavas (sendo a cava 01 no local dos tanques TQ 01 à TQ 04, cava 02 no local do TQ 05, cava 03 no local do TQ 06 e cava 04 no local do TQ 07). Durante as obras de substituição dos tanques, houve um acidente quando da remoção do tanque denominado TQ 03,

ocasionando o derramamento de cerca de 10 m<sup>3</sup> de óleo diesel para o interior da cava. Segundo relatado, houve falha da empresa responsável pela inspeção do tanque, que acreditava que o mesmo estivesse vazio quando na realidade continha óleo diesel em seu interior. Na

Figura 10 está apresentada uma fotografia que demonstra o acúmulo do produto no interior da cava após o derramamento.

Figura 10 - Tanque tombado e acúmulo do produto na cava



Fonte: FEPAM (2016)

#### **4.1.2 Procedimento emergencial de remoção do contaminante**

Aproximadamente duas horas após o derramamento, um caminhão coletor de óleo usado ou contaminado efetuou a remoção de cerca de 4,5 m<sup>3</sup> de produto, incluindo o óleo acumulado no interior da cava e o produto residual no interior do tanque TQ 03. No dia seguinte, devido a fortes chuvas que ocorreram, a cava ficou novamente cheia de água contaminada, sendo verificada a presença de 1 a 2 cm de produto em fase livre, conforme se verifica na Figura 11. A mistura fase livre e fase dissolvida foi removida por uma motobomba e destinada para tratamento.

Figura 11 - Fotografias da cava com o efluente contaminado e medição da espessura da fase livre de produto sobrenadante



Fonte: FEPAM (2016)

Após a remoção do efluente contaminado, 14 amostras de solo coletadas do interior de cada cava aberta foram avaliadas para o parâmetro Compostos Orgânicos Voláteis - VOC *in situ* (usando Detector Digital *GasTech Innova-SV*) para verificar a presença de contaminação por hidrocarbonetos. Os resultados das análises *in situ* indicaram solo contaminado apenas na cava onde ocorreu o acidente. Porções de solo nas quais foi observado indício de contaminação (VOC superior a 600 ppm) foram removidas. No total, foram removidos e destinados para tratamento 32 m<sup>3</sup> de líquido e 14 m<sup>3</sup> de solo contaminados.

Ao final dos trabalhos, seis amostras de solo e cinco de água subterrânea foram encaminhadas para análise laboratorial, cujos resultados estão apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6. Em negrito foram destacados os resultados que ultrapassaram os valores orientadores. Estes resultados indicaram que, apesar da remoção do solo e do efluente contaminados durante as obras, a área ainda apresentava elevados índices de contaminação, não somente na cava 01 do tanque onde houve o acidente, mas nas cavas 03 e 04 também.

Tabela 5 - Concentração de hidrocarbonetos em amostras de solo coletadas em novembro/2009, cava 01 (amostras 01 a 03), cavas 02 a 04 (amostras 04 a 06, respectivamente)

Parâmetro	Cava 01			Cava 02	Cava 03	Cava 04	LQ
	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04	Amostra 05	Amostra 06	
Concentração de hidrocarbonetos (mg kg <sup>-1</sup> )							
Benzeno	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	0,005	ND	ND	ND	0,005
Tolueno	6,0	2,4	0,1	ND	ND	ND	0,005
Xilenos	29	13	1,6	ND	ND	ND	0,005
Etilbenzeno	1,7	1,1	0,03	ND	ND	ND	0,005
TPH Total	2.152	1.617	1.520	160	45	90	0,1

ND=não detectado; LQ=Limite de Quantificação

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Tabela 6 - Concentração de hidrocarbonetos em amostras de água subterrânea coletadas em novembro/2009, cava 01 (amostras 01 e 02), cavas 02 a 04 (amostras 03 a 05, respectivamente)

Parâmetro	Cava 01		Cava 02	Cava 03	Cava 04	LQ
	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04	Amostra 05	
Concentração de hidrocarbonetos (µg L <sup>-1</sup> )						
Benzeno	<b>72</b>	<b>71</b>	ND	1,1	<b>95</b>	1,0
Tolueno	214	218	18	14	558	1,0
Xilenos	<b>776</b>	<b>687</b>	141	97	<b>2.993</b>	1,0
Etilbenzeno	68	75	32	15	<b>2.182</b>	1,0
TPH Total	<b>43.215</b>	<b>2.607</b>	ND	<b>2.500</b>	ND	120,0

ND=não detectado; LQ=Limite de Quantificação

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

#### 4.1.3 Investigação ambiental

Para identificar possíveis fontes ativas de contaminação, foi realizado teste de estanqueidade nas linhas e tanques em março de 2010, o qual indicou condição estanque em todo o SASC. Este resultado sugere que não estavam ocorrendo novos aportes de contaminantes por eventual vazamento nas linhas e conexões e, conseqüentemente, que alguma contaminação ainda presente provavelmente seria decorrente do acidente ocorrido.

Para avaliar a existência de passivo ambiental na área, em abril de 2010, foi realizada uma investigação ambiental.

Foram executados quatro pontos de sondagem com trado manual, denominados de S 01 a S 04, com profundidades entre 2,8 m a 4,5 m (profundidade onde atingiu o nível de água subterrânea, sendo que o lençol freático foi interceptado inicialmente a uma profundidade média de 2,87 m).

Durante a realização das sondagens, foram coletadas amostras de solo a cada meio metro de profundidade para leitura de concentrações de VOC *in situ*, as quais detectaram valores nulos. Amostras de solo coletadas na franja capilar, visando à análise química do material mais próximo ao lençol freático, foram encaminhadas para análises químicas.

A investigação ambiental indicou geologia local composta por solo argiloso de coloração vermelho acinzentada.

Após a execução das sondagens, foram instalados quatro poços de monitoramento, (PM 01 a PM 04), nos locais das sondagens S 01 a S 04, respectivamente, de onde foram coletadas amostras de água subterrânea para análise.

O nível de água subterrânea estabilizou-se, em média, a uma profundidade 0,64 m e o fluxo das águas subterrâneas deslocou-se no sentido preferencial para Nordeste. Não foi constatada a presença de produto em fase livre.

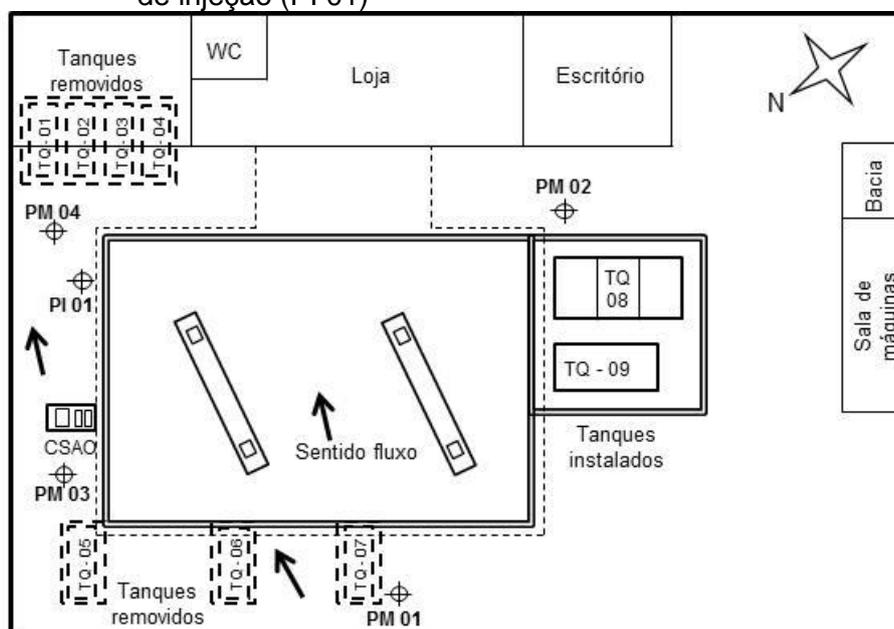
Os resultados laboratoriais das amostras de solo indicaram para os compostos da série BTXE e TPH valores abaixo dos Valores de Intervenção – VI das referências normativas ou abaixo do Limite de Quantificação pelo método utilizado ( $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$  para a série BTXE e  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  para o parâmetro TPH).

As amostras de água subterrânea indicaram concentração dos compostos BTXE abaixo dos valores de intervenção ou abaixo do Limite de Quantificação pelo método utilizado ( $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para a série BTXE e  $120 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para o parâmetro TPH) em todas as amostras.

No entanto, o resultado da análise da água subterrânea coletada junto ao PM 04 para o parâmetro TPH foi  $2.520 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , valor superior ao valor de intervenção da Lista Holandesa ( $600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). Nos demais poços de monitoramento, os resultados da análise da água subterrânea não indicaram contaminação.

Na Figura 12 está apresentado um croqui com a localização da antiga e da nova tancagem (TQ 08 e TQ 09), dos poços de monitoramento instalados (PM 01 a PM 04), do poço de injeção (PI 01, posteriormente instalado) e o sentido preferencial do fluxo das águas subterrâneas.

Figura 12 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 1. tanques removidos (TQ 01 a TQ 07), tanques novos (TQ 08 e TQ 09), poços de monitoramento (PM 01 a PM 04) e ponto de injeção (PI 01)



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Tendo em vista que não havia fonte ativa de contaminação e os resultados indicaram presença de contaminantes pontualmente no PM 04, a empresa responsável pela investigação ambiental recomendou o monitoramento analítico semestral das águas subterrâneas, com o objetivo de acompanhar a possível atenuação natural dos contaminantes.

Foram realizados monitoramentos nos quatro PMs em setembro e novembro de 2010 para o parâmetro TPH na forma fracionada. Os resultados para o PM 04 encontram-se na Tabela 7. Nos demais PMs os resultados mantiveram-se abaixo do LDM.

Tabela 7 - Resultado de TPH fracionado, em amostras de água subterrânea coletadas no PM 04

Parâmetro	Abril/2010	Setembro/2010	Novembro/2010
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			
TPH GRO	NA	1.199	1.112
TPH DRO	NA	14.932	9.418
TPH ORO	NA	609	151
<b>TPH Total</b>	<b>2.520</b>	<b>16.740</b>	<b>10.681</b>

NA=não avaliado, LDM=100  $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Tendo em vista que não houve a esperada atenuação natural dos contaminantes e frente aos elevados valores para o parâmetro TPH nas amostras coletadas junto ao PM 04, em janeiro de 2012 deu-se início à etapa de remediação.

#### **4.1.4 Remediação por oxidação química *in situ***

A remediação foi conduzida por oxidação química *in situ* – ISCO, empregando o reagente Fenton. Foi utilizada solução de peróxido de hidrogênio a 30% como agente oxidante e solução de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  como catalisador.

Considerando o sentido preferencial do fluxo das águas subterrâneas, os reagentes foram injetados no PM 04 e em um poço de injeção, denominado PI 01, instalado a montante da área contaminada.

Os reagentes foram injetados mensalmente por gravidade. Após a injeção dos reagentes, as tampas dos PM 04 e PI 01 eram recolocadas, o que auxiliava na difusão dos reagentes em decorrência da pressão exercida pelos gases liberados na reação.

O sistema de remediação operou durante o período compreendido entre janeiro e novembro de 2012.

No total foram injetados 360 L de reagentes. Durante os dois primeiros meses do tratamento, foram injetados 30 L nos PM 01, PM 02 e PM 03 e o restante distribuído nos PM 04 e PI 01 ao longo do período de remediação, totalizando 155 L no PM 04 e 175 L no PI 01. Não consta nos relatórios informações sobre como foi calculada a quantidade de reagente empregada.

Para a estimativa da remoção de contaminantes, foi considerado o pentano como a espécie representativa dos componentes do óleo diesel e realizado cálculo estequiométrico da reação deste com o peróxido de hidrogênio.

Os resultados analíticos das campanhas de amostragem realizadas durante o emprego da tecnologia ISCO indicaram sempre concentrações abaixo do LDM em todas as análises realizadas nos PM 01, PM 02, PM 03 e PI 01. Os resultados para os compostos BTXE no PM 04 também se mantiveram abaixo do LDM. No entanto, verificou-se no PM 04 uma concentração acima do valor de

intervenção em junho de 2012 para o parâmetro TPH, conforme resultados apresentados na Tabela 8. Durante a remediação, não foi identificada nenhuma fonte ativa visível de contaminação; esse fato sugeriu que as concentrações detectadas ainda eram remanescentes do contaminante derramado durante a remoção dos tanques.

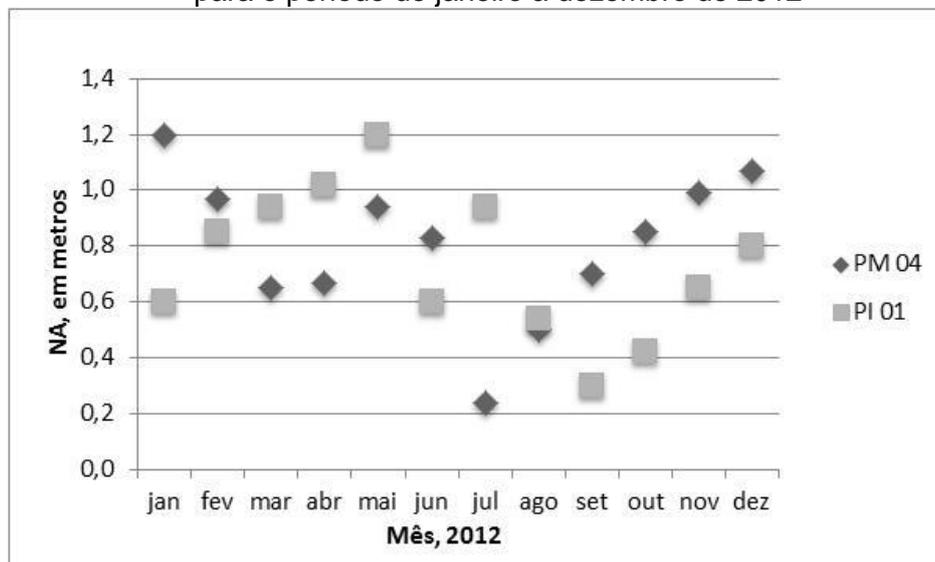
Tabela 8 - Resultados analíticos para o meio águas subterrâneas no PM 04

Parâmetro	Março/12	Junho/12	Dezembro/12
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			
TPH GRO	ND	ND	< 50,0
TPH DRO	165	2.465	< 50,0
TPH ORO	ND	ND	---
TPH Total	165	2.465	---

ND=não detectado, LQ=50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$   
 Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

O nível do lençol freático foi acompanhado durante o período de remediação e os resultados para o PM 04 e PI 01 estão plotados na Figura 13.

Figura 13 - Nível do lençol freático, em m, no PM 04 e no PI 01, para o período de janeiro a dezembro de 2012



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

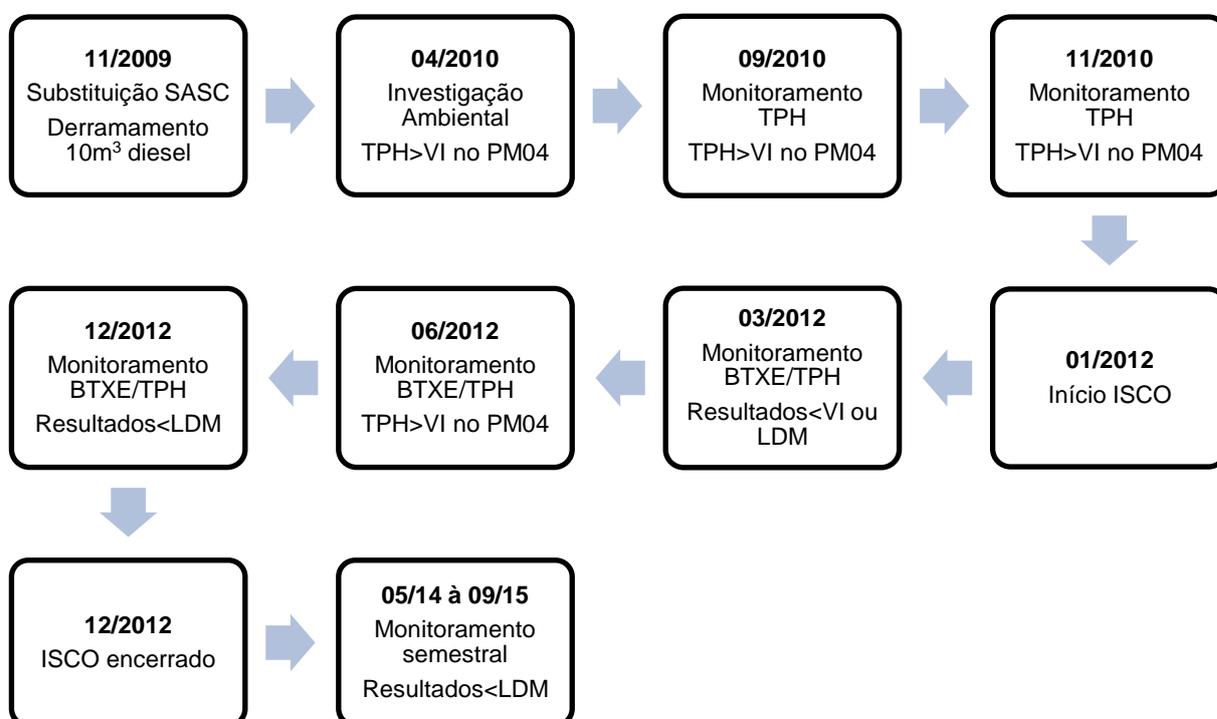
Em dezembro de 2012, o sistema de remediação foi encerrado. O empreendedor não apresentou monitoramentos referentes ao ano de 2013. Foram realizadas campanhas amostrais nos quatro PMs nos meses de maio e

novembro de 2014 e abril e setembro de 2015, cujos resultados indicaram concentrações inferiores ao LDM para todas as substâncias químicas de interesse.

