

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAC

SANTO AMARO

Ricardo Marques Taccola

Análise da Eficácia de Técnicas Combinadas de Remediação
(Térmica, Surfactante e Oxidante) para Tratamento de
Hidrocarbonetos em Solo - Ensaio de Bancada

São Paulo

2016

Ricardo Marques Taccola

Análise da Eficácia de Técnicas Combinadas de Remediação
(Térmica, Surfactante e Oxidante) para Tratamento de
Hidrocarbonetos em Solo - Ensaio de Bancada

Trabalho de conclusão do Curso apresentado
ao Centro Universitário SENAC como
exigência parcial para obtenção do grau de
especialista em Remediação de Áreas
Contaminadas.

São Paulo

2016

Taccola, Ricardo Marques

Análise da Eficácia de Técnicas Combinadas de Remediação (Térmica, Surfactante e Oxidante) para Tratamento de Hidrocarbonetos em Solo - Ensaio de Bancada / Taccola, Ricardo Marques. São Paulo, 2016. 31 f.

Orientador: Msc. Marcos Tanaka Riyis.

Trabalho de Conclusão do Curso (Pós Graduação em Remediação de Áreas Contaminadas) – Centro Universitário Senac – Unidade Santo Amaro, 2016.

1. Remediação, 2. Tratamento Térmico, 3. Oxidação, 4. Hidrocarbonetos
- I. Taccola, Ricardo Marques (autor). II. Tanaka, Marcos (orient.), III. Análise da Eficácia de Técnicas Combinadas de Remediação (Térmica, Surfactante e Oxidante) para Tratamento de Hidrocarbonetos em Solo - Ensaio de Bancada

Ricardo Marques Taccola

Análise da Eficácia de Técnicas Combinadas de Remediação
(Térmica, Surfactante e Oxidante) para Tratamento de
Hidrocarbonetos em Solo - Ensaio de Bancada

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro
Universitário SENAC – São Paulo – Campus Santo Amaro,
como exigência para obtenção de grau Pós-Graduação –
Lato Sensu, em Remediação de Áreas Contaminadas.

Dedico este trabalho aos meus pais (*In Memoriam*) e ao
Engenheiro Manoel Paulo de Toledo (CETESB/CAAC – *In*
Memorian)

AGRADECIMENTOS

Ao Setor de Manutenção (Naldinho e Vicente) (CETESB),
Laboratório Analytical Technology (Sílvio e Glauco), Geól.
Cláudio Genthner (Geoklock), Eng. Roberto Abdalla, aos
colegas Eng. Rodrigo César A. Cunha, Eng. Fernando Ricardo
Scolamieri, Eng. Rodrigo Romero e Quim. Milton Mikio Sano.

“O mais competente não discute, domina a sua ciência e
cala-se.” (Voltaire)

RESUMO

O objeto principal deste experimento foi comprovar a eficácia das técnicas combinadas de remediação: térmica, surfactantes e oxidação química (Peróxido de Hidrogênio e Sulfato Ferroso). A consulta de diversas publicações e artigos auxiliaram na condução do experimento e na interpretação dos resultados obtidos, que foram coincidentes aos reportados nos trabalhos analisados. O aquecimento do solo saturado se mostrou um método eficiente de mobilização e aceleração da volatilização dos compostos monitorados e, conseqüentemente, do abatimento de massa nos meios solo e água. Por fim, o experimento mostrou que em meio arenoso, o uso de aquecimento, tratamento de vapores e as demais técnicas empregadas são eficazes na redução de massa e do risco para inalação de vapores em ambientes fechados.

Palavras-chave: Técnicas de remediação, oxidação, hidrocarbonetos, surfactante, carvão ativado, metas de remediação, compostos orgânicos voláteis, gasolina.

