

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

**DOUGLAS RENAN RITSER
FELIPE BATTISTINI**

**APLICAÇÃO *IN-SITU* DE PERSULFATO DE SÓDIO PARA
OXIDAÇÃO DE BTEX EM ÁREAS CONTAMINADAS POR
HIDROCARBONETOS DERIVADOS DO PETRÓLEO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2016**

DOUGLAS RENAN RITSER

FELIPE BATTISTINI

**APLICAÇÃO *IN-SITU* DE PERSULFATO DE SÓDIO PARA
OXIDAÇÃO DE BTEX EM ÁREAS CONTAMINADAS POR
HIDROCARBONETOS DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Msc. Alessandro Feitosa Machado

CURITIBA

2016

**FELIPE BATTISTINI
DOUGLAS RENAN RITSER**

**APLICAÇÃO *IN-SITU* DE PERSULFATO DE SÓDIO PARA
OXIDAÇÃO DE BTEX EM ÁREAS CONTAMINADAS POR
HIDROCARBONETOS DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Membro 2 – PROF^a. DR^a. LUCILA ADRIANI CORAL
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Orientador – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenador de Curso – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Curitiba, 17 de junho de 2016.

RESUMO

BATTISTINI, F.; RITSER, D. R.. **Aplicação *In-Situ* de Persulfato de Sódio para Oxidação de BTEX em Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo**. Trabalho de conclusão de curso. 40 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

O aumento mundial de produção de petróleo e de seus derivados levou também ao aumento de áreas contaminadas pelos mesmos produtos. Através de derramamentos, vazamentos ou acidentes ocorre a contaminação do solo e da água subterrânea por compostos com elevados índices tóxicos e carcinogênicos como os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos). O presente trabalho teve como objetivo avaliar uma das técnicas utilizadas por uma empresa que atua na remediação de áreas contaminadas. A técnica avaliada é a Oxidação Química *In-Situ*, que através da aplicação de solução de Persulfato de Sódio na área contaminada, promove a degradação de BTEX via Processos Oxidativos Avançados. Através da amostragem de água subterrânea foi identificada uma área contaminada de aproximadamente 880 m², com concentrações variando entre 14,62 e 20.268,35 µg/L, totalizando uma massa de 218,22 kg de contaminante a ser oxidada. Considerando-se também os índices de matéria orgânica e demanda química do solo, foi determinada uma massa de 984,58 kg de Persulfato de Sódio necessária para se alcançar a degradação dos contaminantes e remediar a área. Foi realizada a aplicação de 6.600 L de solução de persulfato de sódio a 15%, totalizando 1.000 kg de oxidante. Após nova amostragem de água subterrânea na área, foi observada uma redução média de 72,08% nas concentrações dos contaminantes na área. A partir dos resultados, a técnica utilizada provou ser eficiente na degradação de BTEX em água subterrânea. No entanto, não foi possível alcançar a degradação total dos contaminantes. Avalia-se que o método de remediação utilizado pela empresa atuante, embora efetivo, deve caracterizar mais parâmetros da área para melhor estimativa na massa de oxidante, evitando assim, a necessidade de aplicações adicionais de oxidante.

Palavras chave: BTEX. Persulfato de Sódio. *In Situ Chemical Oxidation*. Contaminação por Petróleo. Água Subterrânea.

ABSTRACT

BATTISTINI, F.; RITSER, D. R.. **Sodium Persulfate In Situ Application for BTEX Oxidation In Oil Contaminated Groundwater**. Trabalho de conclusão de curso. 40 f. Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2016.

The worldwide increase in oil production and its derivatives also led to increase in areas contaminated by the same products. Through spills, leaks or accidents soil contamination occurs and groundwater by compounds with high toxic and carcinogenic indexes as BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes). This study aims to evaluate one of the techniques used by a company engaged in the remediation of contaminated areas. The technique is evaluated Chemical Oxidation In-Situ, that by sodium persulfate solution application in the contaminated area, promotes the degradation of BTEX via Advanced Oxidation Processes. Through groundwater sampling was identified a contaminated area of about 880m² with concentrations ranging between 14.62 and 20268.35 µg.L⁻¹, a total weight of 218.22 kg of dopant is to be also oxidized. Considering the contents of organic matter and chemical demand of the soil was determined by a mass of 984.58 kg of sodium persulfate needed to achieve degradation of contaminants and remediate area. applying 6,600 L of 15% sodium persulfate solution, totaling 1,000 kg of oxidant. After new groundwater sampling in the area was observed an average reduction of 72.08% in contaminant concentrations in the area. From the results of the technique proved to be efficient in the degradation of BTEX in groundwater. However, it was not possible to achieve total degradation of contaminants. It is estimated that remediation method although effective by acting company must further characterize area parameters to best estimate the mass oxidants, thus avoiding the need for additional oxidant applications.

Keywords: BTEX. Sodium Persulfate. *ISCO*. Oil Contamination. Groundwater.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 – FLUXOGRAMA DA INJEÇÃO DE OXIDANTE PELO MÉTODO <i>DIRECT-PUSH</i> ..	24
FIGURA 02 – PLANTA BAIXA DO EMPREENDIMENTO	26
FIGURA 03 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE BENZENO (INICIAL).....	32
FIGURA 04 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE TOLUENO (INICIAL).....	33
FIGURA 05 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO (INICIAL).....	34
FIGURA 06 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE XILENOS TOTAIS (INICIAL)	35
FIGURA 07 – PLANTA BAIXA DO EMPREENDIMENTO COM A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE APLICAÇÃO DE SOLUÇÃO OXIDANTE.....	38
FIGURA 08 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO FINAL DE BENZENO (FINAL)	42
FIGURA 09 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO FINAL DE TOLUENO (FINAL)	43
FIGURA 10 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO FINAL DE ETILBENZENO (FINAL).....	44
FIGURA 11 – PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO FINAL DE XILENO TOTALI (FINAL)	45
FIGURA 12 – COMPARATIVO ENTRE AS PLUMAS DE ISOCONCENTRAÇÃO DE BENZENO	48
FIGURA 13 – COMPARATIVO ENTRE AS PLUMAS DE ISOCONCENTRAÇÃO DE TOLUENO.	49
FIGURA 14 – COMPARATIVO ENTRE AS PLUMAS DE ISOCONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO	50
FIGURA 15 – COMPARATIVO ENTRE AS PLUMAS DE ISOCONCENTRAÇÃO DE XILENOS TOTAIS	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 01: VALORES DE REFERÊNCIA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	19
TABELA 02 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS PARA APLICAÇÃO VIA <i>DIRECT PUSH</i>	22
TABELA 03: MONITORAMENTO DO NÍVEL D'ÁGUA E DO PARÂMETROS IN-SITU.....	29
TABELA 04 - RESULTADOS ANALÍTICOS DE BTEX NA PRIMEIRA CAMPANHA DE AMOSTRAGEM (µG/L).....	30
TABELA 05 - MASSA DE BTEX CALCULADA PRÉ INJEÇÃO	36
TABELA 06 - MASSA DE BTEX CALCULADA PRÉ INJEÇÃO	37
TABELA 06: MONITORAMENTO DO NÍVEL D'ÁGUA E DO PARÂMETROS IN-SITU.....	39
TABELA 07 - RESULTADOS ANALÍTICOS DE BTEX EM ÁGUA SUBTERRÂNEA APÓS INJEÇÃO DE OXIDANTES	41
TABELA 08: COMPARAÇÃO ENTRE AS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	46
TABELA 09: MASSA DE BTEX CALCULADA PÓS-APLICAÇÃO	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

cm – Centímetro

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CSAO – Caixa Separadora de Água e Óleo

EPA - Environmental Protection Agency

FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina

g – Grama

kg – Kilograma

L – Litro

m – Metro

µg - Micrograma

µS – Micro Siemens

NBR – Norma Brasileira

P – Ponto de aplicação

PAH - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PC – Poço cacimba

PI – Poço de injeção

PM – Poço de monitoramento

PVC – Policloreto de Vinila

SAMAE - Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto

SASC – Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis

SQI – Substância Química de Interesse

VI – Valores de Intervenção

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS.....	8
2.1 Objetivo Geral.....	8
2.2 Objetivos Específicos	8
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
3.1 Contaminação por combustíveis derivados de petróleo	9
3.2 Degradação de BTEX por Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	11
3.3 Oxidação química in-situ (ISCO).....	12
3.4 Oxidação química <i>in-situ</i> por persulfato de sódio	13
3.4.1 Oxidação direta.....	13
3.4.2 Oxidação via radical.....	14
3.4.2.1 Ativação via ferro	14
3.3.4.2 Ativação térmica	15
3.3.4.3 Ativação via peróxido de hidrogênio	16
3.3.4.4 Ativação alcalina	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 Escolha e Caracterização da Área de Estudo.....	17
4.2 Delimitação da Área Contaminada	17
4.2.1 Amostragem de água subterrânea	17
4.2.2 Análises das amostras d'água subterrânea	19
4.2.3 Delimitação da área contaminada pré aplicação	19
4.3 Aplicação de Produto Oxidante	20
4.3.1 Massa de Contaminantes	20
4.3.2 Massa de Oxidante	20
4.3.2.1 Ativador do Oxidante	21
4.3.3 Volume da Solução.....	22
4.3.4 Método de Aplicação por <i>Direct-Push</i>	22
4.3.5 Localização dos Pontos de Aplicação no Solo	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 Caracterização da Área.....	25

5.1.1 Layout da Área de Estudo	25
5.1.2 Histórico Ambiental	27
5.1.3 Geologia e Hidrogeologia Locais na Área de Estudo	28
5.2 Resultados do Monitoramento Inicial.....	28
5.2.1 Medições do Nível d'água e Parâmetros Físico Químicos.....	29
5.2.2 Resultados Analíticos da Campanha de Amostragem inicial.....	29
5.3 Aplicação de Produto Oxidante	36
5.3.1 Massa de Contaminantes	36
5.3.2 Massa de Oxidante	37
5.4 Aplicação de Produto Oxidante no Solo	37
5.4.1 Volume aplicado	37
5.4.2 Localização dos pontos de aplicação	37
5.5 Resultados do Monitoramento Final.....	39
5.5.1 Medições do Nível d'água e Parâmetros Físico Químicos.....	39
5.5.2 Resultados Analíticos da Campanha de Amostragem Final.....	40
5.5.3 Massa final de contaminantes	52
6. CONCLUSÕES.....	53
7. REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2013 o volume de petróleo produzido no mundo ultrapassou a marca de 86,8 milhões de barris de óleo por dia. Destes, o Brasil teve participação de 2,5%, com a produção de 2,1 milhões de barris/dia (ANP, 2014). Durante o processo de produção, a indústria petrolífera lida constantemente com problemas decorrentes de vazamentos e derramamentos em decorrência de acidentes durante os processos de exploração, transporte, refino e armazenamento do petróleo (BRATBERG, HOPKINS, 1995).

Em um vazamento de petróleo ou seus derivados, um dos maiores problemas é a contaminação de aquíferos subterrâneos que sejam utilizados como fonte de água para consumo. Devido à sua solubilidade, o produto derramado inicialmente se encontra no subsolo na forma de líquido de fase não aquosa (NAPL) ou produto em fase livre. Em um vazamento de gasolina, a mesma se dissolve parcialmente no solo e água subterrânea. Dentre seus inúmeros componentes, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta e para), compostos conhecidos como BTEX possuem maior solubilidade em água e assim, são os compostos que primeiro atingem o aquífero subterrâneo (CORSEIL, 1992).

Estes compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, com uma toxicidade crônica mesmo em concentrações mínimas da ordem de $\mu\text{g/L}$ (SILVA et al., 2002). Várias legislações apontam limites para a concentração destes compostos nos aquíferos subterrâneos. No Paraná a Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) estabelece valores orientadores para a qualidade da água subterrânea. Para o composto Benzeno, a concentração limite é de $5 \mu\text{g/L}$ (SEMA 021/2011).

Por este motivo, uma série de processos físico-químicos e biológicos vem sendo pesquisados com a finalidade de remover estes contaminantes da água subterrânea, tais como biorremediação, extração de vapores do solo, extração com solventes, bombeamento e tratamento, oxidação química, entre outros (CORSEUIL, MARINS, 2007).

Dentre estas tecnologias, a utilização de oxidação química através de Processos Oxidativos Avançados (POA's) surge como uma tecnologia eficiente, permitindo em vários casos, a degradação de contaminantes, como os BTEX. Os

POA's tem como característica a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que reagem rapidamente com uma grande variedade de compostos orgânicos, transformando os contaminantes em compostos inofensivos como gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) (TIBURTIUS, 2008).

Vários compostos têm sido utilizados na geração destes radicais hidroxila, tais como peróxido de hidrogênio, peróxido de magnésio e ozônio. A aplicação destes compostos diretamente na área contaminada consiste na técnica de remediação por oxidação química *in-situ*. Recentemente vêm sendo pesquisada a eficiência do composto persulfato de sódio na remediação de áreas contaminadas, pois trata-se de um forte oxidante que têm se mostrado efetivo na degradação de BTEX (CHEN et al., 2009; TIBURTIUS, 2008; YEN et al., 2011).

Portanto, este projeto tem como objetivo avaliar a eficiência do método utilizado por uma empresa especializada em remediação de áreas contaminadas, através da aplicação do composto persulfato de sódio na degradação de BTEX, em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados do petróleo, visando atingir concentrações destes compostos inferiores às estabelecidas nas legislações ambientais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água subterrânea, empregando a técnica oxidação química *in-situ* com solução de persulfato de sódio.

2.2 Objetivos Específicos

Quantificar e delimitar a contaminação por BTEX em área de posto de abastecimento de combustíveis.

Avaliar a eficácia, com base nas reduções das concentrações de BTEX, do método de remediação por oxidação química *in-situ* aplicado pela Empresa A para a degradação de BTEX em áreas contaminadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminação por combustíveis derivados de petróleo

O transporte e a distribuição de combustíveis derivados do petróleo (óleo diesel, gasolina e outros) representam atividades de elevado risco ambiental, principalmente em função da possibilidade de acidentes durante o transporte e de vazamentos devidos à estocagem inadequada (HALMEMEIS et al., 2003).