#### 4.1.5 Discussão sobre o processo de Gerenciamento da Área Contaminada

Na Figura 14, está apresentado um fluxograma que resume as principais atividades desenvolvidas no Gerenciamento da Área Contaminada no Caso de Estudo 1.

Figura 14 - Linha do Tempo das ações desenvolvidas no Caso de Estudo 1



Neste Caso de Estudo, o empreendedor estava realizando reformas para substituição da antiga tancagem a fim de adequar as instalações à Norma Técnica que estabelece os componentes necessários no SASC, considerando os aspectos de segurança e preservação ambiental (ABNT, 2014).

Até este momento, o empreendimento não havia apresentado histórico de contaminação. Presume-se que a origem da contaminação tenha sido devida ao acidente ocorrido durante as obras, o que ocasionou o derramamento de cerca de 10 m³ de óleo diesel no solo. A primeira etapa do gerenciamento consiste em

fazer cessar a fonte primária da contaminação, que foi aplicada corretamente. Neste caso, foram adotadas as medidas emergenciais para a remoção do produto extravasado e das fases livre e dissolvida remanescentes, assim como a remoção das porções de solo que ainda apresentassem indícios de contaminação. Tornou-se desnecessária a etapa de avaliação preliminar, pois a possível ocorrência de contaminação no local era evidente.

A etapa de avaliação confirmatória foi então considerada na sequência, tendo sido realizada investigação ambiental, com análises químicas em amostras de solo e de água subterrânea coletadas em pontos selecionados com base nos possíveis focos de contaminação, objetivando verificar a permanência de passivo ambiental na área afetada.

Durante a investigação ambiental, foi realizada a caracterização geológica e hidrogeológica local, indicando, entre outras informações pertinentes, a profundidade do lençol freático e o sentido preferencial das águas subterrâneas, visando a subsidiar a definição das etapas posteriores.

Neste momento, foi identificada contaminação no PM 04. Como não foi detectada a presença de fase livre não foi necessária a adoção de medidas objetivando sua remoção.

Para que seja possível quantificar a massa das substâncias presentes e, conseqüentemente, elaborar o plano de intervenção, a Norma Técnica que estabelece os procedimentos para a realização da Investigação Detalhada indica a necessidade do mapeamento horizontal e vertical dos contaminantes (ABNT, 2013). Contudo, verifica-se que não foi realizada a delimitação da pluma de contaminação, com objetivo de estabelecer seus limites, tampouco avaliação de risco à saúde humana.

Na etapa de intervenção, foi selecionada a tecnologia ISCO utilizando o Reagente Fenton. A aplicação do reagente Fenton com o propósito de oxidação química *in situ* de áreas contaminadas com hidrocarbonetos é uma prática bastante usual em remediações em postos revendedores de combustíveis. A eficiência da utilização do radical hidroxila no tratamento de contaminantes orgânicos é comprovada (LOURO, 2010; ZANINI, 2017). Os reagentes foram aplicados por gravidade; esse procedimento faz com que a dispersão dos

reagentes ocorra sobre a lâmina de água, sendo a mistura na zona de reação controlada pela difusão e não pelo fluxo advectivo.

Nas análises realizadas durante as obras de remoção dos tanques antigos foram verificadas concentrações na água subterrânea nas cavas 03 e 04 acima dos valores orientadores. Mesmo não tendo sido acusada contaminação remanescente nos PM 02, PM 03 e PM 04 na etapa de investigação ambiental, o que sugere a ocorrência de uma atenuação natural dos contaminantes, reagentes foram injetados nestes poços nos dois primeiros meses de tratamento. Esta foi uma prática cautelar, para tratamento de qualquer contaminante presente que porventura não tivesse sido detectado, e que pudesse estar adsorvido na matriz do solo.

Como na etapa de investigação ambiental não foi avaliada a massa de contaminantes presentes, não se tem informação de como foi calculada a quantidade de reagente injetado durante a etapa de intervenção. Ainda, não foram consideradas as características do solo onde os reagentes foram injetados, como por exemplo, matéria orgânica naturalmente presente, a qual compete no consumo de oxidante. Acredita-se que o direcionamento do processo de remediação deu-se por monitoramento dos resultados obtidos na prática.

Para a estimativa de remoção dos contaminantes, foi considerado o pentano como espécie representativa da contaminação e efetuado cálculo estequiométrico da reação deste com o peróxido de hidrogênio. Novamente, este procedimento não considera a demanda de oxidante do solo. Os oxidantes injetados não são seletivos e reagem com qualquer material suscetível à oxidação presente no solo (contaminantes ou não contaminantes). Ainda, a contaminação foi devida ao derramamento de óleo diesel, o que foi confirmado pelos elevados resultados para TPH DRO nas análises amostrais. A composição média do diesel varia em função do petróleo que o originou, mas normalmente situa-se na faixa de 12 a 20 átomos de carbono por molécula, e não os 5 carbonos do pentano.

Conforme os monitoramentos realizados durante o período de remediação, compreendido entre janeiro e novembro de 2012, percebe-se que em março os resultados mantiveram-se abaixo do limite de intervenção voltando a subir na campanha de junho. Isto, provavelmente, ocorreu em consequência das flutuações do nível do lençol freático. Em maio houve um declínio no nível do

lençol freático e os contaminantes podem ter ficado aprisionados como fase retida na zona não saturada do solo, sendo liberados quando o nível do lençol freático começou a subir, alcançando seu máximo em julho. Entretanto, no monitoramento de dezembro, ocasião que o nível das águas subterrâneas era mais profundo, os valores de TPH mantiveram-se abaixo dos valores de referência.

Por esta razão, é importante a manutenção do monitoramento por 2 anos, sendo 4 campanhas semestrais consecutivas, visando a abranger as possíveis flutuações no nível das águas subterrâneas em função das variações pluviométricas.

Não tendo sido realizada a avaliação de risco à saúde humana decorrente da contaminação identificada, a meta de remediação esperada são os valores orientadores da Resolução Conama 4520/2009. Assim, a remediação foi mantida até que a concentração das substâncias químicas de interesse estivesse abaixo dos valores estabelecidos da referida resolução.

Por fim, na etapa de monitoramento para reabilitação, os resultados não indicaram concentrações das substâncias químicas de interesse acima dos valores de referência. Porém, comenta-se que os PMs estão localizados a montante da área afetada, considerando o sentido preferencial do fluxo das águas subterrâneas.

Durante a etapa de remediação, a injeção dos reagentes nos PM 04 e PI 01, localizados a montante da área afetada, foi estratégica, pois o sentido do fluxo subterrâneo auxiliava na dispersão dos reagentes no sentido da área contaminada. Mas para avaliação da efetividade da remediação a campanha deveria ser realizada a jusante da área afetada, o mais próximo desta.

#### **4.1.6 Conclusão do Caso de Estudo 1**

Com base nos resultados apresentados, percebe-se que no momento do acidente foram adotadas as medidas emergenciais para a remoção do contaminante, objetivando conter a contaminação e não aumentar a área afetada.

Por se tratar de contaminação localizada e de pequena abrangência não foram cumpridas todas as etapas previstas em uma investigação detalhada. Manteve-se o monitoramento semestral das SQI, sendo empregada oxidação química via reagente Fenton com vistas à redução dos contaminantes. Não foi

realizada a análise de risco, porém a remediação foi mantida até serem atingidas as concentrações legalmente estabelecidas para as SQI. Os monitoramentos realizados nas quatro campanhas semestrais consecutivas indicaram que a remediação empregada atingiu as metas de reabilitação pretendidas.

No entanto, para que seja possível confirmar a efetividade do sistema de remediação, entende-se necessária a realização de uma campanha amostral para os parâmetros TPH e BTXE em ponto localizado a jusante da antiga área de tancagem, onde ocorreu o derramamento de diesel. Caso os resultados indiquem nenhuma SQI em concentração superior aos VI, a área poderá ser classificada como Área Reabilitada, segundo os critérios da Resolução CONAMA 420/2009.



## 4.2 CASO DE ESTUDO 2 – OSÓRIO

O empreendimento objeto do Caso de Estudo 2 é localizado no município de Osório, região leste do Estado, na planície costeira, em uma área de 3.408 m<sup>2</sup>, instalado no ano de 1972. A pista de abastecimento é provida de piso impermeabilizado, dotado de canaletas periféricas metálicas, em bom estado de conservação. Quanto à tancagem, atualmente o posto conta com cinco tanques subterrâneos de combustíveis, sendo um de 15 m<sup>3</sup>, três de 30 m<sup>3</sup> e um de 60 m<sup>3</sup>, utilizados para armazenamento de gasolina, etanol e óleo diesel. O posto revendedor possui, ainda, um tanque subterrâneo para armazenamento de óleo lubrificante usado ou contaminado.

O empreendimento realiza as atividades de lavagem de veículos (leves e pesados) e troca de óleo lubrificante. Possui uma caixa separadora de água e óleo que recebe os efluentes gerados em todas as áreas do empreendimento.

O empreendimento é enquadrado como pertencente à Classe 2, devido à existência de poço de água artesiano utilizado para consumo humano num raio de 100 m a partir de seu perímetro (ABNT, 2014).

### 4.2.1 Histórico do empreendimento

Entre agosto e setembro de 2009, foram removidos dez tanques subterrâneos de combustíveis existentes no empreendimento, sendo cinco tanques que tinham sido instalados em 1972 e cinco tanques que tinham sido instalados em 2001, todos de 15 m<sup>3</sup>. Na ocasião foram instalados três novos tanques subterrâneos, denominados TQ 03, TQ 04 e TQ 05, de 60 m<sup>3</sup>, 30 m<sup>3</sup> e 15 m<sup>3</sup>, respectivamente. Permaneceram ainda no local os tanques subterrâneos TQ 01 e TQ 02, os quais haviam sido instalados em 2002, de 30 m<sup>3</sup> cada, para armazenamento de óleo diesel.

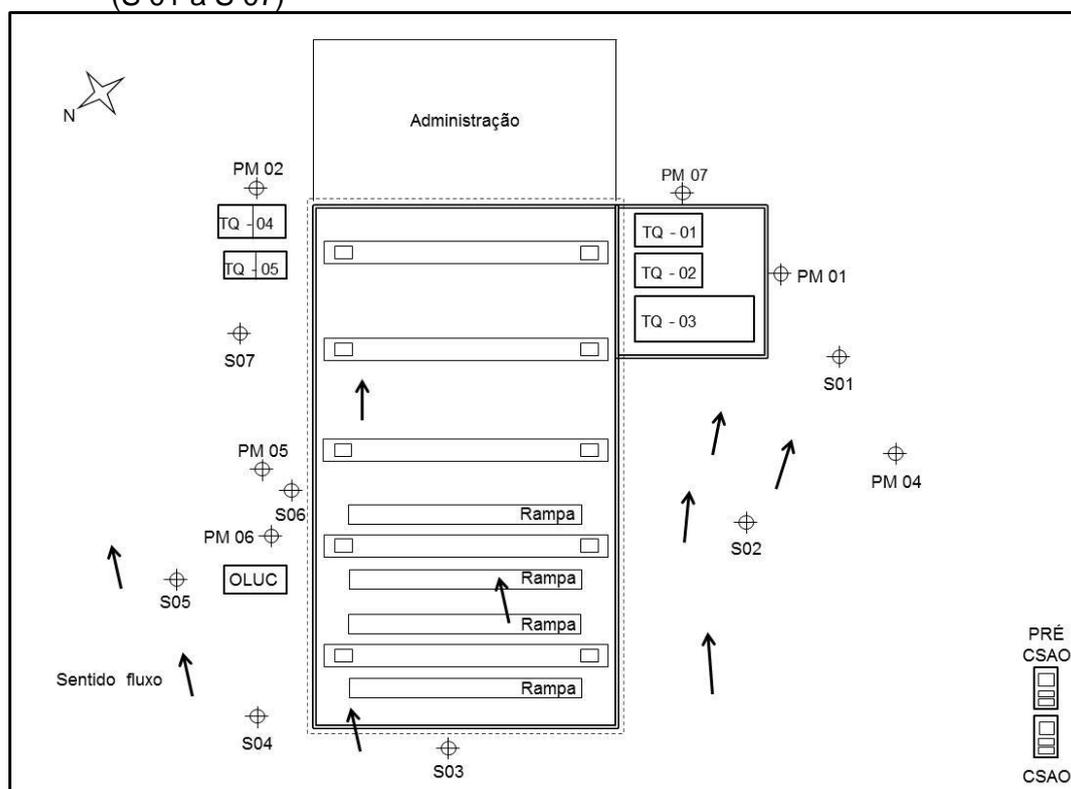
Segundo os Processos de Licenciamento do empreendimento, há registro de que foi verificado no ano de 2001 problema de estanqueidade em dois tanques de óleo diesel que eram localizados na região sul do empreendimento, próximo ao atual PM 04 (tanques estes que já foram removidos).

Ainda, há registro no ano de 2009 de perda de aproximadamente 200 L de combustível em decorrência de problema de estanqueidade na tubulação que

interligava o filtro de diesel e a bomba de abastecimento, localizada na região norte do empreendimento, próximo aos PM 05 e PM 06.

Na Figura 15 está apresentado o croqui com a localização dos tanques subterrâneos e dos poços de monitoramento existentes (o PM 03 foi danificado durante as obras de substituição dos tanques e não foi reinstalado).

Figura 15 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 2, tanques instalados em 2002 (TQ 01 e TQ 02), tanques instalados em 2009 (TQ 03 a TQ 05), tanque de OLU, poços de monitoramento (PM 01 a PM 07) e pontos de sondagem (S 01 a S 07)



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Em 2009, durante as obras de substituição dos tanques, foram coletadas duas amostras de solo da cava de cada tanque removido para avaliar os parâmetros VOC *in situ*, TPH Total e a série de compostos BTXE. Não foi avaliada contaminação no meio água subterrânea por não ter sido detectada a presença de água subterrânea na área-alvo.

Na ocasião, foram removidos e destinados para local adequado para tratamento 20 m<sup>3</sup> de solo contaminado, por apresentar valor de VOC *in situ* superior a 600 ppm ou apresentar contaminação adsorvida visível no momento da intervenção.

Os resultados das análises de solo indicaram valores superiores aos orientadores nas cavas de três tanques removidos, localizados tanto na região norte do empreendimento quanto na região sul.

Em janeiro de 2010 foi realizada campanha amostral em todos os poços de monitoramento existentes no empreendimento para o parâmetro VOC *in situ*, não tendo sido detectadas concentrações superiores aos valores orientadores.

#### **4.2.2 Investigação Ambiental**

Em dezembro de 2010, foi realizada uma Investigação Ambiental na área com o objetivo de verificar as condições ambientais do posto revendedor quanto à contaminação por hidrocarbonetos. Durante as etapas da investigação não foram verificadas fontes ativas de contaminação.

Nesta etapa, foram executadas 07 sondagens a trado mecanizado, denominadas S 01 à S 07 (localização conforme apresentado na Figura 15), de onde foram coletadas amostras de solo a cada 0,5 m de profundidade para análise de VOC *in situ*. As amostras de solo segregadas para realização de análises laboratoriais foram aquelas que apresentaram maior concentração de VOC *in situ*, ou no caso de valores nulos, as correspondentes ao ponto de maior profundidade. Atendendo a este padrão, todas as amostras foram coletadas a 6 m de profundidade.

Os pontos de sondagem foram realizados até uma profundidade suficiente para a coleta de água subterrânea para posterior análise.

Nos 6 poços de monitoramento existentes no local não foi constatada a presença de água subterrânea, razão pela qual foi avaliado apenas o parâmetro VOC *in situ*.

Os resultados da Investigação Ambiental indicaram geologia local composta por camadas de solo espessas, constituídas predominantemente por materiais arenosos, bem selecionados e com coloração marrom clara. Em menor quantidade foram observadas camadas menos espessas de solo argiloso marrom escuro.

O nível de água subterrânea apresentou-se, em média, a uma profundidade de 6,3 m, e o sentido do fluxo subterrâneo para Sudeste. O valor estimado para a velocidade de fluxo das águas subterrâneas segundo o sentido

de fluxo preferencial na área foi de 0,64 m.ano<sup>-1</sup>. Esta avaliação é importante para o entendimento do transporte dos contaminantes junto ao fluxo das águas subterrâneas. Foi constatada a presença de produto em fase livre (película) nos S 01 e S 02.

Os resultados verificados no solo da área indicaram a presença de contaminantes em valores superiores aos Valores de Investigação em dois pontos de sondagem (S 01 e S 02), conforme demonstrado na

Tabela 9.