ABSTRACT

The main objective of this experiment was to prove the effectiveness of combined techniques of remediation: thermal, surfactants and chemical oxidation (Hydrogen Peroxide and Ferrous Sulfate). The information obtained from different publications and articles help in the execution of the experiment and the interpretation of the results, which were matched to those reported in the analyzed studies. The heating of the water proved to be an efficient method of mobilizing and accelerating the volatilization of certain volatile and consequently the rebate mass in the soil and water medium. It is expected after the heat step, using surfactants which are available before contaminants retained in the pores into the aqueous phase. And finishing the remediation, oxidation with hydrogen peroxide + ferrous sulfate to reach the lower targets set to risk to human health. Finally, the experiment showed that in a sandy environment, the use of heat, vapors treatment and other techniques are effective in reducing the risk for inhalation of fumes indoors and remediation areas contaminated by petroleum hydrocarbons.

Keywords: remediation techniques, oxidation, oil, surfactant, activated carbon, remediation goals, volatile compounds, gasoline.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Resistência ELBAC, 620 mm, 4.000W_____18.

FIGURA 3.2 – Instalação da Resistência no Fundo da Coluna de Ensaio_____18.

FIGURA 3.3 – Esquema de Montagem da Coluna de Ensaio_____18.

FIGURA 3.4 – Sensores Digitais para Temperatura DS18B20_____23.

FIGURA 3.5 – Coluna de Carvão Ativado para Tratamento de Vapores

FIGURA 3.6 – Coleta de Amostra de Solo com Em Core e Pontos de Amostragem na Coluna de Ensaio

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Valores meta para águas subterrâneas (CMA – Concentração Máxima Aceitável)_____ 19.

TABELA 3.2 – RSL – Composite Resident Ambient (Metas remediação para sub-slab)_____ 20.

TABELA 3.3 – Evolução Temperatura x Tempo_____ 21.

TABELA 4.1 – Resultados Laboratoriais_____ 24.

TABELA 4.2 – Resultados Amostra Água (Metais Totais)_____ 25.

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 3-1 – Evolução das Temperaturas_____24

GRÁFICO 4-1 – Evolução das Concentrações de Benzeno em Amostras de Águas
Coletadas Bico Superior_____29

GRÁFICO 4-2 – Evolução das Concentrações de Benzeno em Amostras de Águas
Coletadas Bico Inferior_____30

GRÁFICO 4-3 – Evolução das Concentrações de Benzeno - Amostras de Ar_____30

Sumário

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO	14
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3 - MATERIAL E MÉTODOS	18
4 - RESULTADOS LABORATORIAIS	27
5 - CONCLUSÕES	31
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Sabe-se que a maioria das contaminações envolvendo os meios: águas subterrâneas e solo no Estado de São Paulo está relacionada aos hidrocarbonetos derivados de petróleo provenientes de postos revendedores de combustíveis, presentes como fase livre (LNAPL), fase retida/adsorvida ou dissolvida.

De acordo com a CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2014), dados coletados em 2014 (até dezembro) mostram que no Estado existem cadastradas aproximadamente 1028 áreas contaminadas sob investigação, 631 áreas contaminadas com risco confirmado e 1635 áreas em processo de remediação.

De maneira geral, a gasolina tradicional possui a seguinte composição segundo a Resolução ANP nº 40/2013, considerando Benzeno e Aromáticos:

1. Gasolina Comum – Tipo C – Benzeno – 1% vol., Aromáticos – 35% vol., pressão de vapor – 69 KPa (37,8°C);
2. Gasolina Premium – Tipo C – Benzeno – 1% vol., Aromáticos – 35% vol., pressão de vapor – 69 KPa, (37,8°C).

Dentre as substâncias que compõem a gasolina, o Benzeno é tido como o mais perigoso e cancerígeno.

De acordo com (Fundacentro, 2012) a respiração é a via mais importante de absorção, pois a área do nosso sistema respiratório capaz de absorver o benzeno é muito grande. Além disso, é mais difícil evitar que a pessoa respire o produto que está disperso no ar do que controlar a sua penetração pela pele ou ingestão.