De acordo com CORSEUIL (1997), os tanques de armazenamento de combustíveis instalados até o final da década de 80 não possuíam medidas eficazes de controle de vazamentos. O revestimento dos tanques possuíam um tempo de vida útil de 25 anos, ocorrendo que após este período há um aumento no número de vazamentos dos tanques devido à corrosão do revestimento. Atualmente, tanques de armazenamento de combustíveis obrigatoriamente possuem no mínimo camadas duplas de revestimento, bem como sensores para detecção de vazamentos nestes revestimentos (ABNT NBR 13312).

Em eventos de vazamentos de combustíveis, compostos orgânicos de baixa solubilidade em água vão se dissolvendo gradualmente formando plumas de águas poluídas na direção do fluxo d'água, contaminando todo o volume do aquífero subterrâneo (BAIRD, 2002).

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) estima que exista mais de 2,1 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos. De acordo com a EPA até março de 2008 foram registrados mais de 478.000 casos de vazamentos provocando a contaminação de grandes áreas. Destes casos, 372.000 estão em processo de recuperação e cerca de 107.000 sítios contaminados ainda precisam ser recuperados. Muitos dos sítios contaminados devido a vazamentos de tanques de estocagem têm provocado à contaminação de águas usadas para abastecimento público envolvendo anos de remediação e custos de milhões de dólares (TIBURTIUS, 2008).

Segundo o Anuário Estatístico da ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2014), o Brasil conta com 38.893 postos revendedores de combustíveis automotivos. As preocupações relacionadas à potenciais contaminações de água subterrânea por vazamentos de combustíveis vem crescendo em várias cidades do Brasil. Em São Paulo, em mais de 2.000 postos de combustíveis vistoriados, 70% dos tanques de

armazenamento subterrâneos nos postos possuíam mais de dez anos de idade e precisariam ser substituídos (REGGIANI, L. 1999).

No Brasil não existem estatísticas sobre a magnitude deste problema de âmbito nacional. No entanto, a Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo (CETESB) divulgou em 2002 a sua primeira lista de áreas contaminadas por produtos químicos registrando 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Em novembro de 2007, este número aumentou para 2272. Dentre os principais vilões destacam-se os postos de combustíveis que contribuíram com 77% da contaminação sendo que os principais contaminantes encontrados nas áreas contaminadas foram: solventes aromáticos, combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e outros.

Os solos são muito complexos, sendo assim, o destino dos poluentes no solo é uma combinação de diversas variáveis, dentre as quais destacam-se a composição e a estrutura do solo, porosidade, compactação, condutividade hidráulica, o pH do solo, sua demanda por oxigênio e a natureza química do contaminante e principalmente a sua afinidade pela fase sólida ou aquosa (HIGARASHI, 1999). Os principais destinos dos poluentes no meio ambiente são transporte por volatilização, interação com o solo, percolação, biodegradação, degradação físico-química, entre outros (LUCHESE *et al.*, 2001).

A gasolina apresenta uma composição variada e complexa, contendo substâncias com diferentes características de adsorção no solo, pressão de vapor e solubilidade, o que faz com que, ao entrar em contato com o solo, possam-se formar fases diferenciadas. Ao migrar pela zona não saturada o produto é parcialmente retido nas partículas de solo, formando a fase adsorvida. Ao entrar em contato com o aquífero subterrâneo a gasolina passa a fluir através do mesmo, gerando a fase líquida não aquosa, ou fase livre, a porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água. Uma parcela do produto atinge o aquífero e se dissolve em contato com a água subterrânea, formando uma pluma de contaminação que constitui a fase dissolvida. Uma parcela do produto, constituída pelos componentes voláteis do mesmo, pode ser encontrada também como vapor no solo, ocupando os poros do solo (PENNER, 2000).

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e produtos oxigenados. Outros compostos, contendo enxofre, nitrogênio e espécies metálicas, se apresentam em baixas concentrações. O maior problema da

contaminação por gasolina está relacionado ao grupo dos hidrocarbonetos aromáticos, que perfazem cerca de 20% da gasolina (WATTS *et al.*, 2000).

Dentre os hidrocarbonetos aromáticos existentes nos produtos combustíveis, destacam-se os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e dentro destes, o benzeno é o composto de maior importância do ponto de vista ambiental, tendo em vista que tem maior influência em análises de risco. O benzeno costuma ser associado ao surgimento de leucemia e câncer de pulmão, principalmente em casos de exposição crônica. Portanto, a disposição inadequada de resíduos e derramamento acidentais constituem uma série ameaça à saúde humana. O efeito carcinogênico do benzeno está relacionado ao fato de ele ser um agente leucemogênico para o ser humano, principalmente quando associado à exposição industrial. Estudos recentes mostram que não só o benzeno mas como o restante dos BTEX apresentam uma toxicidade e/ou mutagenicidade que apresentam um grande risco à saúde humana (TIBURTIUS, 2008).

Em função disto, as legislações ambientais têm se tornado cada vez mais restritivas (TIBURTIUS, 2008). No Brasil, a resolução CONAMA nº 420 de 2009, que estabelece parâmetros de qualidade para água subterrânea, determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de 5 µg/L, 700 µg/L, 300 µg/L e 500 µg/L, respectivamente.

3.2 Degradação de BTEX por Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A utilização de produtos oxidantes para tratamento de água é antiga, com estudos mais antigos datando de 1886. A partir de 1973, durante o 1º Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes foi adotado o termo “Oxidação Avançada” para os processos químicos de oxidação de contaminantes (TEIXEIRA, 2004).

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

Muitas pesquisas têm sido realizadas com objetivo de verificar a viabilidade da utilização de POAs na remediação *in-situ* em solo e água subterrânea contaminados. O processo de injeção de oxidantes diretamente no solo para degradação de contaminantes é conhecido como oxidação química *in-situ* ou *ISCO – In-Situ Chemical Oxidation* e para sua aplicação podem ser utilizados diversos tipos de oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganatos e persulfatos (SOARES, 2008).

3.3 Oxidação química *in-situ* (ISCO)

Este processo vem sendo empregado nos últimos anos em áreas contaminadas devido à diversas vantagens, dentre as quais se destacam: utilização de compostos com forte poder oxidante, obtendo altas cinéticas de reação; não forma subprodutos tóxicos; possibilidade de remediação *in-situ*, com interferência mínima em áreas ativas; tempo de remediação curto de meses ou semanas. O conjunto destes fatores resulta numa técnica também de menor custo quando comparados com processos que necessitam de projetos de engenharia e destinação final de resíduos. Dentre as desvantagens do método são observadas: curta persistência de alguns oxidantes devido à rápidas taxas, não degradando todo o contaminante; questões de segurança relativas ao manuseio de oxidantes fortes; e a potencial mobilização de contaminantes no aquífero devido à injeção das soluções (TEIXEIRA, JARDINS, 2004).

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

Ainda, é possível aumentar o poder de oxidação destes compostos através da ativação dos mesmos. O processo se utiliza de reações que convertem os ânions gerados pelos oxidantes em radicais mais reativos. A partir deste processo aumenta-se a eficiência da técnica *ISCO*, pode-se exemplificar a transformação do ânion hidroxila (OH^-) de potencial -1,8 V em radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) de potencial -2,60 V. Também destaca-se o ânion sulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de potencial -2,0 V no radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) de potencial -2,4 V. Para uma oxidação química viável, é necessário controlar

as condições específicas do local, bem como as características específicas dos oxidantes (PINTO, 2011).

O permanganato (MnO_4^{2-}) possui características que permitem sua aplicação em solos com pH entre 3,5 e 12 e uma persistência no solo de até meses, com uma densidade muito próxima da água, possui uma grande capacidade de distribuição e grande contato entre oxidantes e contaminantes (CUNHA, BERTOLO, 2012) No entanto, sua reação de oxidação possui uma cinética muito lenta, limitando sua aplicabilidade do processo, além disso, o permanganato é um composto de fácil precipitação, o que diminui a eficiência do método, uma vez que o sólido precipitado se acumula no solo, diminuindo sua permeabilidade e interação com os contaminantes. (TSITONAKI, 2008).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por si só não é um oxidante efetivo, uma vez que vários microorganismos do meio possuem catalisadores que quebram o composto em oxigênio e água, reduzindo a quantidade de ânions hidroxila no meio para degradação de contaminantes. Esta eficiência pode ser aumentada, através da reação via reagente de Fenton, que possui grande capacidade de ativação do peróxido gerando radicais hidroxila, uma espécie altamente reativa com grandes taxas de degradação de contaminantes. No entanto, esta reação é dependente do fator limitante da existência de íons de ferro II no meio, espécie esta disponível apenas em pHs muito ácidos, requerindo um grande controle de pH no meio. Estudos demonstram também grande dependência de temperatura e radiação solar, fatores muito limitantes quando a reação ocorre no subsolo. Ainda, devido à sua alta reatividade, o peróxido de hidrogênio possui um tempo de vida de dias no meio. (PINTO, 2011)

3.4 Oxidação química *in-situ* por persulfato de sódio

O persulfato é um dos oxidantes mais recentes a ser utilizado no processo de oxidação química *in-situ*. O ânion persulfato (SO_4^{2-}) e seu radical ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) são mais estáveis no subsolo que os processos utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e demais oxidantes, persistindo no meio durante várias semanas (PINTO, 2011).

3.4.1 Oxidação direta

O persulfato reage diretamente com muitos materiais orgânicos, trocando elétrons em um processo conhecido como oxidação direta. O persulfato é considerado um poderoso oxidante direto, pois possui um potencial de oxidação teórico de -2.0 V (para a reação $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$). Este forte potencial de oxidação do persulfato faz com que a oxidação de compostos orgânicos seja termodinamicamente viável. No entanto, esta reação pode não ocorrer em taxas significativas, estudos mostram que a reação de oxidação direta pelo persulfato possui taxas cinéticas baixas (WILSON *et al.*, 2013).

3.4.2 Oxidação via radical

Além da via por oxidação direta, o persulfato é propenso a gerar radicais. Os radicais são gerados quando o ânion persulfato reage com outro composto para formar átomos com elétrons sem pares, os radicais. Radicais são muito reativos, rapidamente oxidando outros compostos, com uma velocidade superior quando comparada à velocidade da oxidação direta, além disso possuem a capacidade de gerar novos radicais em uma reação em cadeia conhecida como propagação. Os radicais formados numa propagação podem ser átomos inorgânicos ou orgânicos gerados através de trocas de elétrons. Os radicais por natureza são muito reativos e instáveis e por consequência, difíceis de detectar. Muito do entendimento da formação de radicais e sua propagação no campo de oxidação química *in-situ* permanece sendo teórico e estimado através da detecção dos compostos intermediários formados. (WILSON *et al.*, 2013).

Os radicais gerados pelo persulfato são os radicais sulfato e os radicais hidroxila e são formados a partir das seguintes reações (eq. 1 e 2):



A ativação de persulfato na realização da oxidação química *in-situ* por geração de radicais pode ocorrer via uso de ferro, calor, peróxido de hidrogênio ou ativação alcalina. (BLOCK *et al.*2004).

3.4.2.1 Ativação via ferro

A presença de certos metais de transição pode estimular a formação de radicais quando combinados com o persulfato de sódio. Dentre estes metais, o uso de ferro dissolvido tem sido o mais comum, primariamente pelo seu baixo potencial de contaminação ambiental. (WILSON *et al.*, 2013).

Íons ferrosos (Fe II), quando misturados ao persulfato, doam elétrons iniciando o processo de geração de radicais sulfato, que em seguida oxidam os compostos alvos ou produzem novos radicais. No entanto, na prática a utilização de ferro como ativador possui limitações. Os íons ferrosos são dissolvidos na água subterrânea são rapidamente oxidados a íons férricos (Fe III) quando doam os elétrons para iniciar a formação de radicais e são precipitados rapidamente na forma de hidróxido de ferro, tornando o ferro um ativador limitado para a reação. Para manter os íons ferrosos solúveis no meio, é necessário manter o pH do meio em valores abaixo de 3 ou efetuar a aplicação conjunta de agentes quelantes. Devido à grande gama de fatores envolvendo a solubilidade do ferro e sua presença nas reações, juntamente com a variedade nas características de diferentes *sites*, a eficiência deste método é desconhecida. (WILSON *et al.*, 2013).

3.3.4.2 Ativação térmica

A ativação de persulfato pode ser estimulada através do aumento da temperatura da solução de persulfato de sódio. A taxa de ativação do persulfato aumenta conforme ocorre o aumento de temperatura, visto que o calor decompõe o persulfato em dois radicais sulfatos, conforme a reação (eq. 3) (BLOCK *et al.*2004):

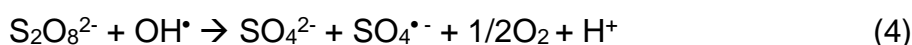


Conforme ocorre o aumento de temperatura, ocorre o aumento na geração de radicais e por consequência, da eficiência da reação. No entanto, o aumento de temperatura também aumenta as taxas de reações que competem com a degradação dos contaminantes alvo. Portanto, o aumento da temperatura pode gerar o aumento de consumo dos oxidantes e radicais em reações diferentes da esperada. (BLOCK *et al.*2004).

O maior empecilho na utilização da ativação térmica na oxidação química *in-situ* é o alto custo em aquecer o subsolo e aquífero subterrâneo. (BLOCK *et al.*2004).

3.3.4.3 Ativação via peróxido de hidrogênio

Este método de ativação envolve a injeção de soluções de peróxido de hidrogênio diretamente no subsolo em conjunto com as soluções de persulfato. Uma vez no subsolo o peróxido de hidrogênio se decompõe numa reação exotérmica. O aumento de temperatura dá também início à ativação térmica do persulfato. Um dos mecanismos que atua na ativação do persulfato é iniciado com o radical hidroxil, formado na decomposição do peróxido de oxigênio, conforme a reação a seguir (eq. 4).