Tabela 9 - Concentração de VOC's e hidrocarbonetos, em amostras de solo coletadas a 6 m de profundidade, nos pontos de sondagem S01 a S07, em dezembro/2010

Ponto	VOC (ppm)	TPH GRO	TPH DRO	TPH ORO	TPH Total	B	T	X	E
Concentração de hidrocarbonetos (mg Kg <sup>-1</sup> )									
<b>S 01</b>	<b>1.480</b>	<b>11.223</b>	492	75	<b>11.801</b>	<b>0,3</b>	0,5	4,6	1,8
<b>S 02</b>	<b>2.600</b>	385	<b>17.177</b>	261	<b>17.804</b>	<b>1,2</b>	3,4	6,9	11
<b>S 03</b>	20	< 0,1	167	24	ND	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>S 04</b>	< 20	< 0,1	184	21	205	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>S 05</b>	< 20	< 0,1	104	26	130	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>S 06</b>	< 20	< 0,1	104	27	132	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>S 07</b>	< 20	< 0,1	69	16	86	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>LDM</b>	20	0,1	1,0	1,0	----	0,001	0,001	0,001	0,001

ND=não detectado

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

As concentrações de VOC *in situ* detectadas nos PM 01, PM 04, PM 05 e PM 06 ultrapassaram o limite indicativo estabelecido em 600 ppm, conforme demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Teor de VOC nos poços de monitoramento PM 01 a PM 07, em dezembro/2010

Poço de monitoramento	VOC (ppm)	Profundidade (m)	Área-alvo monitorada
<b>PM 01</b>	<b>1.300</b>	3	TQ 01 a TQ 03 (óleo diesel)
<b>PM 02</b>	< 20	3	TQ 04 e TQ 05 (gasolina e etanol)
<b>PM 04</b>	<b>1.640</b>	4	Antiga área de tancagem (região sul)
<b>PM 05</b>	<b>&gt;10.000</b>	4	Antiga área de tancagem (região norte)
<b>PM 06</b>	<b>6.800</b>	4	Tanque de OLUC
<b>PM 07</b>	60	4	TQ 01 a TQ 03 (óleo diesel)

LDM=20 ppm

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados para o meio água subterrânea, onde verifica-se que apenas o ponto de sondagem S 04 apresentou resultados abaixo dos Valores de Intervenção da Resolução CONAMA 420/2009 e Lista Holandesa.

Tabela 11 - Concentração de hidrocarbonetos, em amostras de água subterrânea coletadas nos pontos de sondagem S01 a S07, em dezembro/2010

Ponto	TPH GRO	TPH DRO	TPH ORO	TPH Total	B	T	X	E
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )								
S 01	<b>2.443.885</b>	<b>329.055</b>	<b>3.223</b>	<b>2.776.164</b>	<b>6.957</b>	<b>2.213</b>	<b>20.281</b>	<b>15.568</b>
S 02	<b>106.062</b>	<b>14.118.062</b>	<b>66.668</b>	<b>14.290.792</b>	<b>1.044</b>	<b>2.788</b>	<b>10.958</b>	<b>3.852</b>
S 03	172	<b>4.282</b>	198	<b>4.652</b>	4,7	1,8	13	5,4
S 04	< 100	184	< 100	205	1,8	9,8	12	6,9
S 05	< 100	<b>8.419</b>	493	<b>9.011</b>	1,2	6,1	7,5	3,6
S 06	134	<b>786</b>	108	<b>1.030</b>	2,2	8,0	5,6	5,2
S 07	< 100	<b>1.232</b>	129	<b>1.362</b>	3,4	1,1	5,2	1,9
LDM	100,00	100,00	100,0	---	1,0	1,0	1,0	1,0

ND=não detectado

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

A partir destes dados, percebe-se que a região sul do empreendimento, local onde foi registrado o problema de estanqueidade em dois tanques de óleo diesel removidos em 2009, conforme descrito anteriormente, apresentava contaminação formada por fase vapor (detectada pela análise de VOC no PM 04), fase adsorvida e fase dissolvida (detectadas, respectivamente, nos solos e nas águas subterrâneas coletadas nos pontos de sondagem S 01 e S 02).

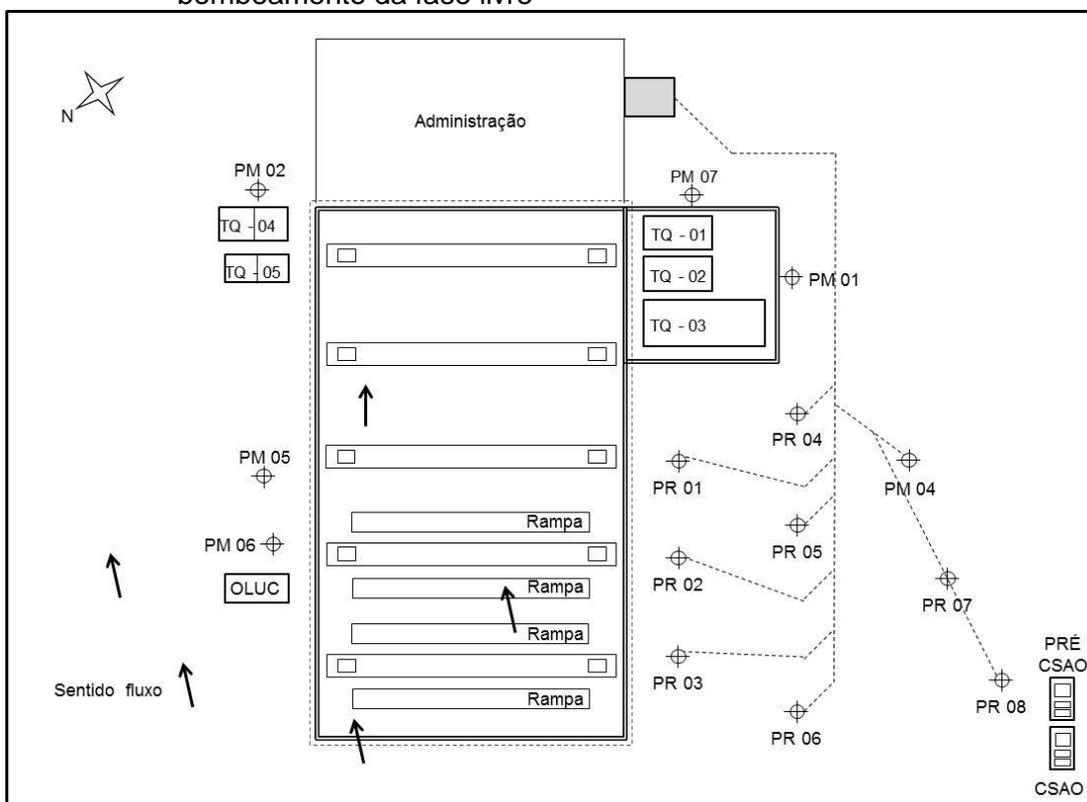
A região onde estão localizados os pontos de sondagem S 05, S 06 e S 07 e poços de monitoramento PM 05 e PM 06, local onde foi constatado o vazamento de 200 L de óleo diesel em 2009, apresenta contaminação formada pela fase dissolvida (detectada nas amostras de água subterrânea) e fase vapor (detectada pela análise de VOC nos poços de monitoramento).

Com a remoção da antiga tancagem, a fonte ativa de contaminação nestas áreas provavelmente foi cessada. Os elevados valores de TPH DRO indicam que a massa mais representativa de contaminantes está na faixa de óleo diesel, corroborando com a suspeita de contaminação originada pelos eventos de vazamento deste produto.

### 4.2.3 Sistema de Remediação

No final de setembro de 2011 foi instalado no posto revendedor um sistema de remediação via Extração Multifásica – MPE, objetivando a extração do combustível em fase livre detectado durante a etapa de investigação ambiental nos pontos de sondagem S 01 e S 02. O sistema foi programado para atuar 15 horas dia<sup>-1</sup>. A malha do sistema de bombeamento foi composta por 08 pontos de recuperação, denominados PR 01 a PR 08, e pelo PM 04, conforme demonstrado na Figura 16.

Figura 16 - Localização dos pontos de recuperação PR01 a PR08 para bombeamento da fase livre



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

O efluente em forma vapor, succionado pelo sistema de vácuo do equipamento, era direcionado para tratamento em coluna fixa de carvão ativado granular. O produto em fase livre removido era armazenado para adequada destinação posterior.

O sistema de remediação MPE operou de setembro de 2011 a dezembro de 2012, quando, então, foi substituído pelo sistema ISCO.

Na Tabela 12 é apresentada a variação da espessura de fase livre nos pontos do sistema de bombeamento que apresentaram fase livre durante o período de remediação MPE. Os demais pontos de recuperação não apresentaram fase livre durante todo período.

Tabela 12 - Espessura de fase livre nos pontos do sistema de bombeamento (PM04 e PR04 a PR07) durante o período de remediação

<b>Mês</b>	<b>PM 04</b>	<b>PR 04</b>	<b>PR 05</b>	<b>PR 06</b>	<b>PR 07</b>
Espessura da fase livre (cm)					
09/11	16	+ 30	12	15	+ 30
10/11	4,0	6,0	2,0	3,0	5,0
11/11	2,0	12	3,0	7,0	10
12/11	película	2,0	1,5	1,0	2,0
01/12	película	1,5	1,0	película	película
02/12	0,3	12	3,0	7,0	10
03/12	0,2	2,0	1,5	1,0	2,0
04/12	0,3	1,5	1,0	película	película
05/12	---	0,5	0,3	---	---
06/12	0,3	0,8	0,8	---	---
07/12	0,5	1,0	0,4	---	---
08/12	0,3	0,4	0,5	---	---
09/12	0,3	0,4	0,4	---	---
10/12	---	0,3	0,3	---	---
11/12	---	0,1	0,1	---	---
12/12	---	---	---	---	---

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Durante este período foram recuperados 416 L de produto livre, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Acompanhamento da recuperação de produto livre durante a operação do sistema MPE

<b>Período</b>	<b>Produto livre recuperado no período</b>	<b>Média de produto livre recuperado por mês</b>	<b>Total de produto livre recuperado</b>
Volume (L)			
Out/11	230	230	230
Nov/11 à Jan/12	51	17	281
Fev/12 à set/12	130	16	411
Out/12 à dez/12	5	1,7	416

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

A partir de janeiro de 2013, entrou em operação o sistema de remediação por oxidação química *in situ* - ISCO, pelo processo Fenton. Foi utilizada solução de peróxido de hidrogênio a 30% (v/v) como agente oxidante e como catalisador foi empregada solução de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O sistema de remediação operou durante o período compreendido entre janeiro de 2013 e janeiro de 2014. Durante este período, não foi identificada nenhuma fonte ativa visível de contaminação.

Consta nos relatórios de remediação que o volume de reagente empregado foi calculado considerando a massa molar dos compostos mais representativos, dentre outras variáveis. Ainda, que o volume para o caso específico foi incrementado de tal forma a suprir a demanda de oxidante pela matéria orgânica naturalmente existente no solo. Porém, não foi apresentada a memória dos cálculos efetuados nem foi apresentada qualquer menção de análise do solo quanto à demanda natural de oxidante.

Os reagentes foram injetados mensalmente nos poços de remediação e de monitoramento, em solução ácida, totalizando 906 L de reagentes durante a execução do processo ISCO, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Volume de reagente aplicado nos poços de remediação (PR01 a PR06) e de monitoramento (PM01 e PM04)

Mês	PR 01	PR 02	PR 03	PR 04	PR 05	PR 06	PM 01	PM 04
Volume (L)								
01/13	15	15	15	15	15	15	15	15
02/13	15	15	15	15	15	15	15	15
03/13	15	15	15	15	15	15	15	15
04/13	20	20	20	25	25	25	30	30
05/13	5	5	5	9	9	9	3	3
06/13	6	6	6	6	6	6	6	6
07/13	6	6	6	6	6	6	6	6
08/13	4	4	4	4	4	4	4	4
09/13	5	5	5	5	---	5	5	5
10/13	5	5	5	5	---	5	5	5
11/13	5	5	5	5	---	5	5	5
12/13	5	5	5	5	---	5	5	5
01/14	5	5	5	5	---	5	5	5
Sub Total	111	111	111	120	95	120	119	119

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

O nível do lençol freático foi acompanhado durante o período de remediação e os resultados estão apresentados na Tabela 15. Durante o período de remediação por ISCO, não foi detectada a presença de fase livre sobrenadante nos pontos de remediação e de monitoramento nos quais foi detectado o nível do lençol freático. Ressalta-se que nos pontos onde o nível do lençol freático não pode ser detectado, nada se pode afirmar sobre a presença ou ausência de fase livre.

Tabela 15 - Profundidade do lençol freático nos poços de remediação (PR01 a PR06) e de monitoramento (PM01 a PM06), durante o sistema de remediação ISCO

Período	PR 01	PR 02	PR 03	PR 04	PR 05	PR 06	PM 01	PM 02	PM 04	PM 05	PM 06
Profundidade do lençol freático (m)											
01/13	6,0	6,2	5,8	5,1	5,1	6,5	seco	seco	seco	seco	seco
02/13	5,8	6,2	5,8	4,9	4,7	6,5	seco	seco	seco	seco	seco
03/13	seco										
04/13	4,8	4,7	4,7	5,1	5,1	5,0	4,6	seco	4,6	seco	seco
05/13 a 01/14	Seco										

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Em junho e novembro de 2013 foram realizadas campanhas de amostragem nos poços de monitoramento e de remediação existentes na área. Como estes se apresentaram secos, foi medido o parâmetro VOC *in situ* com analisador portátil de vapores, cujos resultados estão apresentados na Tabela 16.

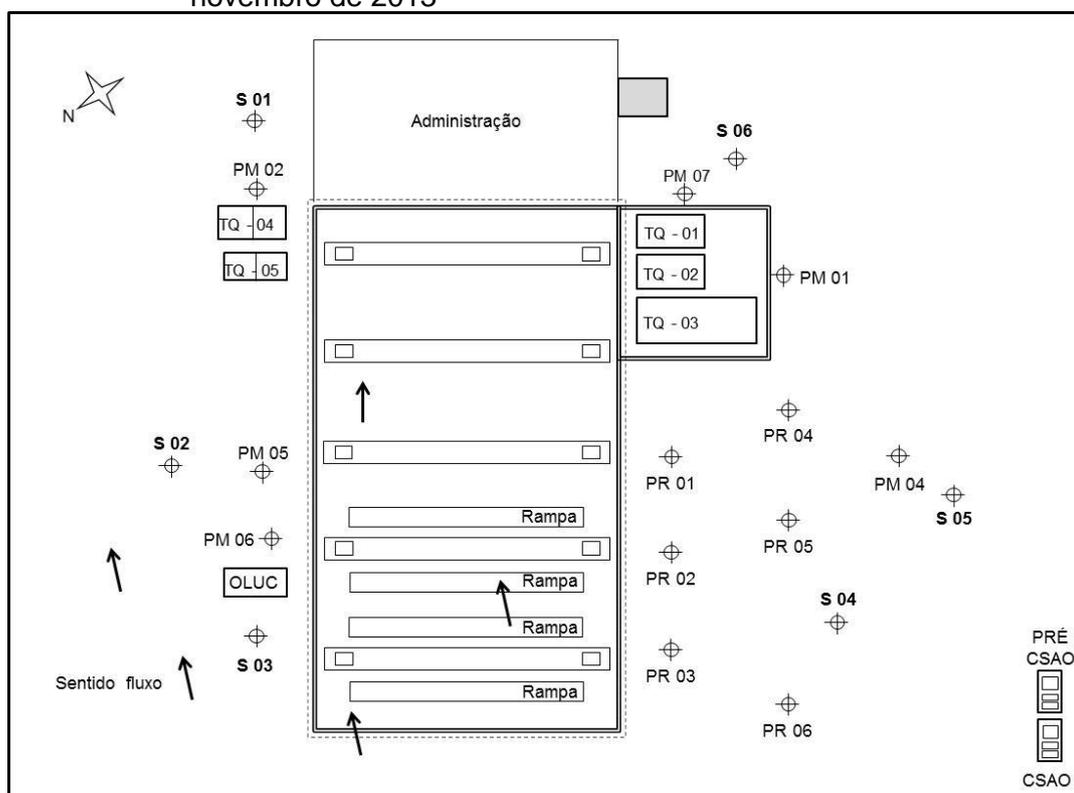
Tabela 16 - Resultados das medições de VOC nos poços de remediação (PR01 a PR06) e de monitoramento (PM01 a PM06), em junho e novembro de 2013

Ponto	Junho/13	Novembro/13
Concentração VOC <i>in situ</i> (ppm)		
PR 01	<1	<1
PR 02	<1	<1
PR 03	<1	<1
PR 04	<1	<1
PR 05	<1	<1
PR 06	<1	<1
PM 01	<1	<1
PM 02	154	<1
PM 04	282	<1
PM 05	234	<1
PM 06	215	<1
LDM	1	1

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Além das leituras para o parâmetro VOC, em novembro de 2013 foram realizadas novas sondagens a trado, denominadas S 01 a S 06, para coleta de amostras do solo subterrâneo. Estas sondagens foram realizadas a profundidade de 3 m e não foi detectado nível do lençol freático nesta profundidade. O local destas sondagens está apresentado na Figura 17.

**Figura 17** - Localização dos pontos de sondagem S01 a S06 realizados em novembro de 2013



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Os resultados das análises laboratoriais do solo amostrado nestas sondagens para os parâmetros BTXE e TPH não indicaram concentrações superiores aos valores orientadores listados na Resolução CONAMA 420/2009. Por este motivo, o sistema de remediação ISCO foi colocado na condição de “stand by” e a área foi reclassificada como Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação - AMR, de acordo com os passos para o gerenciamento de áreas contaminadas descritos na referida Resolução.