Com relação às técnicas utilizadas para remediar áreas contaminadas, conforme divulgado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), os oxidantes aparecem na 8ª posição, sendo que a mais aplicada ainda é o bombeamento e tratamento.

Este trabalho tem o objetivo de comprovar a eficiência dos métodos empregados de forma conjugada (Aquecimento, Surfactante e Oxidação por H_2O_2) em uma coluna de ensaio (PVC) preenchida com sedimentos costeiro e água contaminada por LNAPL (gasolina

aditivada VPower), sendo ideal para alcançar as metas de remediação definidas previamente.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foram consultados artigos e/ou publicações nacionais e internacionais que serviram como orientação para a definição dos métodos de remediação/mitigação necessários para reduzir as concentrações de Benzeno nos meios considerados.

A matriz de triagem de tecnologias de tratamento (FRTR) mostra comparações entre técnicas de remediação x contaminantes x outros fatores (custos, tempo, análise de desenvolvimento tecnológico e viabilidade).

De acordo com esta matriz (FRTR) tem-se que o uso de oxidantes para tratamento de águas subterrâneas contaminadas por combustíveis tem uma avaliação abaixo da média (sem eficácia demonstrada em escala piloto ou de campo). Considerando a técnica termal, a avaliação é acima da média (eficácia demonstrada em escala piloto e de campo). Outro parâmetro, o tempo, ou seja, necessário para remediar até as metas padrão, utilizando as técnicas anteriores, nota-se que ambas são acima da média (menor que três anos). Quanto aos custos relativos, decorrentes do projeto, construção, operação, manutenção e gastos pré e pós-tratamento, ambos estão como grau médio em relação a outras técnicas. E por fim, a viabilidade, com número de fornecedores capacitados para projetar, construir e promover a manutenção, ambas também são consideradas acima da média (mais de quatro fornecedores).

Guedes et al.(2010) avaliaram dois conhecidos surfactantes para a mobilização de hidrocarbonetos em área contaminada por petróleo Tipo Cusiana, sendo eles: LESS – Lauril Eter Sulfato de Sódio e SDS – Lauril Sulfato de Sódio, combinados com peróxido de hidrogênio. O uso dos surfactantes foi considerado eficiente para a mobilização de hidrocarbonetos em alguns pontos observados, principalmente para o segundo tipo de surfactante.

Brown (2003) apresentou as vantagens do uso de diversas técnicas de remediação, inclusive com custos envolvidos. Nesse trabalho, a utilização de peróxido de hidrogênio foi considerada altamente eficaz para o tratamento dos compostos BTXE e medianamente para

PAHs. Outra vantagem indicada está relacionada aos custos envolvidos, ou seja, muito mais barato quando comparado a outros oxidantes de reconhecida eficácia. A miscibilidade também foi apontada como vantagem.

Com relação à utilização da técnica de aquecimento, projetos desenvolvidos nos EUA mostram elevada eficiência do método. Em uma área contaminada, o aquecimento foi promovido por ERH (*Electrical Resistive Heating*), sendo que a remediação foi complementada posteriormente por injeção de bioestimuladores. Conforme descrito, a área em Hunter, USA, estava contaminada por LNAPL e fase dissolvida de hidrocarbonetos derivados de petróleo (USEPA, 2005).

O sistema de aquecimento ficou operando por 04 meses e a área estimada com produto em fase livre foi de 355 m². A geologia local foi caracterizada como arenosa (fina a média) pouco argilosa e o nível de água subterrânea definido em aproximadamente 4,11 metros da superfície (USEPA, 2005).

Além do sistema de aquecimento também foram montados poços para extração dos vapores gerados. Foi constatada redução na área impactada com fase livre, o mesmo ocorrendo para pluma dissolvida de Benzeno, cujas concentrações reportadas ficaram abaixo da meta (USEPA, 2005).