Na prática, a ativação por peróxido de hidrogênio é curta, devido ao tempo curto de vida do radical hidroxil, sendo necessárias múltiplas injeções de peróxido de hidrogênio para manter de forma eficiente a ativação do persulfato de sódio. (BLOCK *et al.* 2004).

3.3.4.4 Ativação alcalina

Em meios de pH altos, o persulfato é ativado formando radicais sulfato. A reação ocorre devido a presença de íons hidróxidos negativos. Esta técnica de ativação é praticada através da injeção de soluções de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em conjunto com as soluções de persulfato. A reação ocorre de maneira à ativação térmica.

Em meios com pH superior à 11, a ativação alcalina é altamente eficiente na produção de radicais sulfato. No entanto, os custos de injeção de grandes volumes de solução para manter as condições alcalinas no meio são altos, uma vez que o meio possui uma capacidade tamponante, muitas vezes reduzindo o pH para faixas mais neutras antes de ocorrer a decomposição efetiva do persulfato, requerendo outras formas de ativação (WILSON *et al.*, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os métodos descritos a seguir são baseados na metodologia e procedimentos cedidos por uma empresa que pratica a remediação ambiental de áreas contaminadas por BTEX. Conforme solicitado por esta empresa, a sua razão social será mantida em sigilo, sendo aqui nomeada como *Empresa A*.

4.1 Escolha e Caracterização da Área de Estudo

Para a execução do projeto foi escolhida uma área contaminada por BTEX, dentre as dezenas de projetos de remediação atualmente realizados pela *Empresa A*.

A área de estudo selecionada para a execução deste trabalho trata-se de um posto de combustível localizado no município de Blumenau, região nordeste do estado de Santa Catarina. Informações como razão social do empreendimento e endereço serão mantidas em sigilo.

Este projeto foi selecionado especificamente, por conter um grande acervo de relatórios ambientais já protocolados no órgão ambiental, o que aumenta a disponibilidade de informações para apresentação do histórico da área e facilita a compreensão das características do contaminante presente no local.

Portanto, a caracterização da área de estudo, bem como seu layout, histórico ambiental, geologia e hidrogeologia locais foram obtidos com em estudos realizados anteriormente na área, junto ao órgão ambiental estadual do Estado de Santa Catarina (Fundação do Meio Ambiente – FATMA) e entrevistas ao com o responsável pelo empreendimento durante visitas ao local.

4.2 Delimitação da Área Contaminada

4.2.1 Amostragem de água subterrânea

Foram realizadas duas etapas de amostragem de água subterrânea na área. A primeira coleta de amostras teve como objetivo a quantificação da contaminação por BTEX. A segunda, conforme metodologia da *Empresa A*, ocorreu 30 dias após a aplicação de oxidante na área e teve como objetivo determinar a redução das concentrações de BTEX na área e avaliar a eficiência do método empregado.

Os procedimentos adotados para ambas as campanhas de amostragem são os mesmos utilizados pela *Empresa A*, os quais seguem as recomendações da ABNT – NBR 15847 e da Norma CETESB de 1988.

Inicialmente, os poços de monitoramento foram purgados, evitando-se a coleta e monitoramento de água estagnada. Todos eles foram purgados por meio da utilização de *bailers* descartáveis (amostrador específico composto de um tubo de PVC transparente equipado com uma válvula de retenção de teflon tipo portinhola na extremidade inferior), individuais (um para cada poço). O processo de purga foi executado de forma que toda a água estagnada no interior de cada poço fosse substituída por água do aquífero, sendo retirado um volume de água de três a cinco vezes superior ao existente anteriormente a purga (ABNT NBR 15.847:2010).

Previamente às amostragens, foram realizadas medições de nível d'água e os parâmetros pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução nos poços do empreendimento. O parâmetro pH foi medido para verificar a necessidade de alcalinização do meio para ativação do persulfato, os outros parâmetros foram monitorados como controle

O nível d'água foi medido utilizando-se um medidor eletrônico composto por um cabo elétrico revestido por uma fita (trena) com marcação milimétrica conectado a um sensor de *interface* em sua extremidade inferior. O sensor de *interface*, quando atinge o nível d'água, emite um sinal sonoro intermitente que permite a identificação do nível d'água (ABNT - NBR 15495-1). No caso de ocorrência de combustível sobrenadante o equipamento acusa sua existência através da emissão de um sinal sonoro contínuo, o que possibilita determinar a espessura da fase livre.

Para a medição dos demais parâmetros foi utilizada a Sonda Portátil Multiparâmetros, que permite a análise *in situ* de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução.

Cerca de vinte e quatro horas após serem purgados, foram amostrados todos poços, através de *bailers* com as mesmas características, promovendo a passagem da água subterrânea para os frascos, adequados aos parâmetros BTEX, os quais foram fornecidos pelo laboratório responsável pelas análises químicas.

Posteriormente, as amostras, acondicionadas em seus devidos frascos (*vial* 40 ml), foram armazenadas em cooler com gelo e mantidas em refrigeração a uma temperatura inferior a 4 °C até serem enviadas ao laboratório para análise.

Foram coletadas, portanto, 01 amostra de água subterrânea em cada poço

existente na área, para análise dos parâmetros Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais.

4.2.2 Análises das amostras d'água subterrânea

Após a coleta, as amostras foram encaminhadas a um laboratório terceirizado, certificado e prestador de serviços à *Empresa A*, para determinação das concentrações de BTEX.

Segundo as informações cedidas pelo laboratório, a análise dos parâmetros BTEX segue o métodos EPA 8260 (C):2006.

Este método é utilizado para determinar compostos orgânicos voláteis em uma variedade de matrizes aquosas. Com o emprego de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa, o limite de quantificação inferior do equipamento para as concentrações de BTEX é de 1,0 µg/L.

4.2.3 Delimitação da área contaminada pré aplicação

Após obter as concentrações dos compostos BTEX da campanha de amostragem inicial, foi delimitada a área de contaminação com base nas concentrações superiores aos valores de investigação para água subterrânea do Anexo II da Resolução CONAMA nº 420/2009. A Tabela 01 apresenta os valores de referência.

Parâmetros	Valores de Investigação - CONAMA 420/2009 (µg/L)
Benzeno	5,00
Tolueno	700,00
Etilbenzeno	300,00
Xilenos Totais	500,00

Tabela 01: Valores de Referência da Água Subterrânea.

Fonte: CONAMA Res. 420/2009

A partir da determinação dos pontos contaminados, foi possível elaborar as plumas de contaminação por fase dissolvida dos parâmetros BTEX, cujos limites foram determinados seguindo as normas estabelecidas na Decisão de Diretoria nº

263/2009/P da CETESB, de 20 de outubro de 2009. Segundo a normativa, para realizar a delimitação da pluma em fase dissolvida é considerado que o ponto limite da pluma deve estar situado próximo ao ponto de amostragem de água subterrânea que apresente concentração da substância química de interesse (SQI) abaixo do valor de intervenção (VI), a um quarto da distância entre este e os pontos de amostragem que apresentem concentrações das SQI's superiores aos VI's.

4.3 Aplicação de Produto Oxidante

o produto oxidante selecionado para a elaboração deste projeto foi o Persulfato de Sódio. A seguir são apresentados os métodos de aplicação deste produto adotados pela *Empresa A*, os quais foram utilizados também na execução deste trabalho.

4.3.1 Massa de Contaminantes

Para a definição da massa de BTEX a ser oxidada na área, foi realizado o cálculo a partir das concentrações dos compostos de interesse e do volume de água contaminada da seguinte forma: (eq. 5)

$$M (kg) = C (\mu g/L) \times V (L) \quad (5)$$

Sendo M a massa de contaminantes, C a concentração dos compostos obtidas a partir da amostragem de água subterrânea e V o volume de água contaminada no solo. Para a definição do volume de água contaminada, foi utilizada a seguinte fórmula: (eq. 6)

$$V (L) = A (m^2) \times H (m) \times PE (\%) \times 1000 (L/m^3) \quad (6)$$

Sendo A a área da pluma de contaminação, H a espessura do aquífero contaminado e PE a porosidade efetiva local do solo.

4.3.2 Massa de Oxidante

A massa de oxidante a ser aplicada na área, para oxidação completa dos BTEX, foi determinada a partir do quantitativo já mencionado, onde 20,41 kg de Persulfato de Sódio são necessários para oxidar completamente 1 kg de Benzeno. Para os compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, a quantidade de oxidante foi calculada proporcionalmente com base nas massas molares dos demais compostos, da seguinte forma:

MM Benzeno (78,12 g.mol⁻¹) → 20,41 kg Persulfato de Sódio

MM Tolueno (92,15 g.mol⁻¹) → X kg de Persulfato de Sódio

Além do quantitativo calculado, também foi adicionada a massa necessária para repor os oxidantes consumidos em reações com os compostos orgânicos e inorgânicos do solo, a Demanda de Oxigênio do Solo, conforme os procedimentos da empresa. (eq. 7)

$$M_{DOS} \text{ (kg)} = A \text{ (m}^2\text{)} \times H \text{ (m)} \times PE \text{ (\%)} \times \rho \text{ (T/m}^3\text{)} \text{ DOS (g/kg)} \quad (7)$$

Sendo *A* a área da pluma de contaminação, *H* a espessura de solo no aquífero contaminado, *PE* a porosidade efetiva local do solo, ρ a densidade do solo e *DOS* a Demanda de Oxigênio do solo.

4.3.2.1 Ativador do Oxidante

Visando aumentar o potencial de oxidação do Persulfato de Sódio, foi utilizado o ativador específico utilizado pela empresa A, que será mantido em sigilo. Este ativador tem características de aumentar o pH do meio, com um longo tempo de vida no meio (120 dias), promovendo a ativação alcalina do Persulfato. O ativador foi aplicado em proporções de massa iguais às do Persulfato de Sódio.

4.3.3 Volume da Solução

Após a definição da massa de Persulfato de Sódio, conforme o procedimento da empresa, esta massa foi diluída até atingir uma solução de concentração de 15%, posteriormente sendo aplicada pelo método *Direct-push*.

4.3.4 Método de Aplicação por *Direct-Push*

As aplicações foram realizadas através de perfurações no solo, pelo método *Direct-Push*, que consiste na cravação percussiva de uma sonda de 3/4" de diâmetro diretamente na franja capilar da área contaminada.

Antes da perfuração foi verificado se as localizações dos pontos de aplicação estavam próximas à rede subterrânea de água pluvial, esgoto e gás; linhas de distribuição de combustível; tanques de combustíveis; e caixa separadora de água e óleo. Caso houvesse alguma destas estruturas, verificaria-se a possibilidade de deslocamento dos pontos de aplicação e faria-se perfuração lentamente, paralisando quando houvesse qualquer dificuldade de continuidade.

Na Tabela 02 estão apresentados os materiais e equipamentos utilizados durante a aplicação do produto oxidante no solo e a Figura 1 ilustra a seção pedológica do processo de injeção do produto oxidante no solo pelo método *Direct-Push*.

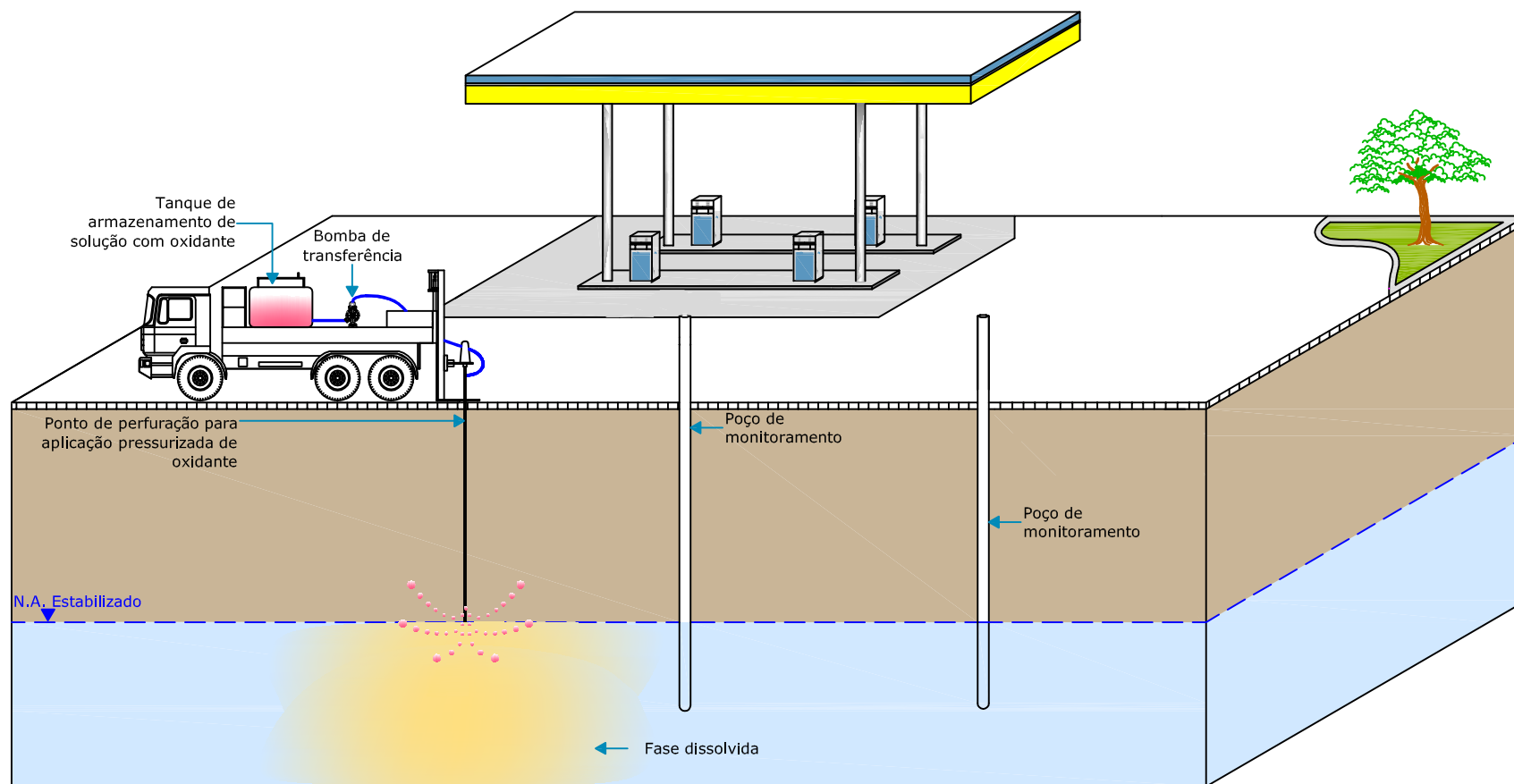
2 tanques de 1.000,00 L apropriados para as soluções
Maquinário para fixação de hastes
Hastes de cravação com vedação de rosca e ponteiros de injeção
1 bomba pneumática de duplo diafragma, com pressão máxima de 5,00 bar e vazão de até 9,00 m ³ /h. A aplicação se dá com vazão de 5,00 m ³ /h e uma pressão de aproximadamente 3,00 bar
1 hidrômetro acoplado na linha de injeção
1 adaptador para a haste da <i>Hollow</i>
1 prolongador para ligação a linha de injeção e haste do <i>Direct-Push</i>
1 válvula de pressão de ar
1 aparelho medidor de pressão com capacidade de 70,00 bar

Tabela 02 - Materiais e Equipamentos Necessários para Aplicação via *Direct Push*.