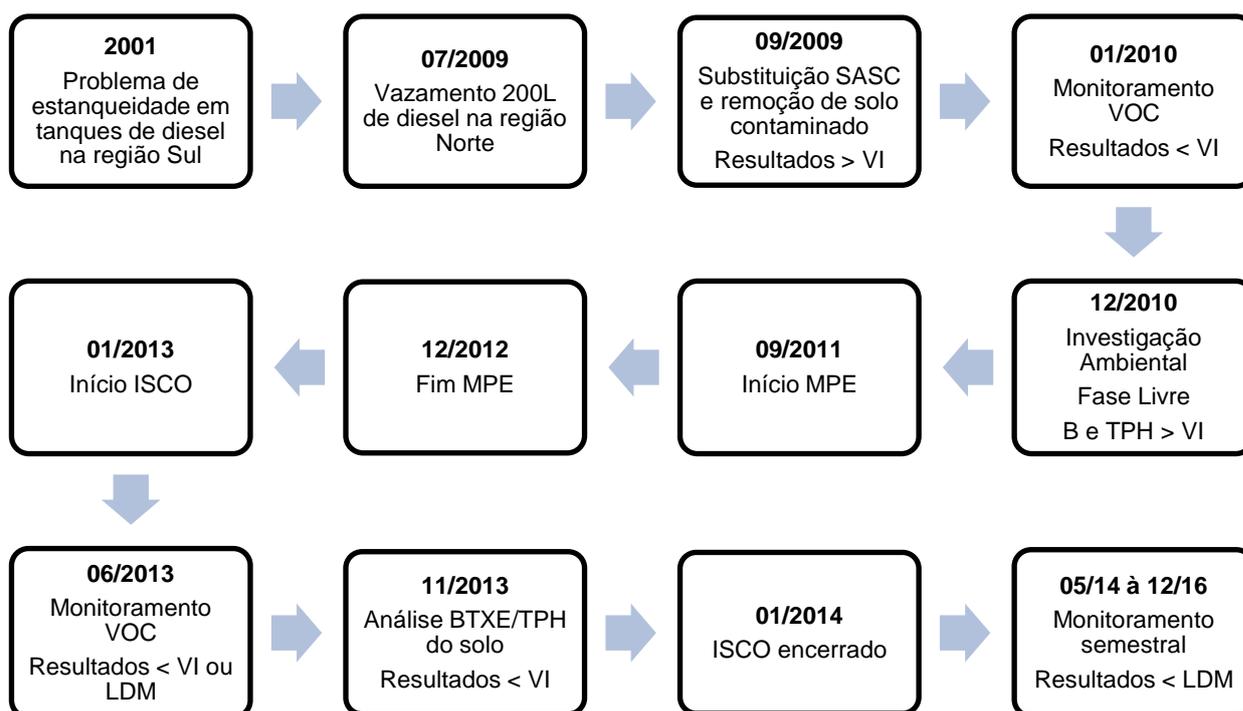
Desde então, foram realizadas campanhas de amostragem semestrais nos poços de monitoramento e remediação existentes na área em maio e novembro

de 2014, em maio e novembro de 2015 e em abril e dezembro de 2016. Em todas as ocasiões os poços de monitoramento e remediação existentes no empreendimento encontravam-se secos, tendo sido monitorado o parâmetro VOC *in situ* por meio de analisador portátil. Em todas as medições não foram observadas concentrações para o parâmetro VOC acima do Limite de Detecção do equipamento utilizado.

#### 4.2.4 Discussão sobre o processo de Gerenciamento da Área Contaminada

Na Figura 18 estão ilustradas as principais atividades desenvolvidas no empreendimento referentes ao gerenciamento da contaminação, desde a sua possível origem até o monitoramento com vistas à reabilitação da área.

Figura 18 - Linha do tempo das ações desenvolvidas no Caso de Estudo 2



Neste Caso de Estudo, foi identificada contaminação durante as obras de substituição dos tanques em dois locais diferentes, sendo um localizado na região norte e outro na região sul do empreendimento. Pelos relatos na documentação existente nos Processos de Licenciamento do empreendimento, presume-se que a origem da contaminação seja decorrente dos problemas de estanqueidade

registrados em 2001 (região sul) e 2009 (região norte). Apesar da verificação, já em 2001, da condição não estanque nos dois tanques de óleo diesel da região sul do empreendimento, até o momento da substituição dos tanques em 2009 não havia registros de ações de investigação nem de remediação no local.

A remoção de solo contaminado durante as obras de remoção de tanques é uma prática que auxilia o posterior processo de remediação. Neste caso, toda a porção de solo que apresentou VOC superior ao limite 600 ppm foi removida, para posterior tratamento *ex situ*.

Mesmo após a remoção do solo contaminado e da campanha amostral nos poços de monitoramento realizada na sequência não haver detectado concentrações de VOC *in situ* superiores ao valor de referência, foi realizada investigação ambiental na área, com objetivo de verificar se o passivo ambiental identificado nas cavas durante a remoção dos tanques havia sido resolvido.

A realização da investigação ambiental neste caso foi importante considerando-se que não foi detectada água subterrânea nos poços de monitoramento. Vale ressaltar que os valores detectados em equipamentos de análise *in situ* são apenas indicativos, não caracterizando especificamente a presença ou ausência de compostos e tampouco quantificando a concentração de um composto específico. Assim, justifica-se a coleta e o envio de amostras de solo para análises laboratoriais para a confirmação da presença de contaminantes.

Como resultado da investigação ambiental, foi caracterizada a existência de passivo ambiental na área. Da mesma forma que no Caso de Estudo 1, a investigação ambiental contemplou a caracterização geológica e hidrogeológica local, indicando, entre outras informações pertinentes, a profundidade do lençol freático e o sentido preferencial das águas subterrâneas, visando a subsidiar a definição das etapas posteriores.

Verificou-se que o nível de água se apresentou na profundidade média de 6,3 m, sendo que os poços de monitoramento existentes no empreendimento apresentavam profundidade de 3 m e 4 m, razão pela qual sempre se encontravam secos durante os monitoramentos.

Desta forma, os pontos de sondagem foram executados até uma profundidade que fosse possível coletar amostras de água subterrânea, visando a caracterizar a contaminação por fase dissolvida.

Não foram estabelecidos os limites das plumas de contaminação, nem foi realizada a avaliação de risco à saúde humana, apesar de ter sido evidenciada a presença de fase livre em dois pontos de sondagem localizados na região sul do empreendimento.

Frente à constatação da presença de fase livre, a primeira ação de intervenção na área foi no sentido de sua eliminação, conforme preconiza a ABNT NBR 15.515 (ABNT, 2011, 2013a). Foi empregada a técnica de Extração Multifásica MPE, por meio de poços de recuperação instalados de forma que o raio de ação do equipamento abrangesse todo o local afetado. Além da remoção de fase livre, fase vapor e fase dissolvida, esta técnica estimula a biodegradação aeróbica dos contaminantes devido à aeração na zona não saturada, em função da indução do fluxo de ar nas proximidades dos poços de recuperação (ESTEVES, 2012). No entanto, percebe-se que entre a identificação da fase livre e o início da extração multifásica, transcorreram nove meses. Tendo em vista o risco associado à presença de produto em fase livre, a adoção de medidas de intervenção visando sua eliminação deveria ter sido imediata. A ABNT NBR 15.515 estabelece a necessidade de adoção de medidas emergenciais sempre que for confirmada a existência de produto em fase livre (ABNT, 2011, 2013a).

O sistema operou por 15 meses, até ser observada reduzida volumetria de produto em fase livre nas porções subterrâneas. A eficiência do sistema de remediação MPE está relacionada com a quantidade de produto livre sobrenadante recuperado das porções subterrâneas.

Na sequência, foi empregada a tecnologia ISCO, utilizando o reagente Fenton, cuja eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos é comprovada (LOURO, 2010; ZANINI, 2017). Com relação à quantidade dos reagentes injetados, não resta claro nos relatórios apresentados como esta foi determinada. Na documentação apresentada apenas foram informadas as variáveis consideradas para o cálculo da quantidade de reagente. Vale lembrar que o mapeamento vertical e horizontal da concentração dos contaminantes não foi realizado, tampouco foi determinada a demanda de oxidante do solo. Isto

sugere que, da mesma forma que no Caso de Estudo 1, foram as observações dos monitoramentos durante o processo, na prática, que embasaram a aplicação dos reagentes em cada campanha.

Durante a remediação pelo reagente Fenton, foi avaliado o VOC *in situ* nos poços de recuperação e monitoramento existentes no empreendimento, em junho e novembro de 2013, não tendo sido detectadas concentrações superiores ao valor de referência em nenhuma das campanhas. Mesmo assim, o sistema foi mantido operando ainda por dois meses após a última campanha.

No monitoramento de novembro de 2013, foi incluída a coleta de amostras do solo para realização de análises laboratoriais, medida importante para efetiva caracterização do solo, considerando que os poços de monitoramento se apresentavam secos. No entanto, estas amostras de solo para análise foram coletadas a 3 m de profundidade. Durante a investigação ambiental, realizada em 2010, os pontos de sondagem S 01 e S 02 apresentaram as medições de VOC mais elevadas a uma profundidade de 6 m. É provável que as medidas de reabilitação adotadas tenham sido eficientes na descontaminação do solo; mas para confirmar esta avaliação, é prudente a realização de uma sondagem em maior profundidade.

Por fim, na etapa de monitoramento para reabilitação, foram realizadas 6 campanhas semestrais consecutivas sem que tenham sido detectadas concentrações de substâncias químicas de interesse acima do limite de detecção do equipamento.

Ainda, cabe avaliar a situação da contaminação que existia na região norte do empreendimento. Percebe-se que a equipe responsável pela remediação do empreendimento focou, primeiramente, a remoção da fase livre detectada na região sul do empreendimento, área onde a contaminação era mais significativa, inclusive com a presença de produto em fase livre. Durante a operacionalização da tecnologia MPE na região sul, não foi realizada ação de intervenção nem de monitoramento na região norte. No entanto, esta área foi incluída nos monitoramentos realizados durante a operacionalização da tecnologia ISCO, e não apresentava mais indícios de contaminação.

Nada se pode afirmar com certeza sobre o ocorrido, mas, provavelmente, considerando que o volume de produto que originou a contaminação não era

significativo (cerca de 200 L), e o tempo transcorrido entre estas análises, pode ter ocorrido a atenuação natural dos contaminantes no solo, seja pela biorremediação intrínseca dos contaminantes ou por sua dispersão, não sendo mais detectados.

#### **4.2.5 Conclusão do Caso de Estudo 2**

Neste Caso de Estudo percebe-se que, apesar de em 2001 ter sido constatado problema de estanqueidade no sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis, apenas em 2009 foram adotadas as primeiras medidas para identificação e eliminação de passivo ambiental no local, com a substituição da antiga tancagem e remoção do solo contaminado durante as obras.

Quando foi constatada a presença de produto em fase livre no *site*, foram associadas duas técnicas de remediação, considerando a situação específica em que se encontrava a contaminação em cada momento. Enquanto havia a presença de fase livre nos poços, foi priorizada sua eliminação, por meio da técnica MPE, sistema eficiente que apresenta uma série de vantagens frente a outras tecnologias, tais como a possibilidade de tratamento de mais de um meio afetado com os mesmos equipamentos (remoção simultânea de fase vapor, livre e dissolvida), além de facilidade e flexibilidade de operação. Quando foi verificada a reduzida espessura da fase livre, o que influencia diretamente a eficiência do método, este sistema foi substituído pela oxidação química, utilizando como agente oxidante o reagente Fenton, por um período suficiente para a completa degradação dos compostos químicos de interesse.

Após as ações de remediação, para confirmar a eliminação do passivo ambiental e recomendar o encerramento do sistema de remediação, foi realizada amostragem de solo para análise dos parâmetros BTXE e TPH. Considerando que não foi detectada a presença de água subterrânea nos poços de recuperação e de monitoramento, em função da profundidade do lençol freático no local, esta medida foi importante para a caracterização do solo investigado.

Frente aos resultados obtidos nos monitoramentos semestrais, as medidas de intervenção adotadas sugerem que a área esteja livre de contaminação.

Contudo, vale lembrar o anteriormente exposto de que a amostragem de solo deveria ter sido realizada a uma maior profundidade. Assim, para determinar o encerramento das ações de remediação recomenda-se a realização de uma sondagem adicional, para coleta de amostra de solo a uma profundidade mínima de 6 m, na região próxima ao PR 05, para análise dos parâmetros BTXE e TPH. Caso os resultados sejam inferiores aos valores orientadores, entende-se que as medidas de remediação adotadas no empreendimento foram adequadas e suficientes, podendo o local ser classificado como Área Reabilitada, segundo os critérios da Resolução CONAMA 420/2009.

Outra ressalva nos procedimentos adotados para remediação neste Caso de Estudo reside na demora da adoção de medidas de intervenção anteriores às obras de substituição dos tanques, uma vez que havia a constatação de vazamentos de óleo diesel por duas ocasiões anteriores. Além disto, também houve demora na implantação do sistema MPE após ter sido constatada a presença de produto em fase livre. Caso estas medidas tivessem sido tomadas desde o início, quando da identificação dos problemas de estanqueidade no SASC, a extensão dos problemas poderia ter sido reduzida.

### 4.3 CASO DE ESTUDO 3 – GENERAL CÂMARA

O Caso de Estudo 3 foi baseado nas ações de gerenciamento ambiental empreendidas em um posto revendedor de combustíveis cujas atividades iniciaram em 1982, no município de General Câmara, região metropolitana de Porto Alegre, em uma área de 480 m<sup>2</sup>.

O piso da pista de abastecimento apresenta bom estado de conservação, sendo construído de concreto liso, com junta de dilatação vedada, circundado por canaletas conectadas à caixa separadora de água e óleo.

Atualmente, a tancagem é composta por dois tanques subterrâneos de combustíveis, bicompartimentados, sendo um com capacidade de armazenamento de 15 m<sup>3</sup> (para armazenamento de gasolina e etanol) e o outro de 30 m<sup>3</sup> (para armazenamento de óleo diesel e gasolina). Ambos são localizados sob piso impermeabilizado, dotado de canaletas periféricas, também direcionadas à caixa separadora. Existe, ainda, um tanque desativado sob a pista de abastecimento, o qual se encontra preenchido com material inerte. Este tanque era utilizado para armazenamento de óleo diesel.

A atividade de troca de óleo lubrificante é realizada por sucção a vácuo, sobre a pista de abastecimento e existe uma caixa separadora que recebe os efluentes gerados na pista de abastecimento e na área da tancagem. O empreendimento não realiza a atividade de lavagem de veículos.

O empreendimento é enquadrado como pertencente à Classe 2, devido à presença de rede subterrânea de serviços e rede de drenagem de águas pluviais em um raio de 100 m a partir de seu perímetro (ABNT, 2014).

#### 4.3.1 Histórico do empreendimento

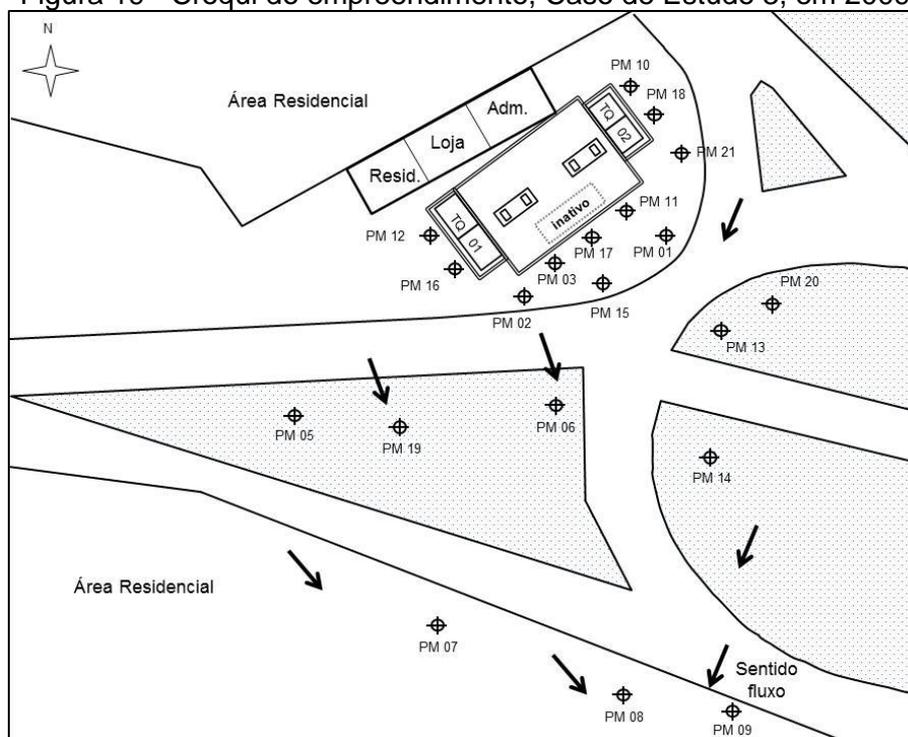
Não se tem como precisar a origem da contaminação neste empreendimento, porém, consta o apontamento nos autos dos Processos de Licenciamento do empreendimento da ocorrência de vazamento de cerca de 2 m<sup>3</sup> de óleo diesel em 2000.

Após, há registros de concentrações das substâncias químicas de interesse acima dos valores de referência em 2006 (PM 01, PM 03 e PM 11) e presença de fase livre em poços de monitoramento (PM 03, PM 10, PM 11 e

PM 12) em 2008, época em que o empreendimento manteve em operação um sistema de remediação por Extração Multifásica – MPE.

Na Figura 19 está apresentado um croqui do empreendimento com a localização dos tanques subterrâneos e dos poços de monitoramento existentes nesta época. O poço de monitoramento PM 04 não estava mais ativo, pois havia sido obstruído ao longo dos anos, razão pela qual não aparece no croqui. Ainda, na região onde atualmente está localizado o TQ 02, havia um tanque de armazenamento de gasolina, o qual foi substituído em agosto de 2010.