Posteriormente ao tratamento térmico foram injetadas soluções contendo coleções de bactérias aeróbicas para degradar as substâncias orgânicas remanescentes (USEPA, 2005).

Davis (1997) apontou algumas propriedades de contaminantes e suas relações com diversos tipos de aquecimentos utilizados para remediação de solo e águas subterrâneas.

Em geral quanto maior o ponto de ebulição da substância menor a pressão de vapor. Ainda, as substâncias com menor ponto de ebulição também possuem menor calor de vaporização, assim, esses contaminantes são relativamente mais fáceis de serem volatilizados. Compostos com pontos de ebulição elevados possuem menor pressão de vapor em

temperatura ambiente e um alto calor de vaporização, assim, mais energia será necessária para convertê-los à fase gasosa (DAVIS, 1997)

Sabe-se que quando um composto orgânico é esquentado, a densidade é reduzida, a pressão de vapor é aumentada, a adsorção na fase sólida ou a absorção na matéria orgânica do solo é reduzida e difusão molecular nas fases gasosa e líquida é aumentada (Apud Isherwood et al., 1992). Ainda, a viscosidade de um líquido diminuirá quando a temperatura for aumentada, porém a viscosidade do ar aumenta com a elevação da temperatura (DAVIS, 1997).

Davis (1997) mostrou que o volume de um gás é diretamente proporcional à temperatura, um aumento de 100°C na temperatura irá causar um aumento de 30% no volume do gás e 30% em sua viscosidade.

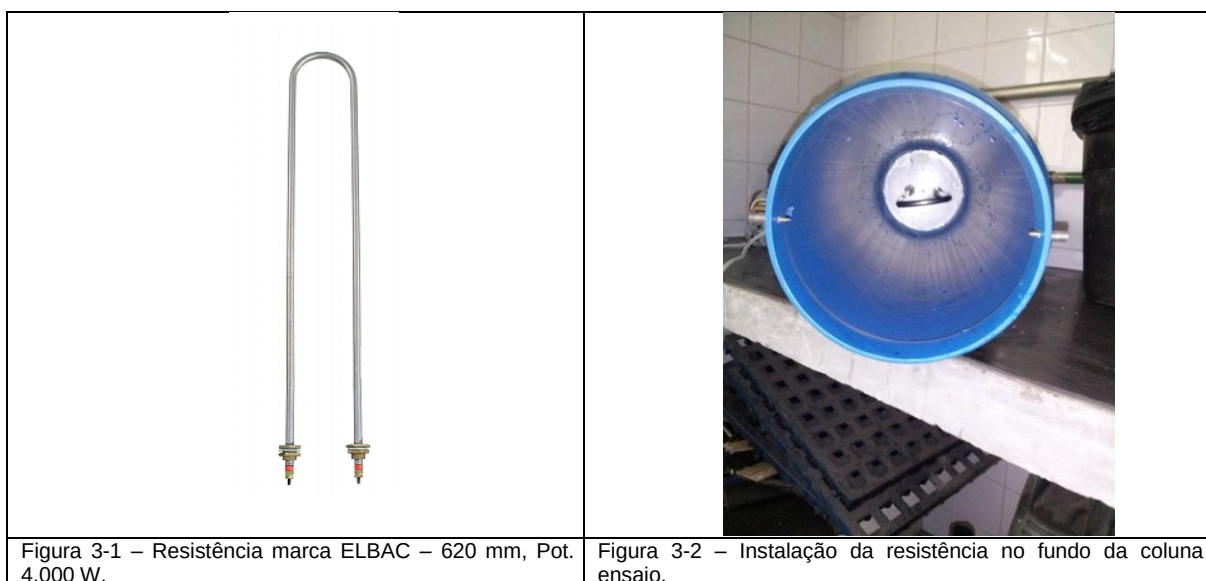
As relações entre pressão e temperatura e destes com características físico-químicas das soluções contendo solventes orgânicos foram explicadas em (Apud Fares et al., 1995).