Fonte: Materiais e Métodos – Empresa A.

4.3.5 Localização dos Pontos de Aplicação no Solo

Conforme metodologia de aplicação de produtos remediadores da *Empresa A*, após elaboração das plumas de contaminação, os pontos de injeção no solo foram locados com base na pluma do composto Benzeno, por se tratar do composto com maior valor de solubilidade na água, além de possuir limites de concentração mais restritivos estabelecidos pela legislação.



LEGENDA

- Liberação de produto oxidante
- Solo
- Água subterrânea

FIGURA 01 - SEÇÃO PEDOLÓGICA DA INJEÇÃO DE SOLUÇÃO OXIDANTE PELO MÉTODO *DIRECT-PUSH*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Área

A área de estudo selecionada para a execução deste projeto trata-se de um posto de abastecimento de combustível em atividade, localizado no município de Blumenau, região nordeste do estado de Santa Catarina. Informações como razão social do empreendimento e endereço foram mantidas em sigilo.

5.1.1 Layout da Área de Estudo

Segundo dados obtidos por caracterização visual e informações concedidas pelo responsável pelo posto de combustível, o empreendimento atua como revendedor de gasolina comum, gasolina aditivada, etanol e diesel comum.

As áreas de abastecimento, tancagem subterrânea de combustível e lavagem de veículos são pavimentadas em concreto, sendo cercadas por canaletas de drenagem direcionadas à caixa separadora de água e óleo (CSAO) do empreendimento. Já o serviço de troca de óleo é realizado em Box próprio com pavimentação de cerâmica, também contempladas por canaletas ligadas à CSAO.

A água utilizada no empreendimento para consumo e usos gerais é fornecida pelo Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Blumenau (SAMAE).

O Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustível (SASC) é composto por 05 tanques subterrâneos com capacidade de 30.000 L e 01 tanque subterrâneo com 1.000 L para armazenamento de óleo queimado. Já na área de abastecimento foram constatadas 04 bombas de combustível, cada uma com 04 bicos.

Foram verificados na área de estudo 16 poços de monitoramento (PM-01 ao PM-16), 03 poços de injeção (PI-01, PI-02 e PI-03) e 01 poço cacimba (PC-01).

Na Figura 02 pode-se observar a planta baixa do empreendimento com a localização das instalações e poços verificados na área de estudo.



LEGENDA


















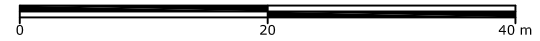
-  Projeção da cobertura
-  Canaleta de contenção
-  Arruamento
-  Ilha de abastecimento
-  Bomba
-  CSAO
-  Tanque subterrâneo pleno
-  Tanque subterrâneo bicompartimentado
-  Tanque para óleo queimado
-  Descarga remota
-  Respiro
-  Árvore
-  Gramado
-  Limite do empreendimento
-  Poço de captação
-  Poço de Injeção existente
-  Poço de monitoramento existente

FIGURA 02 - PLANTA BAIXA DO EMPREENDIMENTO

ESCALA GRÁFICA



5.1.2 Histórico Ambiental

Segundo dados obtidos durante entrevista com o responsável pelo empreendimento, o posto de combustível em questão entrou em operação em janeiro de 1978 exercendo atividades referentes à revenda de combustíveis veiculares.

Em outubro de 2009 foi detectado um vazamento de gasolina no tanque de combustível, o que acarretou na suspeita de contaminação no aquífero local. Nota-se que o empreendimento em questão enquadra-se com o cenário apresentado por CORSEUIL (1997) e REGGIANI (1999) onde os tanques de combustíveis já esgotaram sua vida útil de 25 anos, aumentando os riscos de vazamentos.

Para avaliação do aquífero após o vazamento, foram instalados poços de monitoramento na área, de acordo com o processo de investigação estabelecido na norma ABNT NBR 15515-1, confirmando-se a contaminação por combustível. Nesta ocasião todas as instalações do posto passaram por reformas, trocando-se as linhas de combustível, tanques de armazenamento e pavimentação com o objetivo de impedir novos vazamentos.

Entre o período de outubro de 2010 a janeiro de 2012 a área esteve sob processo de remediação, através de bombeamento nos poços de monitoramento para recuperação do produto combustível. Após este período foram relatadas dificuldades financeiras em custear o processo de remediação, motivo pelo qual o processo foi paralisado até dezembro de 2013. Em novembro de 2014 não foi observada a presença de combustível no aquífero subterrâneo, ao final da remediação foram recuperados aproximadamente 400 L de combustível.

Conforme relatado por CORSEIL (1992) e BAIRD (2002), os compostos químicos mais solúveis dos combustíveis como os BTEX se dissolvem na água subterrânea com o passar do tempo. Na área de interesse foi registrado um intervalo de cinco anos com a presença de combustíveis no aquífero subterrâneo, tornando provável a contaminação do aquífero subterrâneo por tais compostos.

Em junho de 2015 a suspeita de contaminação foi confirmada, através de novas amostragens na água subterrânea local cujos resultados apresentaram a existência de concentrações de BTEX superiores aos limites da legislação (CONAMA 420/2009).

Em virtude disso, foi empregada na área a técnica de oxidação química *in-situ* para degradação das concentrações de BTEX através de injeção de solução do oxidante Peróxido de Hidrogênio. Aproximadamente um mês após a injeção foram

coletadas novas amostras de água subterrânea. Os resultados analíticos indicaram redução nas concentrações em até 18%, no entanto os valores ainda eram superiores aos de investigação (CONAMA 420/2009) nos poços PM-01, PM-02, PM-05, PM-06 e PM-16.

Recomendou-se, portanto a continuação das aplicações de produto oxidante no solo para que as concentrações dos hidrocarbonetos reduzissem para valores inferiores aos de investigação do CONAMA 420/2009.

5.1.3 Geologia e Hidrogeologia Locais na Área de Estudo

A partir dos dados do histórico de serviços ambientais obtidos durante os serviços supracitados obteve-se as características geológicas e hidrogeológicas da área de estudo.

As características físico químicas do solo foram obtidas através do Relatório de Investigação Ambiental Detalhada emitido em junho de 2012 e fornecido pela *Empresa A*. As análises de solo, cuja coleta foi realizada em fevereiro de 2012, indicaram que o solo da área de estudo possui em sua composição 65,9% de argila, 16,9% de silte, 16,9% de areia e 0,3% de cascalho, com uma porosidade efetiva de 9,7%, Carbono Orgânico Total de 0,79% e uma Demanda de Oxigênio do Solo de 0,31 g/kg.

O mesmo relatório apresenta os resultados referentes a ensaios de permeabilidade e potenciometria realizados em fevereiro de 2012, os quais indicaram que o fluxo subterrâneo no local do empreendimento se move de nordeste (NE) para sudoeste (SO) com velocidade de 26,4 m/ano a uma profundidade média de 2,10 metros.

5.2 Resultados do Monitoramento Inicial

O monitoramento inicial, realizado nos dias 17/02/2016 a 18/02/2016 teve como objetivo verificar as condições do aquífero antes da aplicação do produto oxidante. Portanto foram realizadas medições do nível d'água, dos parâmetros físico químicos (pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução) e amostragem da água subterrânea para análise dos parâmetro BTEX.

5.2.1 Medições do Nível d'água e Parâmetros Físico Químicos

Na tabela 03 são apresentados os valores obtidos durante o monitoramento do nível d'água e dos demais parâmetros mensurados *in-situ* (17/02/2016).

Poços	17/02/2016					
	Nível d'Água (m)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (µS)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Potencial de oxirredução (V)
PM-01	1,57	5,05	22,92	0,687	3,45	-8,80
PM-02	1,67	6,52	22,37	0,018	3,56	2,20
PM-03	2,69	7,21	23,06	1,160	4,17	-42,70
PM-04	3,00	4,98	23,80	0,000	4,06	-72,60
PM-05	2,02	5,30	24,74	0,283	3,28	-88,90
PM-06	2,09	6,35	24,65	0,705	6,45	21,60
PM-07	2,45	5,40	23,52	0,980	3,52	-237,80
PM-08	2,36	7,03	22,77	0,000	4,26	-176,30
PM-09	2,54	6,98	23,64	0,525	3,56	68,10
PM-10	2,32	6,12	25,10	20,235	4,45	1,60
PM-11	2,12	6,45	22,26	0,610	5,22	72,20
PM-12	1,92	5,82	24,12	0,451	5,32	-181,90
PM-13	1,66	7,51	23,39	0,032	4,62	-134,50
PM-14	1,30	6,72	24,48	0,104	3,12	-50,40
PM-15	1,32	7,19	29,41	20,105	9,31	6,95
PM-16	1,58	7,05	25,14	2,580	3,29	-89,02
PI-01	2,08	6,14	24,33	3,415	4,83	-47,38
PI-02	2,33	8,20	25,87	5,632	3,75	15,50
PI-03	1,72	7,13	26,26	0,243	4,86	3,14

Tabela 03: Monitoramento do nível d'água e do parâmetros in-situ

A partir dos monitoramentos foi observada uma variação de 2,7 m no nível d'água local, valor considerado para a espessura do aquífero contaminado. Pode-se observar um pH em média próximo da neutralidade. Conforme apresentado por WILSON *et al.* (2013) o pH deve encontrar-se básico com valores próximos a 11, portanto, fez-se necessária a correção do mesmo.

5.2.2 Resultados Analíticos da Campanha de Amostragem inicial

A amostragem inicial foi realizada no dia 18/02/2016 e contou com a coleta de água subterrânea em todos os 16 poços de monitoramento (PM-01 ao PM-16), 03

poços de injeção (PI-01 ao PI-03) e poço cacimba (PC-01) do empreendimento para análise de BTEX.

Na tabela 04 apresenta os resultados da campanha de amostragem inicial comparada aos valores de investigação do CONAMA 420/2009.

Parâmetros		PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	CONAMA 420/2009
		18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	
BTEX	Benzeno	16.137,50	14,62	nd	nd	652,54	5,00
	Tolueno	20.268,35	30,04	<1,00	nd	8,87	700,00
	Etilbenzeno	3.053,48	9,92	nd	nd	52,07	300,00
	Xilenos Totais*	13.465,42	65,51	nd	nd	122,89	500,00
Parâmetros		PM-06	PM-07	PM-08	PM-09	PM-10	CONAMA 420/2009
		18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	
BTEX	Benzeno	13.369,83	nd	nd	nd	2,11	5,00
	Tolueno	18.322,05	nd	<1,00	<1,00	19,93	700,00
	Etilbenzeno	2.217,43	nd	nd	<1,00	9,15	300,00
	Xilenos Totais*	10.628,49	nd	nd	nd	69,91	500,00
Parâmetros		PM-11	PM-12	PM-13	PM-14	PM-15	CONAMA 420/2009
		18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	
BTEX	Benzeno	nd	nd	nd	nd	nd	5,00
	Tolueno	nd	<1,0000	3,99	nd	<1,00	700,00
	Etilbenzeno	nd	<1,0000	1,26	nd	nd	300,00
	Xilenos Totais*	nd	<1,0000	7,47	nd	nd	500,00
Parâmetros		PM-16	PI-01	PI-02	PI-03	PC	CONAMA 420/2009
		18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	18/2/16	
BTEX	Benzeno	10.085,14	2.204,32	5.552,54	6.108,21	nd	5,00
	Tolueno	15.169,50	87,00	770,68	475,86	nd	700,00
	Etilbenzeno	2.838,52	852,42	369,17	1.616,67	nd	300,00
	Xilenos Totais*	12.626,84	2.634,07	2.270,81	5.456,88	nd	500,00

(*): somatória dos o-Xileno e m,p-Xilenos; nd: não detectado; resultados em negrito apresentaram-se superiores aos valores de investigação do CONAMA 420/2009.