Figura 19 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 3, em 2009



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Tendo em vista o histórico de contaminação no empreendimento, em 2009 foi realizado um monitoramento analítico na área afetada, o qual detectou a presença de benzeno (PM 01, PM 03, PM 17 e PM 18), naftaleno (PM 17 e PM 19), fenantreno (PM 19), benzo(a)antraceno (PM 19) e TPH DRO (PM 01, PM 03, PM 10, PM 13, PM 15, PM 16, PM 17, PM 18 e PM 19) em concentrações acima dos Valores de Investigação da Resolução CONAMA 420/2009 e da Lista Holandesa.

Frente a estes resultados, em 2010 foi realizada nova tentativa de descontaminação do solo, desta vez com aplicação do reagente Fenton. Foram realizadas oito injeções de reagente durante o período compreendido entre março e novembro de 2010.

Em 2008 e 2010 foram realizados testes de estanqueidade no SASC, com objetivo de identificar a existência de vazamentos, os quais poderiam ser fontes ativas de contaminação. Ambos os testes indicaram condição estanque.

#### **4.3.2 Investigação Ambiental**

Em fevereiro de 2011, foi realizada uma Investigação Ambiental no empreendimento, com o objetivo de avaliar se ainda persistia a presença de contaminantes e atualizar a situação do passivo ambiental na área. Na ocasião, não foi detectada a presença de produto em fase livre no local.

A Investigação Ambiental indicou que o fluxo da água subterrânea apresentava sentido preferencial de Norte para Sul e o nível médio da água subterrânea local foi de aproximadamente 1,49 m de profundidade.

O valor para a velocidade de escoamento das águas subterrâneas, segundo o sentido de fluxo preferencial na área, foi de  $6,12 \text{ m ano}^{-1}$ , estimado considerando a diferença de potencial hidráulico entre os poços PM 21 e PM 08.

O solo local foi considerado predominantemente argiloso, de acordo com os dados litológicos levantados em campo.

Para coleta de amostras de solo foram realizadas oito sondagens a trado manual. As sondagens foram alocadas nas proximidades dos PM 01, PM 05, PM 06, PM 12, PM 13 e PM 18. Tanto as medições de VOC *in situ* (realizadas a cada meio metro perfurado até atingir a zona saturada) quanto os resultados analíticos das amostras de solo enviadas para análise indicaram valores inferiores aos valores de referência.

Para avaliação da qualidade das águas subterrâneas foram coletadas amostras de água dos poços de monitoramento. Os resultados analíticos indicaram concentrações acima dos Valores de Investigação para benzeno no PM 01 e para TPH DRO nos PM 01, PM 05, PM 13, PM 20 e PM 21.

A equipe responsável pela Investigação Ambiental recomendou a realização de uma Investigação Ambiental Complementar, para delimitar a pluma

de contaminação, a qual apresentava seus limites abertos em algumas posições. Também foi recomendada a realização de Análise de Risco para verificar se as concentrações das substâncias químicas de interesse apresentavam riscos à saúde humana.

#### **4.3.3 Diagnóstico Ambiental com Avaliação de Risco à Saúde Humana**

No período entre agosto e setembro de 2011 foram realizados os serviços relativos ao Diagnóstico Ambiental com Avaliação de Risco à Saúde Humana na área do posto revendedor de combustíveis.

Foram realizadas medições do Limite Inferior de Explosividade – LIE nas utilidades subterrâneas existentes da área do posto, utilizando um Detector Digital *Gastech Innova SV*, com exclusão de metano. Em todos os pontos avaliados não foram detectadas concentrações de LIE.

##### **4.3.3.1 Resultados Analíticos**

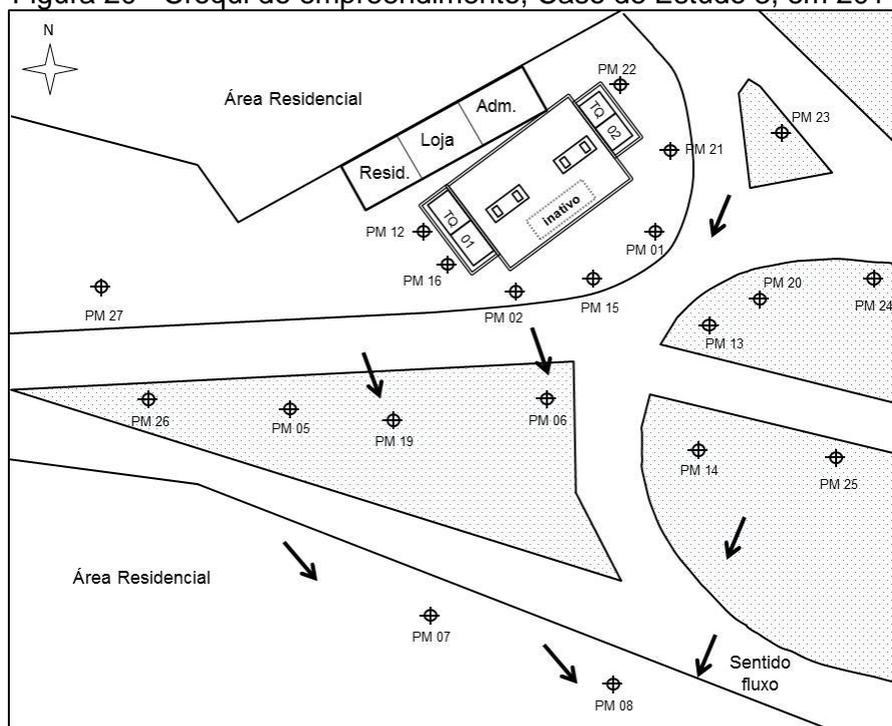
Para a avaliação do solo foram executadas seis sondagens, sendo coletadas amostras de solo para medição de VOC a cada meio metro perfurado, até atingir a zona saturada. A profundidade máxima atingida foi de 4 m, não tendo sido detectados valores de VOC *in situ* em nenhuma das sondagens.

Amostras de solo coletadas nas sondagens foram encaminhadas para análise química. Os resultados indicaram solo predominantemente argiloso. Não foram detectadas concentrações de BTXE, PAH e TPH acima do limite de detecção da metodologia adotada em nenhuma das amostras de solo analisadas.

Duas amostras indeformadas de solo foram encaminhadas para avaliação dos parâmetros físico-químicos utilizados na análise de risco: granulometria, porosidade efetiva e total, densidade aparente, umidade e carbono orgânico total.

No local das sondagens foram instalados os PM 22 à PM 27, conforme ilustrado na Figura 20, com profundidade de até 3,5 m. Salienta-se que alguns poços de monitoramento anteriormente existentes na área foram danificados ou tamponados ao longo dos anos, por esta razão não aparecem mais no croqui e, portanto, a numeração não é sequencial.

Figura 20 - Croqui do empreendimento, Caso de Estudo 3, em 2011



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Não foi verificada a presença de fase livre de produto combustível nos poços de monitoramento investigados. No entanto foi detectada elevada concentração de VOC no poço de monitoramento PM 24 ( $> 11.000$  ppm).

Um levantamento topográfico detalhado foi realizado na área do posto, assim como foi elaborado um mapa potenciométrico do local e determinado o coeficiente de permeabilidade do terreno investigado.

Foram coletadas 16 amostras de água subterrânea para análise. Os resultados para os parâmetros BTXE, TPH GRO e TPH DRO estão demonstrados na Tabela 17. Da série de compostos PAHs, apenas o poço de monitoramento PM 24 apresentou concentração de benzo(a)antraceno acima do valor estabelecido na Resolução CONAMA 420/2009 ( $19,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que o valor de investigação é  $1,75 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Estes resultados indicaram contaminação na água subterrânea por hidrocarbonetos derivados de petróleo na faixa de gasolina (TPH GRO) e óleo diesel (TPH DRO), sendo este predominante.

Tabela 17 - Concentração dos hidrocarbonetos monitorados em amostras de água subterrânea coletadas em setembro/2011

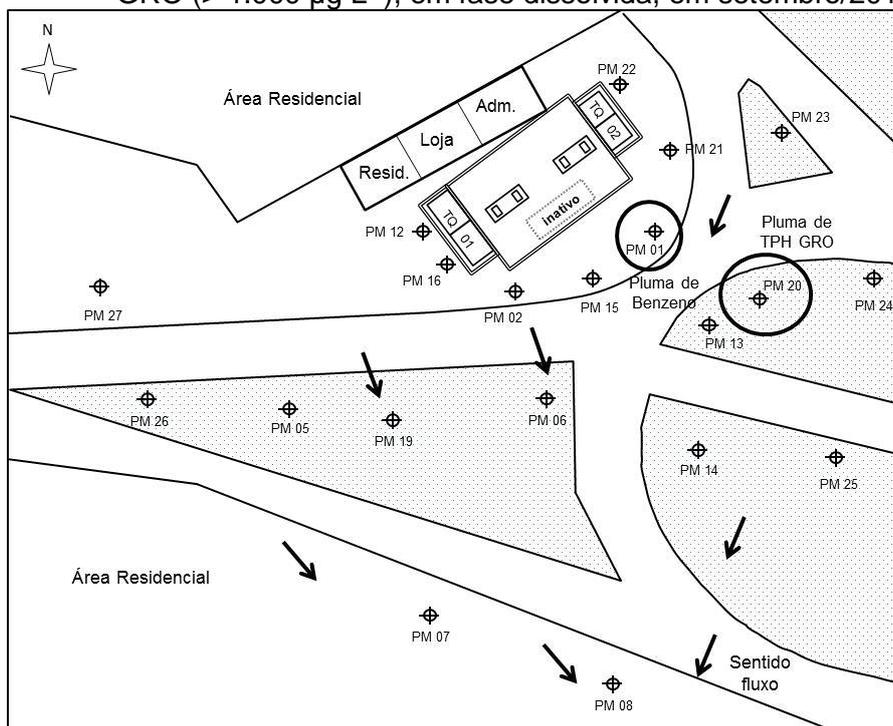
Ponto	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Etilbenzeno	TPH	
					GRO	DRO
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
LQ	0,5	0,5	0,5	0,5	100	50
PM 01	12	1,6	< 0,5	< 0,5	< 100	8.045
PM 02	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	3.630
PM 05	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	80
PM 12	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	740
PM 13	1,0	1,3	0,6	< 0,5	601	12.000
PM 14	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	56
PM 16	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	150
PM 19	< 0,5	1,1	< 0,5	< 0,5	< 100	110
PM 20	< 0,5	2,2	< 0,5	< 0,5	1.070	70.430
PM 21	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	134	23.000
PM 22	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	10.270
PM 23	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	205
PM 24	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 100	21.220
PM 25	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	650
PM 26	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	150
PM 27	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 100	130

LQ=Limite de quantificação do método

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

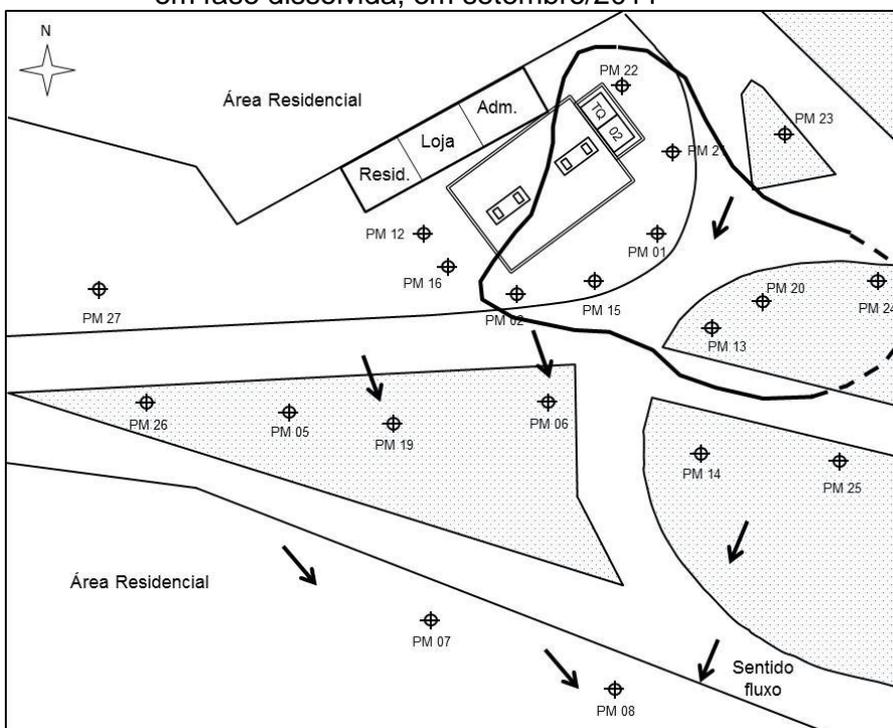
Nas Figura 21, Figura 22 e Figura 23 estão apresentadas, respectivamente, as plumas de contaminação em fase dissolvida para benzeno e TPH GRO, TPH DRO e benzo(a)antraceno. A linha tracejada representa a posição na qual a pluma de contaminação não teve seus limites estabelecidos.

Figura 21 - Pluma de contaminação por benzeno ( $> 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e de TPH GRO ( $> 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em fase dissolvida, em setembro/2011



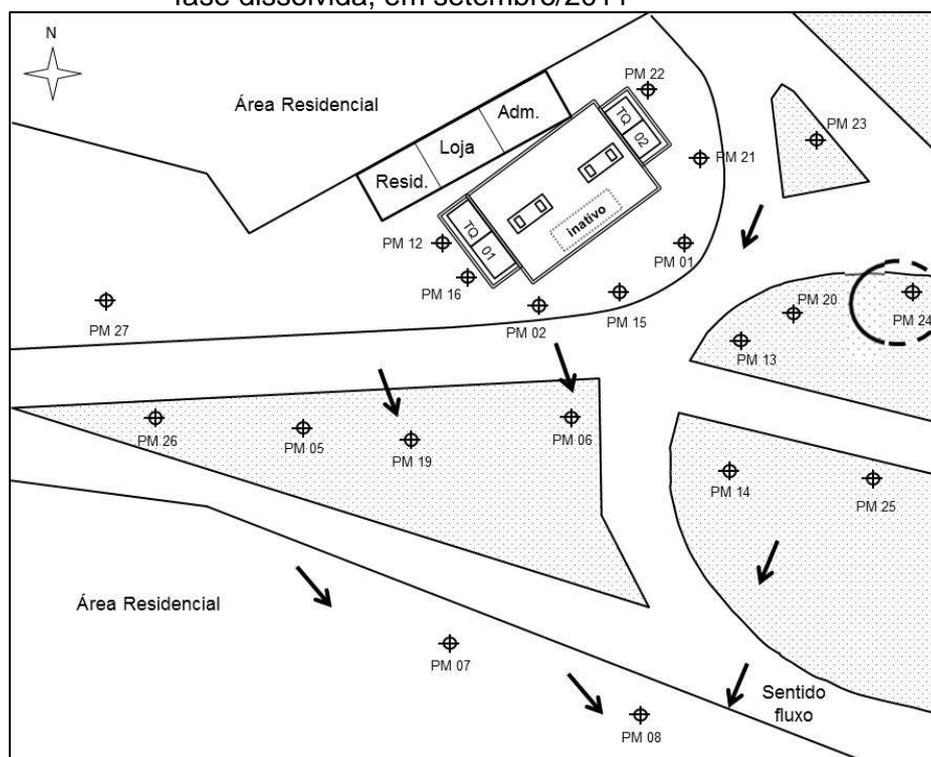
Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Figura 22 - Pluma de contaminação de TPH DRO ( $> 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em fase dissolvida, em setembro/2011



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Figura 23 - Pluma de contaminação por benzo(a)antraceno, em fase dissolvida, em setembro/2011



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

#### 4.3.3.2 Cenários reais e hipotéticos

No Quadro 5 estão sintetizados os receptores e as vias de exposição reais e hipotéticas consideradas para a Análise de Risco realizada. A denominação SSTL (*Site Specif Target Levels*) é a que fará correspondência com os níveis-alvo calculados pela metodologia para cada cenário considerado.

Os receptores *on-site* correspondem aos trabalhadores comerciais que se encontram dentro dos limites das plumas de contaminação em fase dissolvida. Os receptores *off-site* são aqueles localizados fora dos limites das plumas. A distância dos receptores *off-site* corresponde à distância dos mesmos até os limites das plumas.

A inalação de vapores se dá a partir de compostos dissolvidos na água subterrânea contaminada, os quais migram ao longo da zona não saturada até ambientes abertos (não confinados) e fechados (confinados).