Constata-se pelos diversos estudos sobre aquecimento que uma das vantagens significativas das técnicas de remediação baseadas em aquecimento sobre outras técnicas de remediação *In Situ* é que estes métodos não necessitam que químicos de qualquer tipo sejam injetados em subsuperfície como parte do esforço para remediar.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste ensaio foram utilizados os seguintes materiais: (1) Tubo Geomecânico: espessura parede de 0,5 cm e volume total aproximado de 22L; (2) Sensores Digitais de Temperatura (mod DS18B20); (3) Conectores e Válvulas de PVC; (4) Plataforma Arduino-UNO; (5) Ventilador Elétrico (95 W); (6) Coluna de Carvão Ativado; (7) Sedimento Costeiro Marinho - aproximadamente 25 kg; (8) Solução de Surfactante (Marca Ambievo – LOW E - ES-004 – 500 mL a 2%); (9) - Sulfato de Ferro II (20 g); (10) - Solução de Ácido Sulfúrico (200 mL a 10%); (11) Solução de Peróxido de Hidrogênio (200 mL a 10%); (12) Aquecedor elétrico tipo U – 4000W.

Após fixar o aquecedor elétrico (**Figura 3.1**) à base da coluna (**Figura 3.2**), esta foi preenchida com sedimento costeiro/marinho coletado na cidade de Santos, próximo à divisa com o município de São Vicente, a aproximadamente 100 metros do mar e em profundidade de 45 cm, sendo esta determinada em campo com a verificação visual de ausência de corpos estranhos que pudessem interferir nos resultados futuros. Uma amostra deformada de solo foi enviada ao laboratório da CETESB para análise granulométrica, utilizando o método de Tri Laser (ISO 13320/09).



O sedimento foi colocado no tubo geomecânico, tomando-se o cuidado de deixar um espaço vazio de cerca de 20 cm na parte superior (**Figura 3.3**). Concomitantemente à colocação do sedimento foi sendo introduzida água destilada até preenchimento de metade do volume da coluna, quando então foi lançada a solução com LNAPL (contendo 100mL de Gasolina Fresca – Vpower – SHELL, massa de contaminante = 74,68 g) e, finalmente, completado o restante do volume da coluna com sedimento e água, de tal forma que o LNAPL ficasse soterrado pela areia. No total foram colocados aproximadamente 7 litros de água destilada.

Figura 3-3 – Esquema de Montagem - Coluna de Ensaio

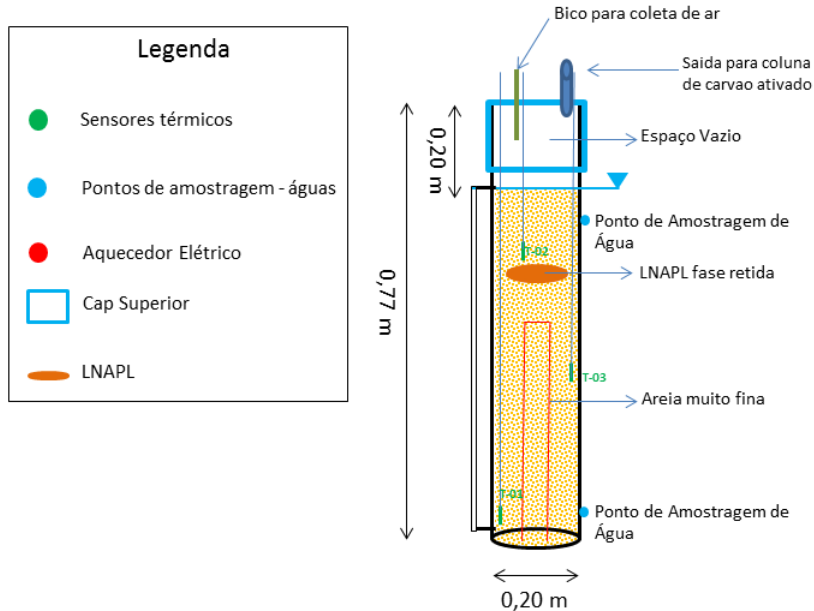


Figura 3-3 – Esquema de Montagem da Coluna de Ensaio.