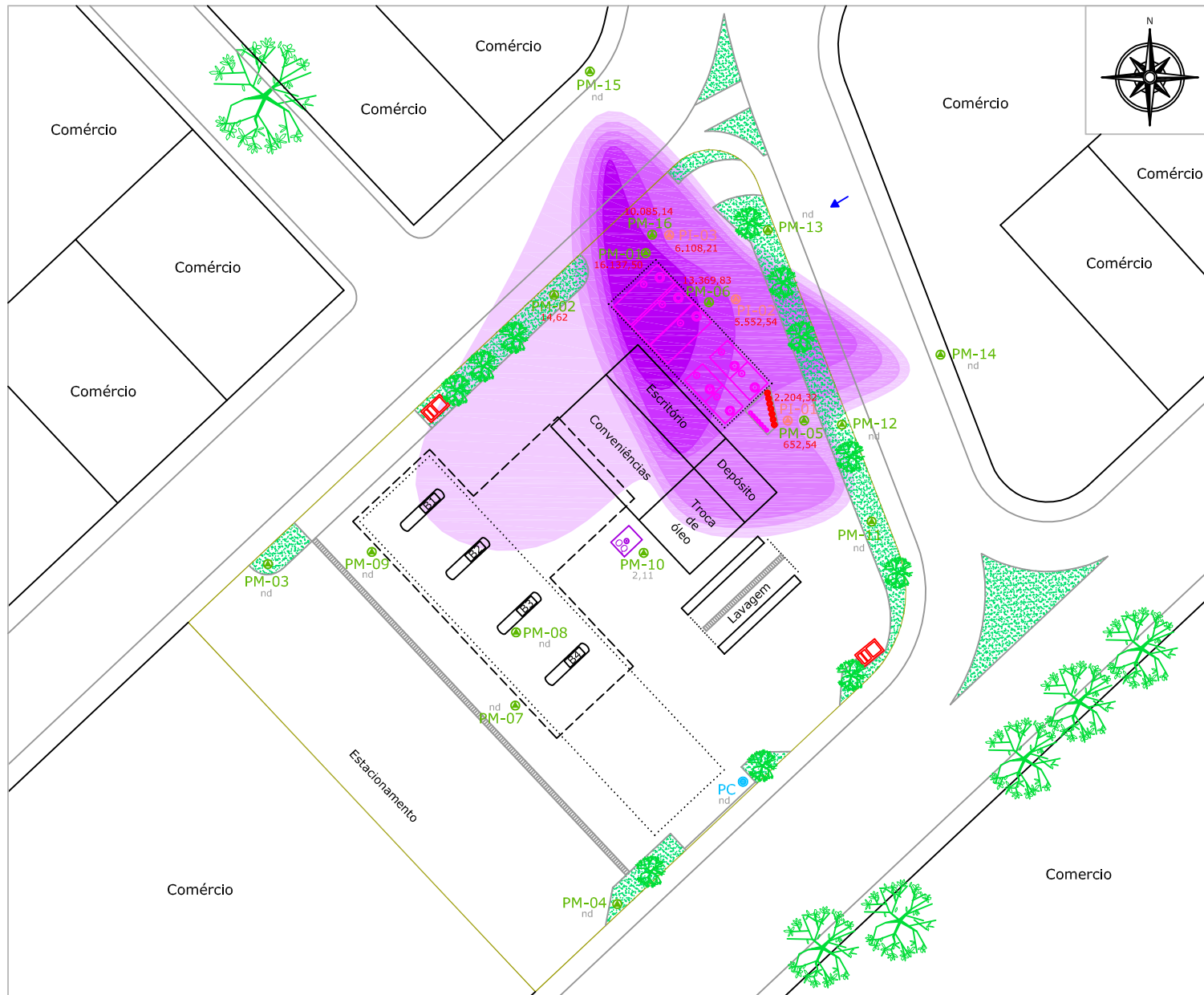
Tabela 04 – Resultados Analíticos de BTEX na Primeira Campanha de Amostragem (µg/L)

Foram constatadas concentrações superiores aos valores de investigação do CONAMA 420/2009 nos poços:

- Benzeno: PM-01, PM-02, PM-05, PM-06, PM-16, PI-01, PI-02 e PI-03;

- Tolueno: PM-01, PM-06, PM-16 e PI-02;
- Etilbenzeno: PM-01, PM-06, PM-16, PI-01, PI-02 e PI-03; e
- Xilenos Totais: PM-01, PM-06, PM-16, PI-01, PI-02 e PI-03.

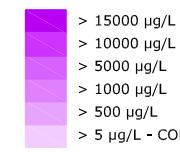
Nas Figuras 02 a 05 são apresentadas as plumas de contaminação por Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais em fase dissolvida, elaborada a partir dos valores de investigação do CONAMA 420/2009.



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE BENZENO

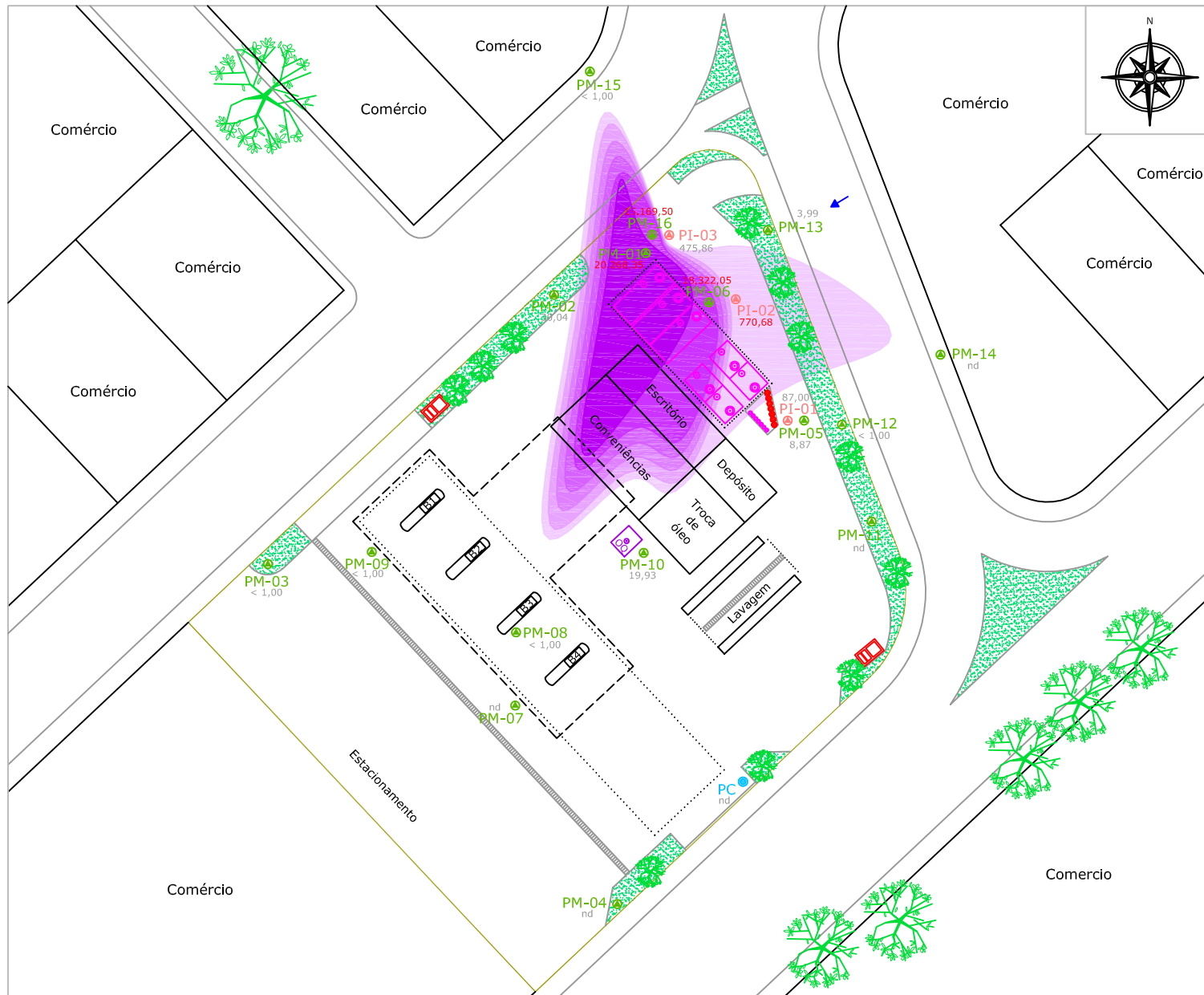


xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA



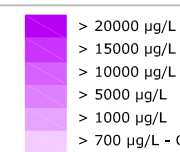
FIGURA 03 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE BENZENO (INICIAL)



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE TOLUENO



xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA

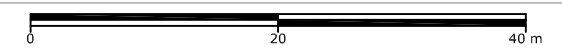


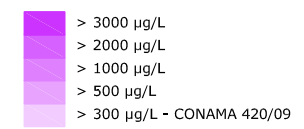
FIGURA 04 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE TOLUENO (INICIAL)



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO



xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA

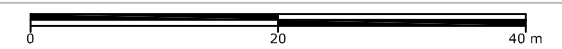
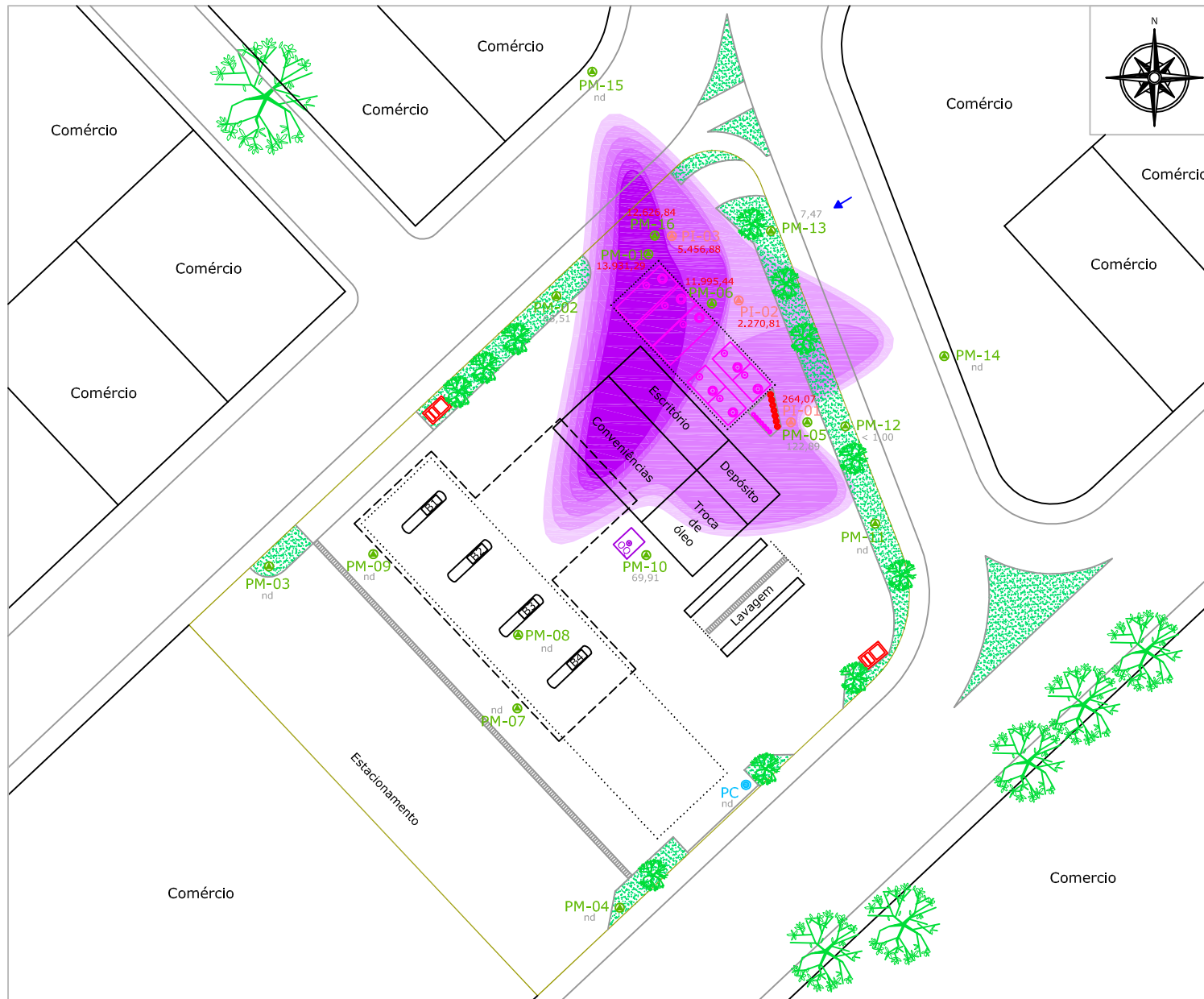


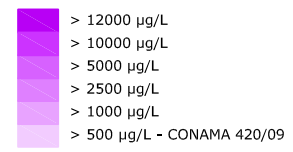
FIGURA 05 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO (INICIAL)



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE XILENOS TOTAIS



xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA



FIGURA 06 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE XILENOS TOTAIS (INICIAL)

5.3 Aplicação de Produto Oxidante

5.3.1 Massa de Contaminantes

Após a delimitação das plumas de contaminação para cada um dos BTEX, de acordo com a metodologia da *Empresa A*, foram calculadas as massas de contaminantes na área. As áreas das plumas foram calculadas através do programa AutoCad, para cada curva de isoconcentração, a espessura do aquífero considerada foi a variação dos níveis d'água medidos nos poços da área, de 2,70 metros e porosidade efetiva do solo de 9,7%. Na tabela 05 são apresentadas as massas de contaminantes calculadas.

Composto	Concentração Máxima (µg/L)	Área (m ²)	Massa de Contaminante (kg)
Benzeno	16.137,50	116,19	0,491
	13.369,83	120,05	0,420
	6.108,21	201,39	0,322
	2.204,32	217,10	0,125
	652,54	108,38	0,019
	14,62	538,39	0,002
Tolueno	20.268,35	146,98	0,780
	18.322,05	216,88	1,040
	770,68	296,90	0,060
Etilbenzeno	3.053,48	190,96	0,153
	2.962,66	161,66	0,125
	1.616,67	93,90	0,040
	852,42	300,38	0,067
	369,17	172,13	0,017
Xilenos Totais	13.931,29	174,72	0,637
	11.995,44	86,42	0,271
	5.456,88	73,66	0,105
	2.634,07	584,99	0,362
Total			5,036

m: metro; L: litro; P: ponto de aplicação.