Quadro 5 - Receptores e vias de exposição reais e hipotéticas

Receptores	Ponto de exposição	Vias de exposição reais	Denominação
Trabalhadores comerciais do posto e de obras civis e de escavação	Área da pluma ( <i>on-site</i> )	Inalação de voláteis e/ou particulados em ambiente aberto	SSTL <sub>1</sub>
Trabalhadores comerciais localizados nas adjacências da pluma	Comércios localizados a 40 m ( <i>off-site</i> )	Inalação de voláteis e/ou particulados em ambiente aberto	SSTL <sub>2</sub>
Residentes localizados nas adjacências da pluma	Residências localizadas a 60 m ( <i>off-site</i> )	Inalação de voláteis e/ou particulados em ambiente aberto	SSTL <sub>3</sub>
Receptores	Ponto de exposição	Vias de exposição hipotéticas	Denominação
Trabalhadores comerciais do posto e de obras civis e de escavação	Área da pluma ( <i>on-site</i> )	Ingestão de água subterrânea contaminada	SSTL <sub>4</sub>
		Inalação de voláteis e/ou particulados em ambiente aberto	SSTL <sub>9</sub>
Trabalhadores comerciais localizados nas adjacências da pluma	Comércios localizados a 40 m ( <i>off-site</i> )	Ingestão de água subterrânea contaminada	SSTL <sub>5</sub>
		Inalação de voláteis em ambiente fechados	SSTL <sub>7</sub>
		Inalação de voláteis e/ou particulados em ambiente aberto	SSTL <sub>10</sub>
Residentes localizados nas adjacências da pluma	Residências localizadas a 60 m ( <i>off-site</i> )	Ingestão de água subterrânea contaminada	SSTL <sub>6</sub>
		Inalação de voláteis em ambiente fechados	SSTL <sub>8</sub>
		Inalação de voláteis e/ou particulados em ambiente aberto	SSTL <sub>11</sub>

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

#### 4.3.3.3 Cálculo dos riscos e dos níveis-alvo

Para o cálculo dos riscos, dos níveis-alvo e para a modelagem matemática foi utilizado o programa *RBCA Tool Kit for Chemical releases versão 2.5* (*Groundwater Services, Inc.*). Os parâmetros utilizados foram obtidos de referências bibliográficas, valores *default* do *software*, dados de campo e os resultados analíticos das amostras de solo indeformadas coletadas no Diagnóstico Ambiental realizado em setembro de 2011.

A metodologia da Análise de Risco não é o objeto deste estudo de caso e, portanto, os cálculos empregados pelos profissionais responsáveis por sua

elaboração não serão aprofundados. O objetivo deste estudo de caso é avaliar os procedimentos empregados no gerenciamento da área contaminada frente aos resultados obtidos pela Análise de Risco. Ou seja, avaliar as medidas de remediação e/ou monitoramento implementadas pelo empreendedor, com base na avaliação de risco à saúde humana, por meio da comparação dos valores dos níveis-alvo calculados para cada cenário (SSTLs – *Site Specific Target Levels*) com os resultados analíticos das amostras de água subterrânea coletadas no local.

Nesta análise, é importante esclarecer alguns parâmetros considerados pela metodologia. Para o cálculo dos riscos carcinogênicos e índice de perigo (riscos não carcinogênicos) foram considerados os efeitos cumulativos das SQI.

A meta para o risco carcinogênico corresponde ao potencial adicional de incidência de efeito carcinogênico sobre a saúde humana em função da exposição à determinada substância química, sendo estabelecida como o risco máximo aceitável ao qual uma população pode estar exposta. A meta adotada para os riscos carcinogênicos foi de  $1,0 \times 10^{-5}$  (1:100.000) e para o índice de perigo foi de  $1,0 \times 10^0$ , conforme orientação da CETESB (2006).

Índice de perigo superior à unidade significa que existe potencial para ocorrência de efeitos adversos (não carcinogênicos) à saúde humana em função da exposição às substâncias químicas.

Os resultados dos SSTLs estão apresentados no Quadro 6. No detalhe, salientou-se o SSTL<sub>4</sub>, que corresponde ao cenário mais restritivo (cenário hipotético de ingestão de água subterrânea por receptores comerciais *on-site*).

Não foram identificados riscos reais à saúde humana nesta campanha de amostragem, uma vez que os SSTLs, considerando os cenários reais de exposição, não foram ultrapassados por nenhuma concentração dos compostos químicos.

Entretanto, foram verificadas concentrações de benzo(a)antraceno e criseno no PM 24 superiores aos SSTLs para todos os cenários hipotéticos.

Com base nestes resultados, a equipe responsável pelos trabalhos recomendou a delimitação da pluma de contaminação na porção que ainda se encontrava aberta e amostragem periódica nos poços de monitoramento para realização de análises físico-químicas da água subterrânea.

Quadro 6 - Níveis-alvo calculados (SSTL) para os cenários reais e hipotéticos de exposição com águas subterrâneas

Parâmetros	Cenários reais			Cenários hipotéticos							
	SSTL <sub>1</sub>	SSTL <sub>2</sub>	SSTL <sub>3</sub>	SSTL <sub>4</sub>	SSTL <sub>5</sub>	SSTL <sub>6</sub>	SSTL <sub>7</sub>	SSTL <sub>8</sub>	SSTL <sub>9</sub>	SSTL <sub>10</sub>	SSTL <sub>11</sub>
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )											
<b>Benzeno</b>	>1.800.000	>1.800.000	>1.800.000	46	180	100	110.000	110.000	>1.800.000	>1.800.000	>1.800.000
<b>Tolueno</b>	>530.000	>530.000	>530.000	7.000	27.000	9.900	>530.000	>530.000	>530.000	>530.000	>530.000
<b>Etilbenzeno</b>	>170.000	>170.000	>170.000	8.800	34.000	12.000	>170.000	>170.000	>170.000	>170.000	>170.000
<b>Xilenos</b>	>200.000	>200.000	>200.000	18.000	69.000	25.000	>200.000	>200.000	>200.000	>200.000	>200.000
<b>Naftaleno</b>	>31.000	>31.000	>31.000	1.800	6.900	2.500	>31.000	>31.000	>31.000	>31.000	>31.000
<b>Acenaftileno</b>	NC	NC	NC	>3.900	>3.900	>3.900	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Acenafteno</b>	NC	NC	NC	>4.200	>4.200	>4.200	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Fluoreno</b>	NC	NC	NC	>2.000	>2.000	>2.000	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Fenantreno</b>	NC	NC	NC	>990	>990	>990	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Antraceno</b>	NC	NC	NC	>43	>43	>43	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Fluoranteno</b>	NC	NC	NC	>260	>260	>260	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Pireno</b>	NC	NC	NC	>140	>140	>140	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Benzo(a)antraceno</b>	>20	>20	>20	3,5	>10	9,4	>10	>10	>10	>10	>10
<b>Criseno</b>	>9,8	>9,8	>9,8	>2,0	>2,0	>2,0	>2,0	>2,0	>2,0	>2,0	>2,0
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55	>0,55
<b>Benzo(a)pireno</b>	>1,6	>1,6	>1,6	0,35	>1,6	0,94	>1,6	>1,6	>1,6	>1,6	>1,6
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	>3,8	>3,8	>3,8	3,5	>3,8	>3,8	>3,8	>3,8	>3,8	>3,8	>3,8
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>	>0,5	>0,5	>0,5	0,35	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5
<b>Benzo(g,h,i)perileno</b>	NC	NC	NC	>0,26	>0,26	>0,26	NC	NC	NC	NC	NC
<b>Σ PAH</b>	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

NC= não calculado

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

#### 4.3.4 Monitoramento Ambiental

Conforme orientação, em abril de 2012 foi realizado monitoramento ambiental na área do posto. Foi verificada a ocorrência de fase livre no PM 20 (2 cm), de coloração amarela, característica de óleo diesel S10.

A concentração de VOC medida na boca dos poços apresentou resultados superiores ao valor de referência nos PM 20 (860 ppm), PM 22 (660 ppm) e PM 24 (> 11.000 ppm). Foram coletas amostras de água subterrânea em 12 poços de monitoramento para análise de BTXE, TPH GRO e TPH DRO e PAH, não tendo sido detectados valores superiores aos valores orientadores em nenhuma das amostras para os parâmetros BTXE e PAHs. Porém, os valores para os parâmetros TPH DRO e TPH GRO apresentaram acréscimo significativo em alguns poços de monitoramento, conforme os resultados comparativos das campanhas realizadas em setembro/2011 e abril/2012 apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Concentração dos hidrocarbonetos em amostras de água subterrânea, em setembro/2011 e abril/2012

Ponto	TPH GRO		TPH DRO	
	Set/11	Abr/12	Set/11	Abr/12
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
LQ	100	50	50	50
PM 01	< 100	73	8.045	<b>6.280</b>
PM 02	< 100	< 50	3.630	105
PM 05	< 100	< 50	80	227
PM 06	Não amostrado	<b>3.509</b>	Não amostrado	<b>113.000</b>
PM 12	< 100	Destruído	740	Destruído
PM 13	601	323	12.000	<b>19.500</b>
PM 15	Não amostrado	< 50	Não amostrado	<b>4.850</b>
PM 16	< 100	<b>653</b>	150	<b>25.100</b>
PM 20	1.070	<b>Fase livre</b>	70.430	<b>Fase Livre</b>
PM 21	134	<b>1.859</b>	23.000	<b>87.900</b>
PM 22	< 100	< 50	10.270	303
PM 23	< 100	<b>965</b>	205	<b>811</b>
PM 24	< 100	84	21.220	<b>149.000</b>
PM 25	< 100	< 50	650	< 50

LQ = Limite de quantificação do método

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Os resultados apresentados indicaram contaminação na água subterrânea por hidrocarbonetos derivados de petróleo, tanto na faixa da gasolina quanto do óleo diesel.

#### 4.3.5 Sistema de Remediação

Tendo em vista as concentrações persistentes de compostos químicos de interesse acima dos valores orientadores, assim como a presença de produto em fase livre, em janeiro de 2013 o posto revendedor de combustíveis optou por utilizar uma tecnologia de oxidação química *in situ* (ISCO). Esse sistema de remediação por aplicação de oxidante químico foi realizado utilizando o reagente Fenton como agente oxidante.

Com o objetivo de acompanhar o comportamento das concentrações das substâncias dissolvidas frente à adição do agente oxidante, foram coletadas amostras de águas subterrâneas antes da aplicação do oxidante, em janeiro de 2013, e iniciada a aplicação do oxidante no dia seguinte. As amostras foram coletadas, contemplando os poços de monitoramento que historicamente delimitavam as plumas de contaminação, e encaminhadas para análise dos parâmetros BTXE, TPH *Fingerprint* e PAHs.

Os resultados analíticos do monitoramento inicial estão apresentados na Tabela 20, e indicaram concentração superior aos Valores de Intervenção da Resolução CONAMA 420/2009 no PM 15 (benzeno  $12 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e superior ao valor de TPH Total estabelecido na Lista Holandesa nos PM 01 ( $886 \mu\text{g L}^{-1}$ ), PM 15 ( $734 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e PM 24 ( $2.897 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Analisando os resultados para TPH *Fingerprint*, verifica-se que apenas no PM 24 a fração TPH HRP foi levemente superior ao valor de referência ( $617 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Nos demais, a concentração predominante foi do TPH MCNR, indicando uma contaminação de origem antiga (QUEIROZ e CELINO, 2008).

Além disto, foi verificada a presença de fase livre no PM 20, com 2 cm de espessura. Apesar disto, a equipe responsável não optou pelo bombeamento do produto, partindo diretamente para a oxidação química. Esta não é uma prática usual, tendo em vista os riscos associados, considerando a reação Fenton ser exotérmica e ocorrer a formação de gases, podendo provocar aumento da pressão e explosões. Para que a injeção fosse realizada de forma segura, foram observadas as práticas recomendadas quanto às distâncias da equipe aos pontos de injeção, profundidade de injeção dos agentes oxidantes e uso dos equipamentos de segurança. Também, foi observado se poços de monitoramento

próximos aos locais de injeção estavam devidamente vedados com caps de pressão em boas condições.

Entre os meses de janeiro a maio de 2013 foram realizadas 8 campanhas de aplicação de agente oxidante por meio do sistema de injeção *Direct Push* (não ultrapassando a pressão de 750 psi) e aplicação por gravidade. O agente oxidante empregado foi o peróxido de hidrogênio em solução, com concentração de 15% ou 25% (v/v), conforme indicado na Tabela 19.

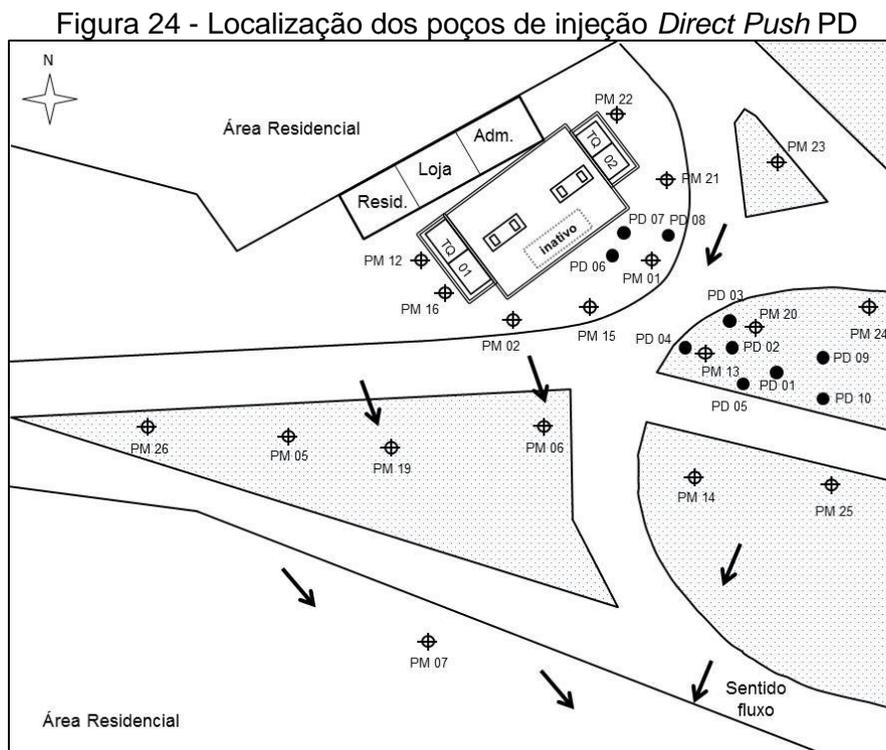
Tabela 19 - Volume de solução de Peróxido de Hidrogênio aplicado, concentração 25% v/v (exceto (\*)) com concentração 15% v/v, em 2013

Ponto de aplicação	30/Jan	13/Fev	28/Fev	13/Mar	28/Mar	05/Abr	18/Abr	02/Maio
<b>Volume (L) aplicado por injeção mecanizada</b>								
<b>PD 01</b>	100	100	60 (*)	150	100	200	400	200
<b>PD 02</b>	200	50	50 (*)	40	200	200	400	200
<b>PD 03</b>	100	50	70 (*)	60	100 (*)	200 (*)	200 (*)	200 (*)
<b>PD 04</b>	100	100	80 (*)	100	40 (*)	200 (*)	200 (*)	200 (*)
<b>PD 05</b>	100	100	40 (*)	100	200	30	---	200
<b>PD 06</b>	---	100	100 (*)	140	200	---	---	200
<b>PD 07</b>	---	50	100	---	400	---	---	200
<b>PD 08</b>	---	---	100	---	---	---	---	200
<b>PD 09</b>	---	---	100	---	---	---	---	---
<b>PD 10</b>	---	---	100	---	---	---	---	---
<b>Total</b>	<b>600</b>	<b>550</b>	<b>800</b>	<b>590</b>	<b>1.240</b>	<b>830</b>	<b>1.200</b>	<b>1.600</b>
<b>Volume (L) aplicado por gravidade</b>								
<b>PM 01</b>	40	50	30	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 02</b>	40	---	30	---	30 (*)	30	---	---
<b>PM 05</b>	30	---	50	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 06</b>	40	50	50	30 (*)	---	---	---	---
<b>PM 12</b>	---	50	50	30 (*)	---	---	---	---
<b>PM 13</b>	50	---	---	30 (*)	---	---	---	---
<b>PM 15</b>	30	50	40	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 16</b>	30	50	30	30 (*)	30 (*)	---	---	---
<b>PM 19</b>	30	50	50	110 (*)	30 (*)	50	---	---
<b>PM 20</b>	50	---	30	30 (*)	30 (*)	20	---	---
<b>PM 21</b>	50	50	---	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 22</b>	40	---	10	30 (*)	---	---	---	---
<b>PM 23</b>	20	50	40	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 24</b>	30	---	30	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 25</b>	40	50	50	30 (*)	30 (*)	30	---	---
<b>PM 26</b>	---	50	---	---	20 (*)	30	---	---
<b>Total</b>	<b>520</b>	<b>500</b>	<b>490</b>	<b>500</b>	<b>350</b>	<b>340</b>	<b>---</b>	<b>---</b>

PD: ponto de injeção Direct Push

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Os poços para aplicação por gravidade e os pontos para injeção mecanizada sob pressão foram selecionados considerando os últimos resultados hidroquímicos, cuja localização fosse preferencialmente à montante da pluma de fase dissolvida observada, conforme apresentado na Figura 24.



Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Com exceção do monitoramento realizado na primeira campanha de aplicação do oxidante, realizada em janeiro de 2013, durante as demais etapas de aplicação do agente oxidante não foi registrada a presença de produto em fase livre nos poços de monitoramento.

Em agosto de 2013, foi realizada uma avaliação nos 16 poços de monitoramento existentes na área, com objetivo de verificar a eficiência do sistema de remediação aplicado.

As medições de VOC realizadas na boca dos poços, utilizando Detector Digital *GasTech Innova-SV*, com exclusão de metano, apresentaram concentrações inferiores ao LDM. Os resultados analíticos das amostras de água subterrânea coletadas nos 16 poços de monitoramento (para os parâmetros BTXE, TPH *Fingerprint* e PAHs) foram comparados com os resultados analíticos obtidos em janeiro, imediatamente antes da aplicação do oxidante.

Os resultados dos PAHs indicaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método analítico adotado ou inferiores aos respectivos valores orientadores, para todas as amostras.

Para a série BTXE, o único resultado que não atendeu aos valores orientadores foi benzeno ( $5,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no PM 21, porém observa-se que este ultrapassou apenas 6% o valor de investigação estabelecido na Resolução CONAMA 420/2009.