Os sensores térmicos digitais (**Figura 3.4**) foram distribuídos em três níveis distintos, sendo um mais profundo (T1), outro próximo ao aquecedor (médio) (T3) e outro próximo ao topo da coluna com sedimento (T2). A função desses sensores foi verificar a distribuição de calor dentro da coluna de ensaio. Ressalta-se que os sensores e o aquecedor foram conectados a plataforma Arduino, que, através de um programa desenvolvido em Linguagem C++, possibilitou o controle da temperatura dentro do intervalo (50-70°C).



Figura 3.4 – Sensores Digitais de temperaturas DS18B20

A remoção dos vapores gerados no interior da coluna devido ao seu aquecimento foi realizada por meio de um exaustor conectado a uma coluna contendo carvão ativado para tratamento desses vapores (**Figura 3.5**).

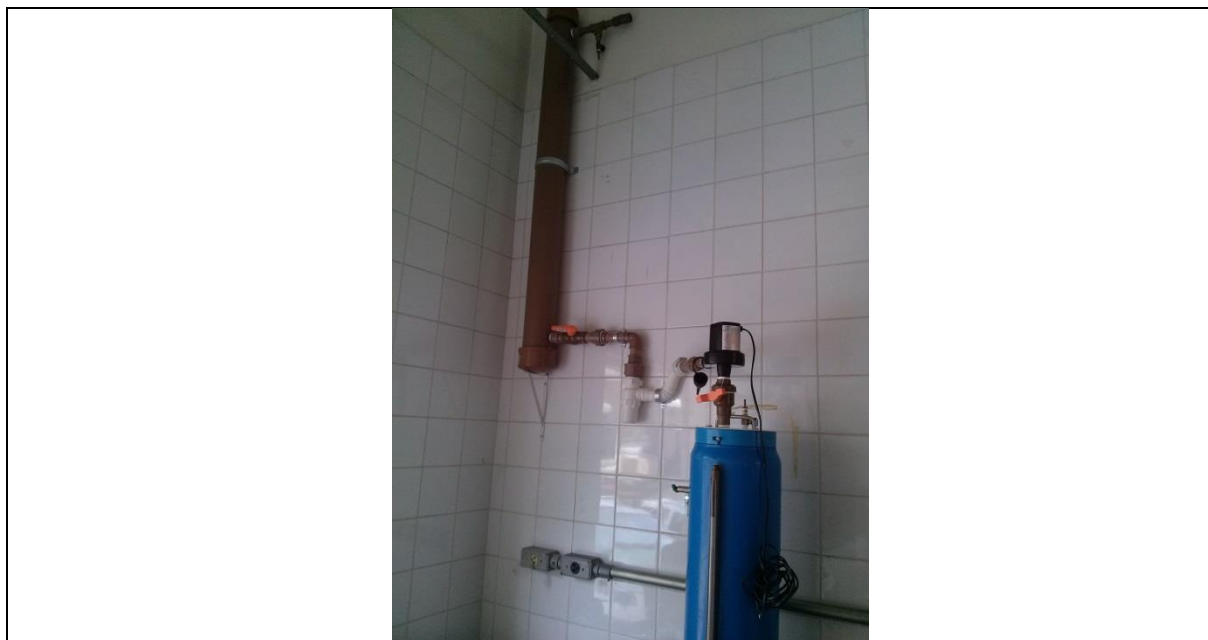


Figura 3.5 – Coluna de carvão ativado para tratamento dos vapores.