Tabela 05 – Massa de BTEX calculada pré injeção

A partir das amostragens realizadas, da delimitação das plumas conforme a normativa da CETESB (DD 263/2009) e do método de cálculo da empresa A, foi obtida uma massa de BTEX igual a 5,036 kg. No entanto, como apontado por TIBURTIUS (2008), solos possuem uma altíssima heterogeneidade, sendo difícil a determinação precisa de massas de contaminantes em trabalhos *in-situ*.

5.3.2 Massa de Oxidante

Na tabela 06 são apresentadas as massas de Persulfato necessárias para oxidar as massas de BTEX constatadas na área.

Composto	Massa Molar (g/mol)	Massa de Persulfato para Degradar 1 kg de Contaminante (kg)	Massa de Contaminante (kg)	Massa de Persulfato Necessária (kg)
Benzeno	78,12	20,41	1,38	28,14
Tolueno	92,15	24,08	1,88	45,30
Etilbenzeno	106,17	27,74	0,40	11,20
Xilenos Totais	106,16	27,73	1,38	38,71
Total				123,35

Tabela 06 – Massa de BTEX calculada pré injeção

Além dos 123,35 kg de Persulfato de Sódio calculados, foram adicionados à quantidade aplicada a massa de oxidante necessária para suprir a necessidade de oxigênio do solo, de acordo com a metodologia da empresa. O total calculado de oxidante foi de 948,34 kg que, visando facilitar os procedimentos operacionais, foi arredondado para um total de 1.000 kg de Persulfato de Sódio.

5.4 Aplicação de Produto Oxidante no Solo

5.4.1 Volume aplicado





















No dia 19/03/2016 foi realizada a injeção do oxidante a base de Persulfato de Sódio em solução aquosa em 11 pontos do solo (P-01 ao P-11). Foi utilizado para a elaboração deste projeto um volume total de 6.600,00 litros de solução oxidante contendo 1.000,00 kg de Persulfato de sódio (15,0%), divididos igualmente em cada ponto.

5.4.2 Localização dos pontos de aplicação

Os pontos de aplicação foram locados com base na pluma de contaminação de Benzeno, obtida durante a amostragem inicial realizada na área de estudo, a qual foi escolhida, pois por se tratar do composto com maior solubilidade, e portanto maior mobilidade (TIBURTIUS, 2008), representando o pior cenário sendo a pluma de contaminação mais extensa. Na figura 07 é apresentada a localização dos pontos de injeção.



LEGENDA

-  Projeção da cobertura
-  Canaleta de contenção
-  Arruamento
-  Ilha de abastecimento
-  Bomba
-  CSAO
-  Tanque subterrâneo pleno
-  Tanque subterrâneo bicompartimentado
-  Tanque para óleo queimado
-  Descarga remota
-  Respiro
-  Árvore
-  Gramado
-  Limite do empreendimento
-  Poço de captação
-  Poço de Injeção existente
-  Poço de monitoramento existente
-  Pluma de Benzeno (inicial)
-  Ponto de aplicação
-  Sentido do fluxo subterrâneo

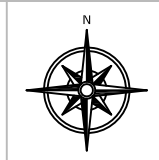
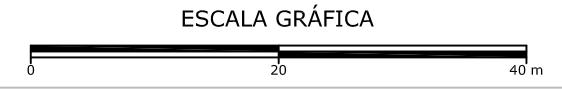


FIGURA 07- PLANTA BAIXA DO EMPREENDIMENTO COM A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE APLICAÇÃO DE SOLUÇÃO OXIDANTE



5.5 Resultados do Monitoramento Final

Dado o intervalo de um mês após a aplicação do produto oxidante, nos dias 18/04/2016 e 19/04/2016 foi realizado o monitoramento final na área de estudo, com o objetivo de verificar a redução nas concentrações das SQI's decorrentes da oxidação.

5.5.1 Medições do Nível d'água e Parâmetros Físico Químicos

A Tabela 06 apresenta os valores obtidos durante o monitoramento do nível d'água e dos demais parâmetros mensurados *in-situ*, um mês após a aplicação de oxidante (18/04/2016).

Poços	18/04/2016					
	Nível d'Água (m)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (µS)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Potencial de oxirredução (V)
PM-01	1,96	11,47	24,32	94,704	26,04	-128,80
PM-02	1,99	10,52	25,37	72,327	12,18	-192,20
PM-03	3,21	6,98	22,06	4,846	7,71	-42,70
PM-04	3,50	5,78	22,80	0,970	1,89	-2,60
PM-05	2,41	10,25	24,98	2,159	23,21	-188,90
PM-06	2,47	12,04	27,14	112,183	34,01	-321,60
PM-07	3,46	6,32	22,38	3,015	3,16	-37,80
PM-08	3,28	7,37	21,85	4,640	1,89	-6,30
PM-09	3,27	6,14	23,12	0,156	6,17	-68,10
PM-10	3,27	8,20	24,18	11,831	6,48	-1,60
PM-11	2,92	8,13	24,31	20,472	2,76	-2,20
PM-12	2,23	11,05	26,23	78,140	22,11	-381,90
PM-13	1,90	9,12	23,39	41,089	12,63	-134,50
PM-14	1,79	6,26	24,34	13,785	3,77	-12,50
PM-15	1,56	7,32	23,01	14,835	2,90	-95,40
PM-16	1,87	11,86	25,74	97,364	43,16	-296,30
PI-01	2,46	10,53	23,68	53,179	23,16	-161,10
PI-02	2,51	11,20	23,72	85,327	10,50	-181,50
PI-03	1,95	10,75	24,13	68,195	18,05	-184,70

pH: potencial hidrogênioônico; °C: graus Celcius; µS: micro Siemens; mg/L: miligrama por litro; V: volt; m: metro.

Tabela 06: Monitoramento do nível d'água e do parâmetros in-situ

Após a aplicação de solução de persulfato, nos poços de monitoramento próximos aos pontos de injeção, foram constatados valores de pH no meio com valores entre 10 e 12, próximos do ideal para ativação do persulfato e geração de

radicais por via alcalina (WILSON *et al.*, 2013). Os valores para o potencial de oxirredução apontaram um meio mais oxidante do que observado anteriormente, também são observadas maiores concentrações de oxigênio dissolvido no meio, produto final da reação de ativação apresentada por BLOCK *et al.*(2004). Com o aumento nos valores da condutividade elétrica do meio, constatou-se uma maior presença de íons no meio, frutos das reações de ativação do persulfato.

5.5.2 Resultados Analíticos da Campanha de Amostragem Final

A amostragem final foi realizada no dia 19/04/2016 e contou com a coleta de água subterrânea em todos os 16 poços de monitoramento (PM-01 ao PM-16), 03 poços de injeção (PI-01 ao PI-03) e poço cacimba (PC-01) do empreendimento para análise de BTEX.

Foram constatadas concentrações superiores aos valores de investigação do CONAMA 420/2009 nos poços:

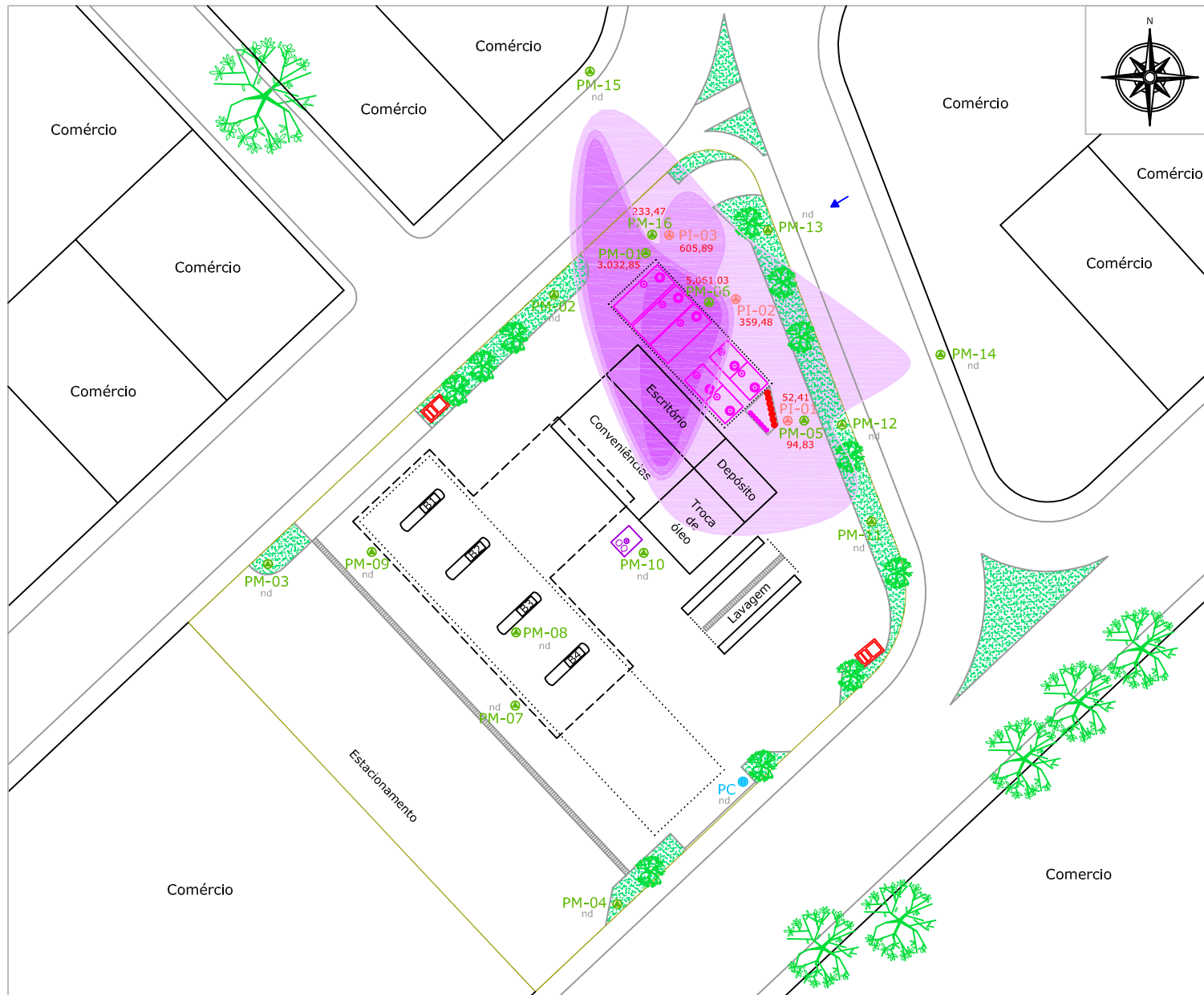
- Benzeno: PM-01, PM-05, PM-06, PM-16, PI-01, PI-02 e PI-03;
- Tolueno: PM-01e PM-06;
- Etilbenzeno: PM-01 e PM-06; e
- Xilenos Totais: PM-01, PM-06 e PM-16.

Os resultados analíticos de BTEX da campanha de amostragem de água subterrânea pós aplicação comparados aos valores de intervenção do CONAMA 420/2009 podem ser visualizados na Tabela 07 e as plumas de contaminação para cada parâmetro são apresentadas nas Figuras 08 a 11.

Parâmetros		PM-01		PM-02		PM-03		PM-04		PM-05		CONAMA 420/2009
		18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	
BTEX	Benzeno	16.137,50	3.032,85	14,62	nd	nd	nd	nd	nd	652,54	94,83	5,00
	Tolueno	20.268,35	6.472,14	30,04	nd	<1,00	nd	nd	nd	8,87	6,74	700,00
	Etilbenzeno	3.053,48	2.408,23	9,92	nd	nd	nd	nd	nd	52,07	16,86	300,00
	Xilenos Totais*	13.931,29	13.465,42	65,51	nd	nd	nd	nd	nd	122,89	47,84	500,00
Parâmetros		PM-06		PM-07		PM-08		PM-09		PM-10		CONAMA 420/2009
		18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	
BTEX	Benzeno	13.369,83	5.061,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,11	nd	5,00
	Tolueno	18.322,05	6.328,83	nd	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	nd	19,93	4,34	700,00
	Etilbenzeno	2.962,66	2.217,43	nd	nd	nd	nd	<1,00	nd	9,15	nd	300,00
	Xilenos Totais*	11.995,44	10.628,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	69,91	22,89	500,00
Parâmetros		PM-11		PM-12		PM-13		PM-14		PM-15		CONAMA 420/2009
		18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	
BTEX	Benzeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,00
	Tolueno	nd	<1,00	<1,00	nd	3,99	<1,00	nd	nd	<1,00	<1,00	700,00
	Etilbenzeno	nd	nd	<1,00	nd	1,26	nd	nd	nd	nd	nd	300,00
	Xilenos Totais*	nd	nd	<1,00	nd	7,47	nd	nd	nd	nd	nd	500,00
Parâmetros		PM-16		PI-01		PI-02		PI-03		PC		CONAMA 420/2009
		18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	18/2/16	19/4/16	
BTEX	Benzeno	10.085,14	233,47	2.204,32	52,41	5.552,54	359,48	6.108,21	605,89	nd	nd	5,00
	Tolueno	15.169,50	437,14	87,00	nd	770,68	138,14	475,86	187,20	nd	nd	700,00
	Etilbenzeno	2.838,52	48,10	852,42	8,33	369,17	82,10	1.616,67	99,08	nd	nd	300,00
	Xilenos Totais*	12.626,84	1.365,60	2.634,07	79,11	2.270,81	319,74	5.456,88	459,73	nd	nd	500,00

(*): somatória dos o-Xileno e m,p-Xilenos; nd: não detectado; resultados em negrito apresentaram-se superiores aos valores de investigação do CONAMA 420/2009.