Quanto aos resultados para TPH *Fingerprint*, os quais estão apresentados na Tabela 20, observa-se que os PM 15, PM 16, PM 20 e PM 21 ainda apresentaram valores superiores aos valores de referência para o parâmetro TPH Total ( $600 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Tabela 20 - Comparativo dos resultados analíticos de amostras de água subterrânea coletadas em janeiro e agosto de 2013

Ponto	TPH HRP		TPH MCNR		TPH Total	
	Jan/13	Ago/13	Jan/13	Ago/13	Jan/13	Ago/13
Concentração de hidrocarbonetos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
<b>LQ</b>	<b>100</b>	<b>1,0</b>	<b>100</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>50</b>
<b>LDM</b>	<b>30</b>	<b>0,3</b>	<b>30</b>	<b>17</b>	<b>30</b>	<b>20</b>
PM 01	158	4	728	460	886	464
PM 02	183	< 1,0	235	< 50,0	418	< 50,0
PM 05	< 30	< 1,0	< 30	< 50,0	< 30	< 50,0
PM 06	< 30	< 1,0	285	166	285	166
PM 12	< 30	Destruído	127	Destruído	127	Destruído
PM 13	< 30	17,6	< 30	< 50,0	< 30	< 50,0
PM 14	NA	< 1,0	NA	< 50,0	NA	< 50,0
PM 15	239	37,4	495	<b>1.782,6</b>	734	<b>1.820</b>
PM 16	< 30	20,3	< 30	<b>1.539,7</b>	< 30	<b>1.560</b>
PM 19	< 30	< 1,0	187	< 50,0	187	< 50,0
PM 20	Fase Livre	134	Fase Livre	<b>7.016</b>	Fase Livre	<b>7.150</b>
PM 21	176	79,4	340	<b>3.450,6</b>	516	<b>3.530</b>
PM 22	< 30	< 1,0	< 100	< 50,0	< 100	< 50,0
PM 23	< 30	< 1,0	< 30	< 50,0	< 30	< 50,0
PM 24	617	1,6	2.280	261,4	2.897	263
PM 25	< 30	< 1,0	285	< 50,0	285	< 50,0
PM 26	NA	< 1,0	NA	< 50,0	NA	< 50,0
PM 27	Destruído	Destruído	Destruído	Destruído	Destruído	Destruído

LQ = Limite de quantificação do método; ND = não detectado; NA = não analisado

LDM = Limite de detecção do método

Fonte: Adaptado de FEPAM (2016)

Considerando que:

- não foi verificada a existência de fontes ativas visíveis de contaminação;
- não foi mais verificada a presença de fase livre no site;
- nenhuma das concentrações das substâncias químicas de interesse ultrapassou os níveis-alvo calculados (SSTL's) em 2011, na Avaliação de Risco à Saúde Humana, tanto para os cenários reais quanto para os cenários hipotéticos;
- foi identificado que as concentrações de TPH Total das amostras nos poços de monitoramento PM 15, PM 16, PM 20 e PM 21, cujos resultados ultrapassaram o valor orientador estabelecido, correspondem à fração MCNR (Mistura Complexa Não Resolvida), mais degradada ou intemperizada dos hidrocarbonetos, sugerindo contaminação antiga,

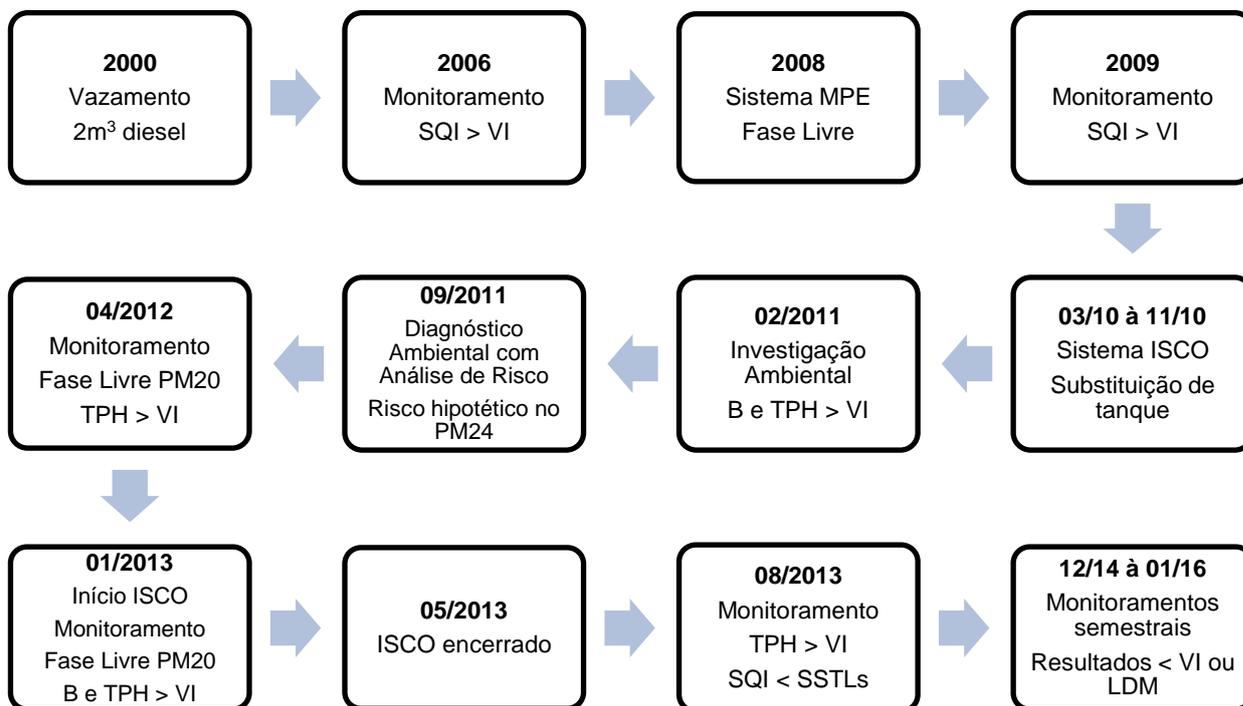
a equipe responsável pelo gerenciamento da área contaminada recomendou o encerramento do sistema de remediação e o início da fase de monitoramento para reabilitação.

O empreendimento atualmente está classificado como Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação – AMR, conforme Resolução CONAMA 420/2009. Os resultados analíticos de amostras coletadas nos poços de monitoramento, para os parâmetros BTXE e TPH em dezembro de 2014, junho e agosto de 2015 e janeiro de 2016, mantiveram-se abaixo do Limite de Detecção do Método ou dos valores de intervenção, indicando área livre de contaminação.

#### **4.3.6 Discussão sobre o processo de Gerenciamento da Área Contaminada**

Na Figura 25 estão resumidas as principais atividades desenvolvidas no empreendimento referentes ao gerenciamento da área contaminada.

Figura 25 - Linha do tempo das ações desenvolvidas no Caso de Estudo 3



Neste Caso de Estudo observa-se que já havia registro da presença de substâncias contaminantes na área desde 2006, quando o empreendedor iniciou uma série de tentativas de descontaminação. É provável que a origem da contaminação tenha sido o vazamento de óleo diesel ocorrido em 2000, pois após este evento não há mais registros de problemas de estanqueidade no SASC.

Entre os anos 2006 e 2010, foram contratadas diversas empresas de consultoria para executar as ações de monitoramento das águas subterrâneas e de remediação ambiental, na tentativa de eliminar o passivo ambiental existente na área. Em 2008 foi operacionalizado um sistema de remediação MPE, tendo em vista a constatação de produto em fase livre e, em 2010, foi instalado um sistema de oxidação química *in situ*.

Não se tem registro nos Processos de Licenciamento do empreendimento de informações que embasaram a concepção destes dois sistemas de remediação implantados naquelas épocas. O que se observa de concreto é que esses processos de remediação não alcançaram seus objetivos, tendo em vista a persistência dos contaminantes no local.

Em 2011, tendo em vista a persistência da contaminação no *site*, a equipe responsável pelas ações de remediação indicou que fosse realizado um Diagnóstico Ambiental com Avaliação de Risco à Saúde Humana. Este estudo é bem mais completo e aprofundado do que os Diagnósticos Ambientais realizados pelas equipes anteriores e, conseqüentemente, requer maior investimento financeiro. No entanto, os resultados deste estudo permitem um direcionamento mais efetivo das ações de intervenção, pois fornecem informações importantes à tomada de decisão relativa ao processo de gerenciamento da área contaminada, seja no sentido de manter o monitoramento nos casos que não ofereçam risco à saúde humana, seja no sentido de implementar ações efetivas de remediação nos casos onde seja necessária a eliminação ou redução do risco associado.

Neste posto revendedor de combustíveis, diferentemente dos dois Casos de Estudo analisados anteriormente, a pluma de contaminação se estendeu para além dos limites do empreendimento, o que reforça a justificativa da necessidade de avaliação de risco à saúde humana.

O Diagnóstico Ambiental com Análise de Risco à Saúde Humana incluiu a análise dos PAHs, sendo identificada a presença de benzo(a)antraceno e criseno, ambos classificados como possivelmente cancerígenos ao homem, segundo Classificação da IARC (2016). A concentração destas substâncias ultrapassou os SSTLs calculados para todos os cenários hipotéticos no PM 24, localizado fora dos limites do empreendimento. No entanto, considerando que nenhuma concentração das SQI ultrapassou os SSTLs para os cenários reais e que na ocasião não foi verificada a presença de fase livre de produto no *site*, as recomendações ao final do diagnóstico foram pela delimitação da pluma de contaminação (que se encontrava aberta no PM 24) e manutenção periódica do monitoramento.

A pluma de contaminação não foi delimitada no PM 24 e no monitoramento seguinte, em abril de 2012, houve uma mudança relevante no cenário, com a constatação da presença de produto em fase livre no PM 20, com 2 cm de espessura. Este fato, associado ao acréscimo significativo das concentrações para TPH em vários poços de monitoramento, inclusive localizados além dos limites do empreendimento, fez com que a equipe recomendasse a adoção de

medidas de remediação, com objetivo de minimizar o risco e a extensão do impacto ambiental.

Comparando-se os resultados dos monitoramentos efetuados em abril de 2012 e em janeiro de 2013, quando foi iniciado o sistema de remediação, verifica-se que houve um decréscimo nas concentrações de TPH em todos os poços de monitoramento avaliados, porém, ainda se mantinha a fase livre no PM 20.

Assim, foi iniciado o sistema de oxidação química com o reagente Fenton. Este agente oxidante tinha grande aceitação naquela época, em função de seus resultados rápidos e efetivos. Os poços de injeção foram estrategicamente selecionados considerando o histórico dos locais onde havia sido verificada contaminação. Foi empregada a tecnologia *Direct Push* em alguns poços de injeção, com a finalidade de ampliar o raio de ação do oxidante.

O sistema operou por 3 meses, quando então foi colocado em *stand by* e realizada nova campanha de monitoramento para verificar a eficiência das ações empreendidas. Após a injeção do oxidante, não foi mais verificada a presença de fase livre nos poços de monitoramento. Porém, os valores de TPH Total dos PM 15, PM 16 e PM 21 haviam aumentado, com relação ao monitoramento realizado antes da injeção do oxidante. Apesar de parecer contraditório, o acréscimo na concentração de contaminantes pode ocorrer pelo aumento da solubilidade do contaminante adsorvido na matriz do solo após a injeção do agente oxidante, conforme SILVA e ALDEIA (2014). Isto justifica o fato da concentração do contaminante voltar a subir, mesmo sem novos aportes de contaminantes.

Outra possibilidade pode ser atribuída a diferenças nos procedimentos de coletas de amostras e métodos de análises. Verifica-se que as coletas das amostras em setembro de 2011, abril de 2012 e agosto de 2013 foram realizadas por uma empresa de consultoria, enquanto no monitoramento de janeiro de 2013, o que apresentou as menores concentrações de TPH, por outra empresa. Não se pode afirmar que esta seja a razão de tal variação nos resultados, porém, procedimentos de coleta e conservação das amostras realizados de forma inadequada podem influenciar diretamente nos resultados obtidos.

Em agosto de 2013, mesmo com os resultados indicando valores de TPH Total superiores ao valor de referência nos PM 15, PM 16, PM 20 e PM 21, a

equipe responsável optou pelo encerramento da etapa de remediação e início do monitoramento semestral. Esta opção foi devido à fração TPH predominante ser TPH MCNR, ou seja, referente à fração mais degradada dos hidrocarbonetos. Uma vez que não havia registros recentes de vazamentos, que os testes de estanqueidade de 2008 e 2010 indicaram condição estanque, e que em todos os monitoramentos não foi identificada nenhuma fonte visível de contaminação, considerou-se que a contaminação existente no empreendimento era de algum evento antigo, possivelmente o vazamento de diesel em 2000.

De qualquer forma, o sistema de remediação foi encerrado, considerando a ausência de fase livre e que as concentrações para a série BTXE e PAH (com exceção do PM 21) indicavam área livre de contaminação. Apesar do PM 21 apresentar concentração de benzeno levemente superior ao Valor de Investigação, este ainda era inferior aos SSTLs para os cenários reais e hipotéticos.

O empreendimento não manteve a realização das campanhas de monitoramento com frequência semestral no ano seguinte (2014) como é a exigência do órgão ambiental. Porém, as quatro últimas campanhas apresentaram resultados abaixo dos VI ou LDM, podendo, desta forma, a área ser classificada como Área Reabilitada para o Uso Declarado – AR, segundo a Resolução CONAMA 420/2009.

#### **4.3.7 Conclusão do Caso de Estudo 3**

Este Caso de Estudo confirma a importância da realização de uma Investigação Ambiental que considere as características dos contaminantes e do meio físico impactado, a dinâmica dos meios de transporte, as vias de ingresso e os receptores para o desenvolvimento do modelo conceitual da área de estudo e o adequado direcionamento das ações de remediação.

Verifica-se que o empreendedor por diversas vezes tentou eliminar o passivo ambiental existente no posto revendedor, porém apenas após o Diagnóstico Ambiental com Avaliação de Risco à Saúde Humana, as ações de remediação foram rápidas e eficazes na eliminação da contaminação.

Recursos foram investidos nas duas tentativas de descontaminação realizadas em 2008 e 2010, as quais poderiam ter seus resultados otimizados se

a concepção do sistema de remediação tivesse contemplado alternativas específicas para a área afetada. A partir do modelo conceitual estabelecido no Diagnóstico Ambiental com Análise de Risco, em cerca de três meses de operação do sistema de remediação a concentração dos contaminantes atingiu os níveis de risco toleráveis calculados.

A Avaliação de Risco à Saúde Humana estabeleceu as metas de remediação em valores consideravelmente superiores aos Valores de Investigação da Resolução CONAMA 420/2009, tanto para os cenários reais quanto para os cenários hipotéticos. Os resultados destes estudos são considerados pelo órgão ambiental ao estabelecer a meta de remediação para os empreendimentos. No entanto, visto que a pluma de contaminação se estendeu para além dos limites do empreendimento, somada à constatação de presença de produto em fase livre, fez-se necessária a operacionalização de um sistema de remediação.

Por fim, frente aos resultados satisfatórios obtidos nos últimos monitoramentos semestrais, realizados com o objetivo de avaliar se a concentração dos contaminantes se manteve abaixo das metas de remediação estabelecidas para a área, entende-se que a mesma está livre de contaminação, podendo ser classificada como Área Reabilitada, segundo os critérios da Resolução CONAMA 420/2009.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo estão apresentadas as considerações finais sobre os três estudos de caso avaliados e sugestão de estudos que podem ser desenvolvidos em continuidade ao trabalho realizado.

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da análise dos procedimentos adotados no gerenciamento das áreas contaminadas nos três Casos de Estudo avaliados, percebe-se a importância da realização de monitoramentos ambientais em empreendimentos potencial e efetivamente poluidores.

Observa-se nos três casos que, mesmo após terem sido registrados eventos de vazamento de combustíveis, problemas de estanqueidade no SASC ou identificação de substâncias em concentrações acima dos valores de investigação, a adoção de medidas voltadas à caracterização do passivo e sua redução/eliminação não foi imediata, o que torna relevante a ação de monitoramento e controle do órgão ambiental, assim como o estabelecimento de prazos e metas de reabilitação.

No Caso de Estudo 1, transcorreram cerca de dois anos até a instalação do sistema de remediação, mesmo após a investigação ambiental verificar a existência de contaminação na área afetada. Ressalva-se como positivo a adoção de medidas emergenciais para eliminação da fase livre verificada durante o acidente que ocasionou o derramamento de diesel, minimizando o impacto ambiental do acidente e a possibilidade de aumentar a extensão da área afetada.

No Caso de Estudo 2, verifica-se que cerca de 10 anos se passaram entre o registro de problema de estanqueidade no SASC e a realização da Investigação Ambiental, com a consequente implementação do sistema de remediação. Devido às características hidrogeográficas da localização deste empreendimento, os poços de monitoramento sempre se encontravam secos durante as campanhas semestrais, sendo monitorado apenas o parâmetro VOC *in situ*, o qual não acusava presença de contaminantes. Apenas quando foi realizada a Investigação Ambiental na área, com coleta de amostras de solo e de água subterrânea para

análise físico-química, foi possível constatar a existência de passivo ambiental no local. E, mesmo após estes resultados, foram necessários cerca de nove meses para o início da etapa de remediação.

No Caso de Estudo 3, o empreendedor por duas vezes já havia investido em ações na tentativa de remediar o passivo existente, sem o sucesso desejado. Neste caso, se mostrou clara a importância da elaboração do modelo conceitual da área afetada, para o direcionamento efetivo das ações. Tendo em vista a persistência dos contaminantes na área, inclusive atingindo áreas externas ao empreendimento, foi realizado o Diagnóstico Ambiental com Análise de Risco à Saúde Humana. Este diagnóstico indicou apenas risco hipotético no PM 24, sendo recomendado monitoramento da área afetada. Cabe ressaltar que proferir que não existem riscos reais à saúde humana não significa que não há contaminação na área, nem que não sejam necessárias ações de monitoramento e/ou remediação.