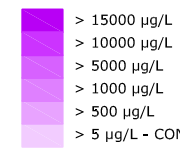
Tabela 07 – Resultados analíticos de BTEX em água subterrânea após injeção de oxidantes



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE BENZENO



xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA



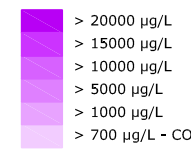
FIGURA 08 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE BENZENO (FINAL)



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE TOLUENO



xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA



FIGURA 09 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE TOLUENO (FINAL)



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO

- > 3000 µg/L
- > 2000 µg/L
- > 1000 µg/L
- > 500 µg/L
- > 300 µg/L - CONAMA 420/09

xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA

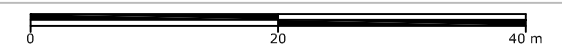


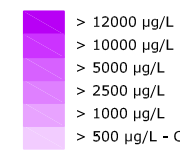
FIGURA 10 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO (FINAL)



LEGENDA

- Projeção da cobertura
- Canaleta de contenção
- Arruamento
- Ilha de abastecimento
- Bomba
- CSAO
- Tanque subterrâneo pleno
- Tanque subterrâneo bicompartimentado
- Tanque para óleo queimado
- Descarga remota
- Respiro
- Árvore
- Gramado
- Limite do empreendimento
- Sentido do fluxo subterrâneo
- Poço de captação
- Poço de injeção existente
- Poço de monitoramento existente

ISOCONCENTRAÇÃO DE XILENOS TOTAIS



xxx,xx (µg/L) Concentração > CONAMA 420/2009
 xxx,xx (µg/L) Concentração < CONAMA 420/2009

ESCALA GRÁFICA

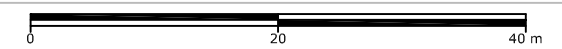


FIGURA 11 - PLUMA DE ISOCONCENTRAÇÃO DE XILENOS TOTAIS (FINAL)

Na tabela 08 são apresentadas as reduções, em percentual, comparando os resultados entre as campanhas pré e pós-aplicação, para os poços onde foram observadas concentrações de BTEX superiores aos limites da legislação.

Poços contaminados	Parâmetros	Concentração Inicial (µg/L)	Concentração Final (µg/L)	Redução (%)
PM-01	Benzeno	16.137,50	3.032,85	81,21
	Tolueno	20.268,35	6.472,14	68,07
	Etilbenzeno	3.053,48	2.408,23	21,13
	Xilenos Totais	13.931,29	13.465,42	3,46
PM-02	Benzeno	14,62	nd (<0,10)	99,32
	Tolueno	30,04	nd (<0,10)	99,67
	Etilbenzeno	9,92	nd (<0,10)	98,99
	Xilenos Totais	65,51	nd (<0,10)	99,85
PM-05	Benzeno	652,54	94,83	85,47
	Tolueno	8,87	6,74	24,03
	Etilbenzeno	52,07	16,86	67,62
	Xilenos Totais	122,89	47,84	61,07
PM-06	Benzeno	13.369,83	5.061,03	62,15
	Tolueno	18.322,05	6.328,83	65,46
	Etilbenzeno	2.962,66	2.217,43	33,61
	Xilenos Totais	11.995,44	10.628,49	12,86
PM-16	Benzeno	10.085,14	233,47	97,69
	Tolueno	15.169,50	437,14	97,12
	Etilbenzeno	2.838,52	48,10	98,31
	Xilenos Totais	12.626,84	1.365,60	89,18
PI-01	Benzeno	2.204,32	52,41	97,62
	Tolueno	87,00	nd (<0,10)	99,89
	Etilbenzeno	852,42	8,33	99,02
	Xilenos Totais	2.634,07	79,11	97,00
PI-02	Benzeno	5.552,54	359,48	93,53
	Tolueno	770,68	138,14	82,08
	Etilbenzeno	369,17	82,10	77,76
	Xilenos Totais	2.270,81	319,74	85,92
PI-03	Benzeno	6.108,21	605,89	90,08
	Tolueno	475,86	187,20	60,66
	Etilbenzeno	1.616,67	99,08	93,87
	Xilenos Totais	5.456,88	459,73	91,58

(*): somatória dos o-Xileno e m,p-Xilenos; nd: não detectado.

Tabela 08: Comparação entre as campanhas de amostragem.

Foram observadas reduções variando entre 3,46% a 99,9% nas reduções de BTEX nos poços de monitoramento da área.

Para os poços onde não foram detectadas concentrações de compostos, não é possível afirmar que houve uma redução de 100% nas concentrações, uma vez que o método possui um limite de detecção de até 0,01 µg/L (USEPA 8260C).

As reduções variando entre 80 e 99% encontram-se similares aos resultados obtidos na literatura por BLOCK (2004), TIBURTIUS (2008) e THOMPSON *et al* na degradação de benzeno, corroborando a eficácia do oxidante persulfato na degradação de contaminantes.

No entanto, também foram observadas reduções de apenas 3,46 e 12,86 nos poços PM-01 e PM-06, respectivamente. Pode-se afirmar que por possuir uma menor solubilidade (TIBURTIUS, 2008) o Xileno está menos disponível no meio para ser degradado pelo oxidante, que reagiu preferencialmente com os compostos mais disponíveis, que atingiu reduções de aproximadamente 81 e 97% para benzeno nos mesmos poços.

As figuras 12 a 15 apresentam os comparativos das plumas de contaminação dos BTEX, anteriormente e após as injeções de persulfato.

Figura 12 – Comparativo Entre as Plumas de Isoconcentração de Benzeno

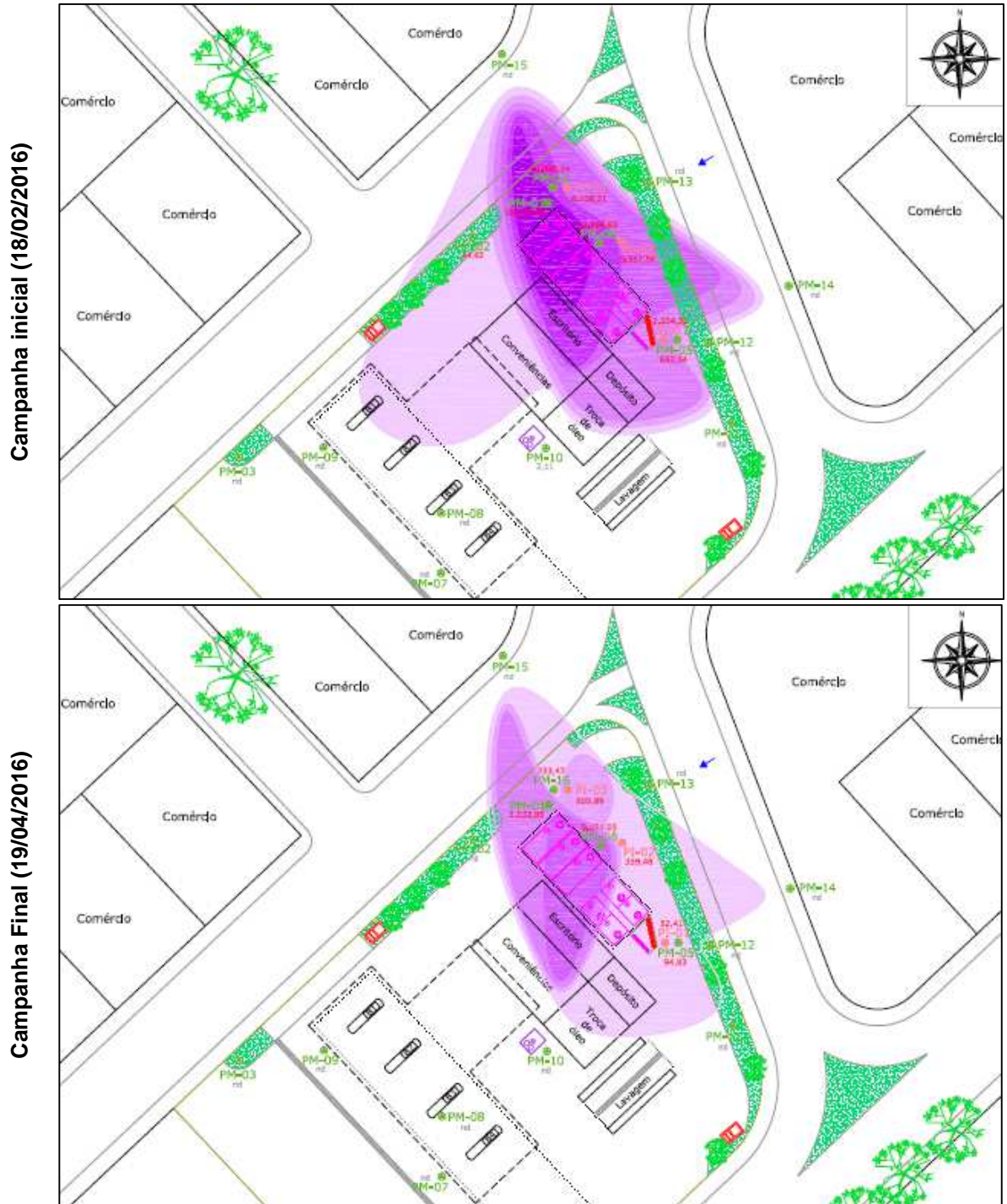


Figura 13 – Comparativo Entre as Plumas de Isoconcentração de Tolueno

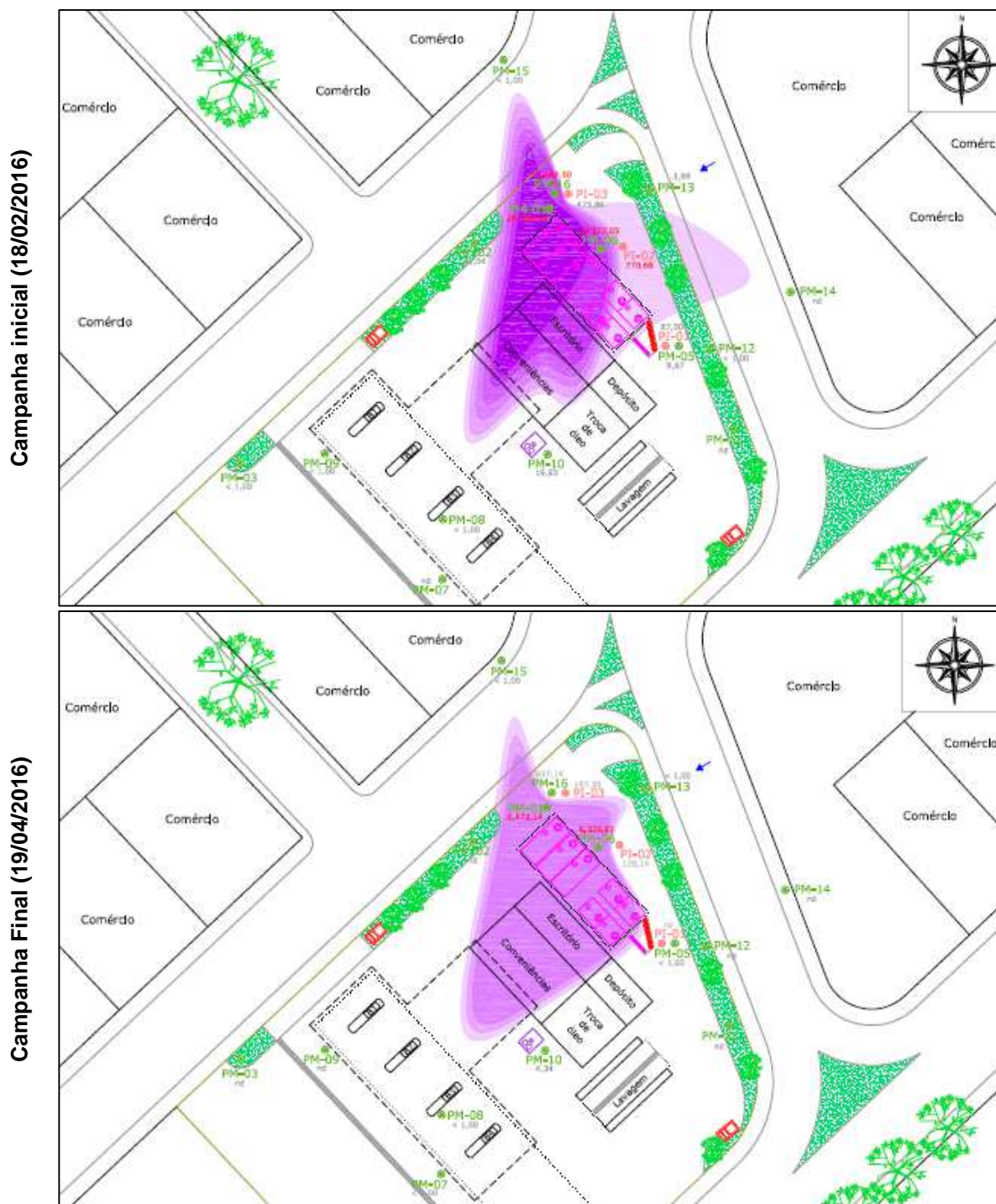


Figura 14 – Comparativo Entre as Plumas de Isoconcentração de Etilbenzeno

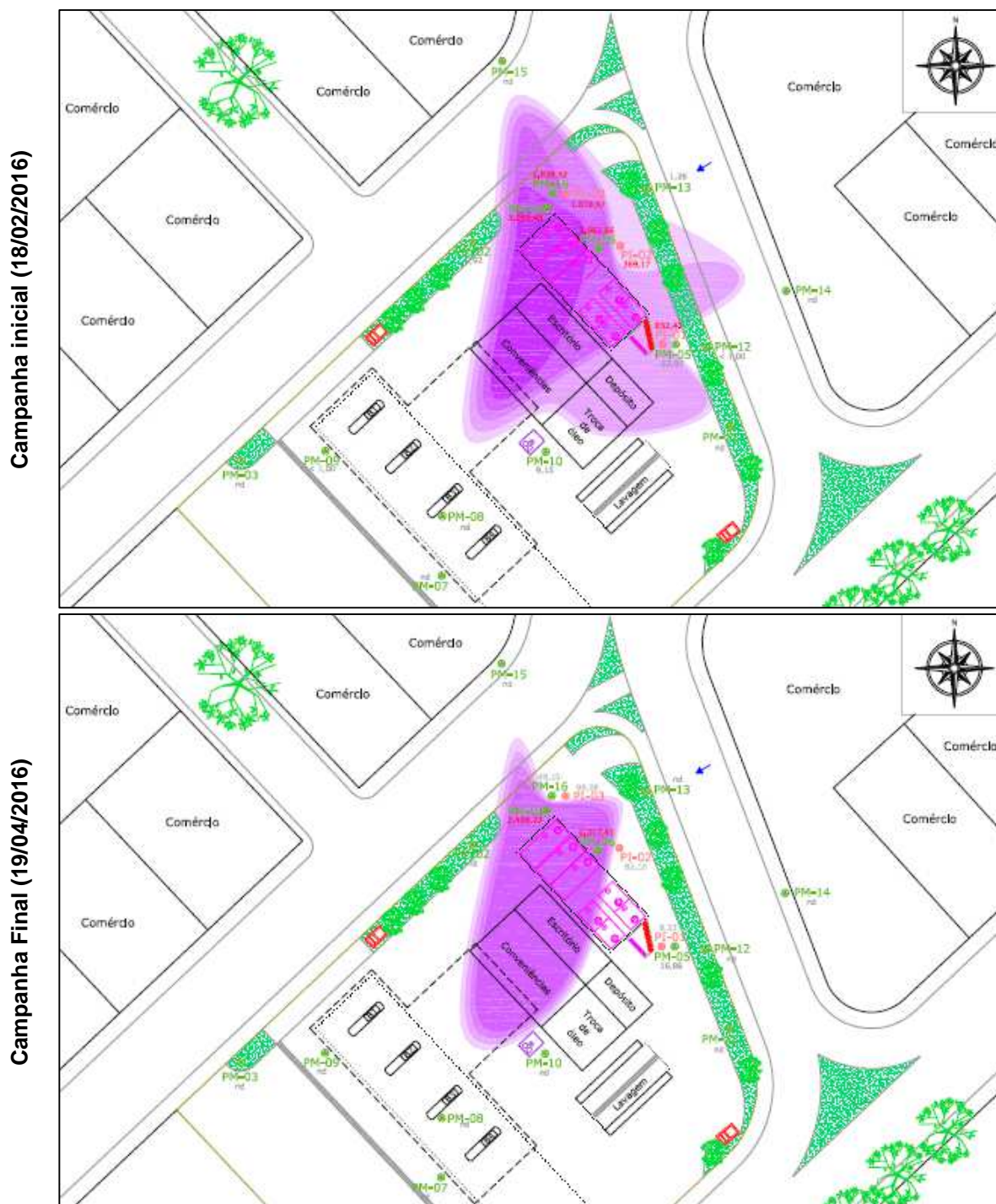
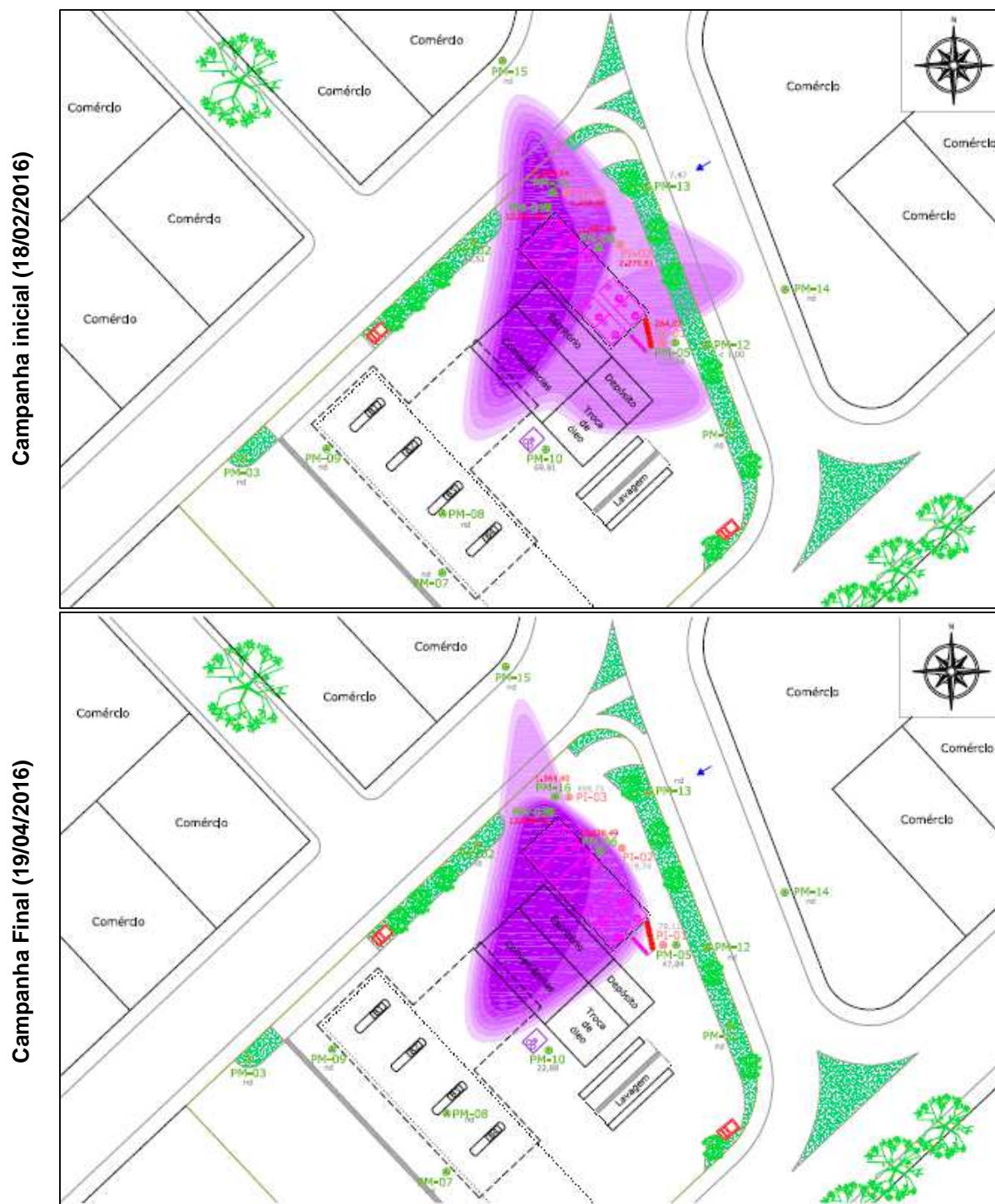


Figura 15 – Comparativo Entre as Plumas de Isoconcentração de Xilenos Totais



5.5.3 Massa final de contaminantes

Novamente, após a segunda amostragem de água subterrânea, foram calculadas as massas de contaminantes na área, os resultados são apresentados na tabela 09.

Composto	Concentração Máxima (µg/L)	Área (m ²)	Massa de Contaminante (kg)
Benzeno	5.061,03	111,82	0,148
	3.032,85	142,50	0,113
	605,89	79,79	0,057
	359,48	507,34	0,047
Tolueno	6.472,14	511,95	0,867
Etilbenzeno	2.408,23	466,37	0,294
Xilenos Totais	13.931,29	209,22	0,732
	10.628,49	122,64	0,341
	1.365,0	220,92	0,079
Total			2,678

m: metro; L: litro; P: ponto de aplicação.

Tabela 09: Massa de BTEX calculada pós-aplicação

Com relação à massa de contaminantes calculada anteriormente à aplicação de 5,036 kg, foi observada uma redução de 53,17%. Não foram encontrados dados na literatura comparativos sobre as massas de contaminantes. Pode-se afirmar que devido à heterogeneidade do meio (TIBURTIUS, 2008) e aos métodos de delimitação da CETESB (DD 263/2009), o cálculo de massa de contaminantes possui muitas variáveis incertas para determinação da eficiência do persulfato na degradação de BTEX.

6. CONCLUSÕES

Para este trabalho teve-se como objetivo a avaliação na degradação de BTEX na água subterrânea, empregando a técnica de oxidação química *in-situ*, com solução de persulfato de sódio.

Através das amostragens de água subterrânea foi possível delimitar a contaminação por BTEX no aquífero subterrâneo de um posto de combustíveis. A área contaminada foi delimitada à porção norte do empreendimento, conforme normativas ABNT NBR 15515-1 (passivo ambiental em solo e água subterrânea) e CETESB DD 265 de 2009 (roteiro para investigação em postos de combustíveis).

O método da *Empresa A* para aplicação de oxidação química *in-situ* através da injeção de solução de persulfato de sódio mostrou-se efetiva na degradação dos BTEX da área, atingindo reduções de até 99% em alguns pontos da área.

Através dos monitoramentos nos poços da área, constatou-se que as reações de oxidação pelo persulfato ainda encontravam-se em andamento após um mês, conforme observado por CHEN (2009), o persulfato persiste no meio durante várias semanas. Possivelmente, com um intervalo maior para realização da análise final da água subterrânea, poderiam ser verificadas concentrações ainda menores de BTEX no local.

Da mesma maneira que foi observado por TIBURTIUS (2008), o solo por sua heterogeneidade e características torna-se o maior empecilho para uma maior eficiência da técnica *ISCO*. Neste trabalho a massa de oxidante necessária para suprir a demanda de oxigênio do solo foi 7,6 vezes superior à massa necessária para degradação dos BTEX. Não obstante, THOMPSON *et al.*, após emprego da mesma técnica para remediação em uma área contaminada por BTEX, constatou que em comparação com a escavação, remoção e destinação de solo contaminado, a técnica *ISCO* se mostrou de 3 a 4 vezes mais barata para completa reabilitação da área. Ainda em comparação com outras técnicas, foi avaliada por PEDROTI (2007) a biodegradabilidade de hidrocarbonetos derivados do petróleo, obtendo degradações de 5 a 14% em um período de 30 dias.

Portanto, em concordância com BLOCK (2004), constata-se que a aplicação de persulfato de sódio mostrou-se efetiva na degradação de BTEX em águas subterrâneas. No entanto, ainda são necessários estudos adicionais para verificar as diferenças de eficiência obtidas em campo e ensaios de bancada.

7. REFERÊNCIAS

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

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15847. **Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – métodos de purga**, 2010.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) - **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2013**

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) - **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2014**

AZAMBUJA *et al.* **Contaminação de solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação.**

BLOCK *et al.* **Novas tecnologias de ativação para oxidação química *in situ* com persulfato de sódio.** Quarta conferência internacional de remediação de compostos clorados e recalcitrantes, 2004.

C,-H YEN *et al.* **Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants.** Journal of Hazardous Materials, 2011.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo 6410. **Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas – Norma CETESB**, 1988.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo **Decisão Diretoria Nº 263/2009/P**, de 20 de outubro de 2009.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Nacional de Coleta de Preservação de Amostras**, 2011.

CHEN *et al.* **Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) degradation by ferrous ion activated persulfate oxidation: Feasibility and Kinetics studies.** 2009.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 273 – Diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição.** 2000

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420 – Valores orientadores de qualidade do solo e água subterrânea.** 2009

CORSEUIL, H.X. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

CUNHA, A.S. e BERTOLO, R.A. **Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados.** Revista do Instituto de Geociências – USP v.12, n.3. p. 85-97, 2012.

EMPRESA A. Relatório de Remediação com Monitoramento Analítico e Aplicação de Produto Químico. 2015.

EMPRESA A. – FISPQ – FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – Persulfato de Sódio,

HIGARASHI, M.M. **Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas.**Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, 1999.

In Situ Remediation Reagents Injection Working Group .**Technical report: Subsurface injection of in situ remedial reagents (ISRR's) within the Los Angeles Regional Water Quality Control board jurisdiction.**2009.

LUCHESE, B. E. *et al.*, **Fundamentos da química do solo 1ª edição.** P.55, 2001.

PEDROTI. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

PENNER. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detector de fotoionização.** Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000.

PINTO, A. R. C. V. **Remediação de solos contaminados – Oxidação-Redução Química**. ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2011.

SANDRES. **Contaminação dos solos e águas subterrâneas provocada por vazamentos de gasolina nos postos de combustíveis devido à corrosão em tanques enterrados**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Fluminense, 2004.

SEMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Resolução SEMA nº 021/2011**.

SERP and ESTCP Remediation Technology Series, C. Herb Ward. **In situ chemical oxidation for groundwater remediation**.

SILVA, R.L.B. *et al.* **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil**. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 18(6):1599-1607, 2002.

SOARES, A. **Bases técnicas para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados**. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B & Jardim, W. F. **Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P.P, LEAL, E.S **Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Quim. Nova, v. 27, n.3, p. 441-446, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L. **Remediação de solos e águas contaminados por compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processo fenton e lavagens com biosurfactantes**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

TIBURTIUS, E. R. L. **Desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados Fundamentados em Sistemas Fenton para Remediação de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

TIBURTIUS, E. R. L. **Degradação de Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX) via Processos Oxidativos Avançados**. Química Nova, 28:61-64, 2005.

THOMPSON, E.I.T. *et al.* **Catalyzed Persulfate Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds in Soil.** 2004.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **In situ chemical oxidation. Engineering issue. EPA/600/R-06/072. 2006.**

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Annual report on the underground storage tank program.** 2011

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Expedited site assessment tools for underground storage tank sites.** 1997.

WATTS, R. J. *et al.*, **A foundation for the risk based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions.** Journal of Hazardous Materials B. v.96 p.331-334, 2004.

WILSON, S; CLEXTON, D. SANDEFUR, C **Technical Report: Subsurface Injection of In Situ Remedial Reagents (ISRRs) Within the Los Angeles Regional Water Quality Control Board Jurisdiction,** 2009

WILSON *et al.* **Catalyzed persulfate: Advancing *in situ* chemical oxidation (ISCO) technology.** REGENESIS Biorremediation Products, 2013.