Com a mudança de cenário, quando foi verificada a presença de produto em fase livre, a etapa de remediação se fez necessária. Da mesma forma que nos casos anteriores, o tratamento também não foi imediato, com início apenas nove meses após a verificação da ocorrência da fase livre. Neste caso de estudo, como havia o modelo conceitual detalhado da contaminação, a malha dos pontos de injeção do oxidante pode ser definida de maneira mais otimizada, fator que provavelmente resultou em menor tempo no processo de oxidação até o alcance das metas pretendidas.

O Quadro 7 apresenta uma comparação entre as etapas do gerenciamento das áreas contaminadas em cada um dos Casos de Estudo.

Quadro 7 - Comparativo das ações de gerenciamento da área contaminada em cada Caso de Estudo

Etapa do GAC	Caso de Estudo 1	Caso de Estudo 2	Caso de Estudo 3
<b>Avaliação Preliminar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- desnecessária, tendo em vista que era evidente a contaminação decorrente do acidente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- histórico do empreendimento indicou eventos de vazamentos e perda de combustível</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- histórico do empreendimento já indicava eventos de vazamentos e perda de combustível, com registros de contaminação anterior, inclusive com a presença de produto em fase livre</li> </ul>
<b>Investigação Confirmatória</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- realização de análises para verificação da existência de passivo ambiental na área afetada durante e após as obras de substituição da tancagem</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- realização de análises para verificação da existência de passivo ambiental na área afetada durante e após as obras de substituição da tancagem</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- já havia sido realizada anteriormente, e por duas ocasiões já haviam sido instalados sistemas de remediação (MPE em 2008 e ISCO em 2010), ambos sem sucesso</li> </ul>
<b>Investigação Detalhada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- levantamento do histórico do empreendimento</li> <li>- realização de teste de estanqueidade no SASC, indicando condição estanque</li> <li>- determinação de parâmetros geológicos e hidrogeológicos locais</li> <li>- elaboração do mapa potenciométrico com indicação do sentido preferencial do fluxo subterrâneo e a profundidade do lençol freático</li> <li>- coleta de amostras para análises físico-químicas</li> <li>- não foi avaliada a demanda de oxidante do solo</li> <li>- não foram estabelecidos os limites da pluma de contaminação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- levantamento do histórico do empreendimento</li> <li>- não foi realizado teste de estanqueidade no SASC</li> <li>- determinação de parâmetros geológicos e hidrogeológicos locais</li> <li>- elaboração do mapa potenciométrico com indicação do sentido preferencial do fluxo subterrâneo e a profundidade do lençol freático</li> <li>- avaliação da velocidade do fluxo das águas subterrâneas</li> <li>- coleta de amostras para análises físico-químicas</li> <li>- não foi avaliada a demanda de oxidante do solo (apesar de mencionar que a quantidade de reagentes empregada considerou a DOS)</li> <li>- não foram estabelecidos os limites da pluma de contaminação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- levantamento do histórico do empreendimento</li> <li>- não foi realizado teste de estanqueidade no SASC na ocasião, porém já havia sido efetuado em 2008 e 2010, indicando condição estanque</li> <li>- determinação de parâmetros geológicos e hidrogeológicos locais</li> <li>- elaboração do mapa potenciométrico com indicação do sentido preferencial do fluxo subterrâneo e a profundidade do lençol freático</li> <li>- avaliação da velocidade do fluxo das águas subterrâneas</li> <li>- coleta de amostras para análises físico-químicas</li> <li>- não foi avaliada a demanda de oxidante do solo</li> <li>- foram estabelecidos os limites horizontais da pluma de contaminação, apesar de aberta em algumas posições</li> </ul>

Continuação do Quadro 7 – Comparativo das ações de gerenciamento da área contaminada em cada Caso de Estudo

<b>Etapa do GAC</b>	<b>Caso de Estudo 1</b>	<b>Caso de Estudo 2</b>	<b>Caso de Estudo 3</b>
<b>Avaliação de risco à saúde humana</b>	- Não foi realizada	- Não foi realizada	- foram estabelecidos os SSTLs para os cenários reais e hipotéticos
<b>Intervenção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- não foi constatada presença de fase livre</li> <li>- demora para implementar sistema de remediação</li> <li>- empregada tecnologia ISCO, prática bastante conhecida</li> <li>- utilizado agente oxidante de elevada eficiência (reagente FENTON)</li> <li>- sistema de remediação mantido até atingir os valores orientadores</li> <li>- não foi calculada a quantidade de reagente empregado com base na massa de contaminantes presentes</li> <li>- estimativa de remoção dos contaminantes não considerou a demanda de oxidante do solo nem o contaminante preponderante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- instalação de MPE para remoção da fase livre e redução do risco associado</li> <li>- demora para implantar o sistema MPE, mesmo após ter sido identificada fase livre</li> <li>- empregada tecnologia ISCO, prática bastante conhecida</li> <li>- utilizado agente oxidante de elevada eficiência (reagente FENTON)</li> <li>- sistema de remediação mantido até atingir os valores orientadores, tendo sido coletada amostras de solo para análise, já que não foi verificada presença de água nos PMs, porém a uma profundidade insuficiente</li> <li>- não foi calculada a quantidade de reagente empregado com base na massa de contaminantes presentes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- apesar de constatada presença de fase livre não foi realizada a sua remoção</li> <li>- demora para implantar o sistema de remediação, mesmo após ter sido identificada fase livre</li> <li>- empregada tecnologia ISCO, prática bastante conhecida</li> <li>- utilizado agente oxidante de elevada eficiência (reagente FENTON)</li> <li>- sistema de remediação mantido até atingir os valores SSTL calculados e sem presença de fase livre</li> <li>- não foi calculada a quantidade de reagente empregado com base na massa de contaminantes presentes</li> </ul>
<b>Monitoramento para reabilitação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- foi mantido o monitoramento por 2 anos, abrangendo duas sazonalidades pluviométricas</li> <li>- não foi realizado monitoramento durante o ano imediatamente seguinte à intervenção</li> <li>- a localização dos PMs é a montante da área afetada considerando o sentido do fluxo das águas subterrâneas, devendo ser a jusante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- foi mantido o monitoramento por 3 anos, abrangendo três sazonalidades pluviométricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- foi mantido o monitoramento por 2 anos, abrangendo duas sazonalidades pluviométricas</li> <li>- não foi realizado monitoramento durante o ano imediatamente seguinte à intervenção</li> </ul>

A realização de estudos ambientais e a instalação de sistemas de remediação são atividades onerosas e que, muitas vezes, são vistas pelos empreendedores apenas como custo. Porém, o detalhamento da dinâmica dos contaminantes no solo pode reduzir o tempo de remediação assim como otimizar o uso dos produtos empregados, o que pode proporcionar vantagens financeiras ao final do processo.

Nos três casos estudados, não foi avaliado o meio solo subterrâneo para determinar a demanda de oxidante pela matéria orgânica naturalmente presente. Esta concorre com o consumo de oxidante aplicado, sendo necessária a aplicação de volume adicional para oxidar a matéria orgânica e a massa de contaminantes presentes. Tampouco foram estabelecidos os limites verticais e horizontais das plumas de contaminação, estabelecendo a distribuição da concentração dos contaminantes dentro da pluma, estudo necessário para quantificar a massa de contaminantes presentes. Estes resultados subsidiam a estruturação de um projeto de remediação de forma mais eficaz, porém são estudos caros, muitas vezes inviáveis financeiramente para o empreendedor. Assim, as equipes responsáveis pela remediação acabam, por vezes, optando pela aplicação do agente oxidante e monitoramento dos resultados, com redirecionamento das ações, caso se verifique necessário. Esta é uma prática usual entre os empreendimentos do ramo comércio varejista de combustíveis e foi verificada nos três casos de estudo.

A Resolução CONAMA 420/2009 estabelece que a área poderá ser declarada como reabilitada para o uso declarado após o período de monitoramento a ser definido pelo órgão ambiental. No Rio Grande do Sul, o período de monitoramento usualmente adotado pela FEPAM para empreendimentos deste ramo de atividade é de dois anos, sendo 4 campanhas amostrais consecutivas, sem que seja verificado acréscimo significativo nos parâmetros avaliados. Em todos os casos estudados, apesar de não ter sido observada com rigor a frequência determinada pelo órgão ambiental, foi realizado o acompanhamento sistemático nos poços de monitoramento existentes não sendo, até o último monitoramento realizado, detectada concentração de contaminantes em valor superior aos valores orientadores.

Do exposto, e com as devidas ressalvas já apresentadas, conclui-se que foram adotadas as ações necessárias para o gerenciamento das áreas contaminadas, cujos resultados atingiram as metas de remediação pretendidas.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- i) avaliar a eficiência de ações de remediação com a utilização de outros agentes oxidantes. Na época em que foram realizadas as ações de remediação deste estudo, o reagente Fenton era um oxidante químico com grande aceitação no mercado. Atualmente, tem atraído o interesse dos profissionais da área outros oxidantes, tais como o persulfato de sódio, em função de ser menos agressivo às instalações subterrâneas e não exigir pH ácido como o peróxido de hidrogênio;
- ii) avaliar a efetividade de um sistema de remediação proposto com base no mapeamento tridimensional das plumas de contaminação de fase livre, dissolvida e retida, bem como na distribuição espacial dos contaminantes dentro dos limites da pluma delimitada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **Águas subterrâneas, o que são?** Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php>>. Acesso em: 16 abr. 2016.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.786:** Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Seleção dos componentes para instalação de sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC). Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-1:** Passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 1: Avaliação preliminar. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2:** Passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 2: Investigação confirmatória. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-3:** Avaliação do passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 3: Investigação detalhada. Rio de Janeiro: ABNT, 2013a.

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.

ALBERS, P.H. Petroleum and Individual polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: HOFFMAN, D.J. et al. **Handbook of Ecotoxicology**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. cap 14. p 341-371.

ANDRADE, J. **Otimização de reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas**. 2005. 212 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2005.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP 50, de 23 de dezembro de 2013. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 dez. 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 25 jun. 2016.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Glossário**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/glossario>>. Acesso em: 23 mar. 2016a.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes>>. Acesso em: 08 jul. 2017.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Priority List of Hazardous Substances.** Disponível em: <[http://www.atsdr.cdc.gov/spl/#modalIdString\\_myTable2015](http://www.atsdr.cdc.gov/spl/#modalIdString_myTable2015)>. Acesso em: 06 abr. 2016.

BLOCK, P.; BROWN, R.; ROBINSON, D. Novas tecnologias de ativação para oxidação química in situ com persulfato de sódio. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE REMEDIAÇÃO DE COMPOSTOS CLORADOS E RECALCITRANTES, 4, 2004. [s.l.].

BRASIL. Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2 set. 1981.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Decisão da Diretoria nº 10/2006/C, de 26 jan. 2006.** Dispõe sobre os novos procedimentos para o licenciamento de postos e sistemas retalhistas de combustíveis e dá outras providências. São Paulo:CETESB, 2006.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007.** Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo:CETESB, 2007.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI.** Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/6530.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2016a

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** São Paulo:CETESB, 2016. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/manual-de-gerenciamento/>>. Acesso em: 01 maio 2016b.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 237, de 19 de dezembro de 1997. Dispõe sobre a revisão e complementação dos procedimentos e critérios utilizados para o licenciamento ambiental. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 247, 22 dez. 1997. p 30841-30843.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 273, de 29 de novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. **Diário Oficial da União**, Brasília, 08 jan. 2001. p. 20-23.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 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**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

CORRER, C.J. **Tratamento in situ de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D.M. **Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas**. Bol. téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 41 (3/4): 133-138, jul./dez. 1998.

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

DA SILVA, M.S.C.R. **Avaliação e remediação de zona contaminada por hidrocarbonetos**. 2008. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2008.

DOMENECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M.A. (Ed.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. La Plata: CYTED, 2001. Disponível em: < <http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/06cap01.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

ESTEVES, R.C. **Modelagem teórica de aspectos hidrodinâmicos da tecnologia de extração multifásica**. 2012. 267 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. **Banco de Dados**, 2016.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**. 1997. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

FETTER, C.W. **Applied Hydrogeology**. 4ª ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 2001. 598 p.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–112**. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2016.

JARDIM, W.; CANELA, M. **Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos**. Caderno Temático – Volume 01, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

KAIPPER, B.I.A.; CORSEUIL, H.X.; TODESCHINI, V.A. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos totais de petróleo em aquíferos contaminados por óleo diesel. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12., 2002, Florianópolis. **Livro de Resumo**. ABAS, São Paulo. 2002

KAIPPER, B.I.A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. 179 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KULKAMP, M.S.; CORSEUIL, H.X.; AMORIN JR, C.J. Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, XII. 2002, Florianópolis. Livro de Resumo. ABAS, São Paulo. 2002.

LEO, P. et al. Processos biológicos: biorremediação. In: MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 1ª edição revisada. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014. cap. 8, p. 231-266.

LOURO, A.S. **Remediação de solos e lençóis freáticos em postos de gasolina via processo de Fenton – estudo de caso**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARQUES, E.J.N. **Remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos derivados de combustíveis utilizando lavagem oxidativa**. 2012. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**. [São Paulo], vol. 36, n. 8, p. 1248-1255, jul. 2013.

MAXIMIANO, A.M.S. **Determinação de níveis aceitáveis no ambiente para hidrocarbonetos utilizando o procedimento de ações corretivas baseadas no risco (RBCA)**. Aplicação para a cidade de São Paulo. 2001. 121 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MAXIMIANO, A.M.S.; MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E. Etapas do gerenciamento de áreas contaminadas- GAC. In: MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 1ª edição revisada. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014. cap. 1, p 27-34.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal de Energia**. Mês de referência: dezembro de 2016. Brasília, 2016. 2p. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes-e-indicadores>>. Acesso em: 04 jun. 2017.

NOGUEIRA, R.; TROVÓ, A.; SILVA, M.; VILLA, R.; OLIVEIRA, M. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, abr. 2007.

PAGLIARANI, V.; PAOLUCCI, M.; DI NAUTA, S. **Use of oxidant chemicals and slow release oxygen compounds for the remediation of a site contaminated by organic compounds.** Chemical Engineering Transactions. v 28, p. 253-258, 2012.

QUEIROZ, A.F.S; CELINO, J.J. **Impacto ambiental da indústria petrolífera em manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil).** Boletim Paranaense de Geociências:UFPR. n. 62-63, p. 23-34, 2008.

QUINTÃO, R. **Estudo comparativo da distribuição de hidrocarbonetos em amostras de sedimentos de rio por cromatografia a gás com detector por ionização em chama.** 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

ROMERO, A. SANTOS, A. VICENTE, F. RODRIGUEZ, S. LAFUENTE, A.L. **In situ oxidation remediation technologies: kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter.** Journal of Hazardous Materials. v 170, p. 627-632, 2009.

SCHMIDT, C.A.B. **Remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLS).** Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental – Volume 1, 2010. Disponível em: <<http://www.coamb.eng.uerj.br/download/coamb-RSGA-Volume-1.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2016.

SILVA, A.; ALDEIA, W. Processos químicos: oxidação química. In: MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas.** 1ª edição revisada. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014. cap. 6, p 155-194.

SINDICOM. Sindicato das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes. **Combustíveis, Lubrificantes e Lojas de Conveniência 2014.** Rio de Janeiro, 2014. 176 p. Disponível em: <<http://www.sindicom.com.br/#publicacoes.asp?query=anuario&targetElement=leftpart>>. Acesso em: 17 mar. 2016.

SINDICOM. Sindicato das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes. **Combustíveis, Lubrificantes e Lojas de Conveniência 2016.** Rio de Janeiro, 2016. 177 p. Disponível em: <<http://www.sindicom.com.br/index.asp#publicacoes.asp?query=anuario&targetElement=leftpart>> Acesso em: 07 ago. 2016.

SOARES, A. **Bases técnicas para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados.** 2007. 133 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2008.

TAKASHINA, T.A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2013.

TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. **Processos Oxidativos Avançados**. Conceitos teóricos. Caderno Temático – Volume 03, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

THOMAS, J.E (Coord.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

US ARMY. **Multi-phase extraction – Engineering and design**. EM 1110-14001, Washington, DC, 1999.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Chemical oxidation. In: **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites**: a guide for corrective action plan reviewers. 2004. Cap 13. (EPA 510-R-04-002). Disponível em: <<https://www.epa.gov/ust/how-evaluate-alternative-cleanup-technologies-underground-storage-tank-sites-guide-corrective>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Disponível em: <<https://www3.epa.gov>>. Acesso em: 01 abr. 2016.

WENDLAND, E.; MARIN, I.S.P. Contaminação de águas subterrâneas. In: CALIJURI, M.C.; CUNHA, D.G.F. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. cap 2, p. 269-293.

YOSHIKAWA, N.K.; MAXIMIANO, A.M.S. Medidas institucionais. In: MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 1ª edição revisada. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014. cap. 4, p. 121-134.

ZANINI, F.A.; SANTOS, F.A.R., MATSUMURA, L.A., NOVAZZI, L.F., FRANCISCO, M.T., PAIVA, T.M. **Aplicação do processo Fenton para descontaminação de hidrocarbonetos aromáticos em água**. The Journal of Engineering and Exact Sciences. v. 03, p. 184-196, 2017.