Para avaliação da eficiência das técnicas empregadas neste ensaio, utilizou-se a Decisão de Diretoria nº 263/09/P, da CETESB, para fixar as concentrações aceitáveis no solo. Esse documento é um roteiro utilizado no Estado de São Paulo para a execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis. Nela constam as concentrações máximas aceitáveis (CMA) para diversos tipos de cenários de exposição e compostos químicos de interesse, especialmente BTXE e alguns PAHs. Os cálculos para determinação desses alvos foram baseados em parâmetros gerais, e condições de exposição específicas para o Brasil. A **Tabela 3.1** mostra as metas para os principais cenários de interesse para este trabalho: Ingestão de águas subterrâneas e inalação de vapores em ambientes fechados a partir das águas subterrâneas (IVAFAS). Ressalta-se que foram utilizadas as metas (CMA) para receptor residencial, situado imediatamente sobre a pluma de contaminação.

Tabela 3.1 – Concentração Máxima Aceitável (Residencial) (DD 263/09)					
Composto		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais
Cenário de Exposição	Risco	CMA (mg/L)			
Ingestão de Águas Subterrâneas	1,0E-05	5,0E-03	NA	2,00E-01	NA
	1	5,0E-03	1,70E-01	2,00E-01	3,00E-01
Inalação de Vapores em Ambientes Fechados a partir das águas subt. (On Site)	1,0E-05	2,72E-01	NA	8,41E-01	NA
	1	2,66E+00	4,43E+02	8,76E+01	8,16E+00

NA – Não Aplicável. Risco 1,0E-05 – Risco de Efeitos Carcinogênicos. 1,0E+00 – Risco de Efeitos Não Carcinogênicos.

A definição da concentração máxima aceitável (CMA) de vapores no solo foi realizada a partir da meta estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental americana - USEPA (*Regional Screening Level* - RSL) para o ar em ambiente residencial (**Tabela 3.2**) (USEPA, 2016) corrigindo-a para o nível de risco carcinogênico adotado no Brasil (1,0E-05) e empregando o fator de atenuação (0,03), para determinar a meta de concentração no ar no contra-piso (*sub-slab*). A partir desses cálculos foram obtidas as seguintes CMAs: 120 µg/m³ para Benzeno, 367 µg/m³ para o Etilbenzeno, 173 mg/m³ para o Tolueno e 3333 µg/m³ para Xilenos Totais

Tabela 3.2 – RSL – Regional Screening Level – Resident Ambient Air Table (May/2016)		
Analito	Carcinogenic Target Risk (TR) = 1,0E-06	Noncancer Hazard Index (HI) = 1
Benzeno	3,6E-01 µg/m³	3,1E+01 µg/m³
Etilbenzeno	1,1E+00 µg/m³	1,0E+03 µg/m³
Tolueno	ND	5,2E+03 µg/m³
Xilenos	ND	1,0E+02 µg/m³

ND – Não Determinado.

Fonte: USEPA (2016)

Durante a realização do experimento, as amostras de água foram coletadas em dois pontos, situados na parte superior e inferior da coluna de ensaio, sendo analisadas as seguintes substâncias químicas de interesse: BTXE e metais (Al, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cr, Fe e Mn), utilizando método analítico EPA 8260C e APHA-AWWA-WEF. Amostras de solo foram coletadas ao final do tratamento para determinação de BTXE. A análise de metais nas águas é importante para verificar a mobilização destes por ocasião da acidificação feita na etapa de oxidação.

Em relação à amostragem de ar, foram coletadas cinco amostras em *tedlar bags* de 2 litros de capacidade, sendo encaminhados ao laboratório para determinação de BTXE segundo metodologia de análise USEPA 8260C, ressaltando que as quatro primeiras amostras foram coletadas no topo da coluna de ensaio e a última na saída da coluna de carvão ativado, após tratamento com oxidante.

O experimento foi realizado entre 11/09/15 e 24/11/15.

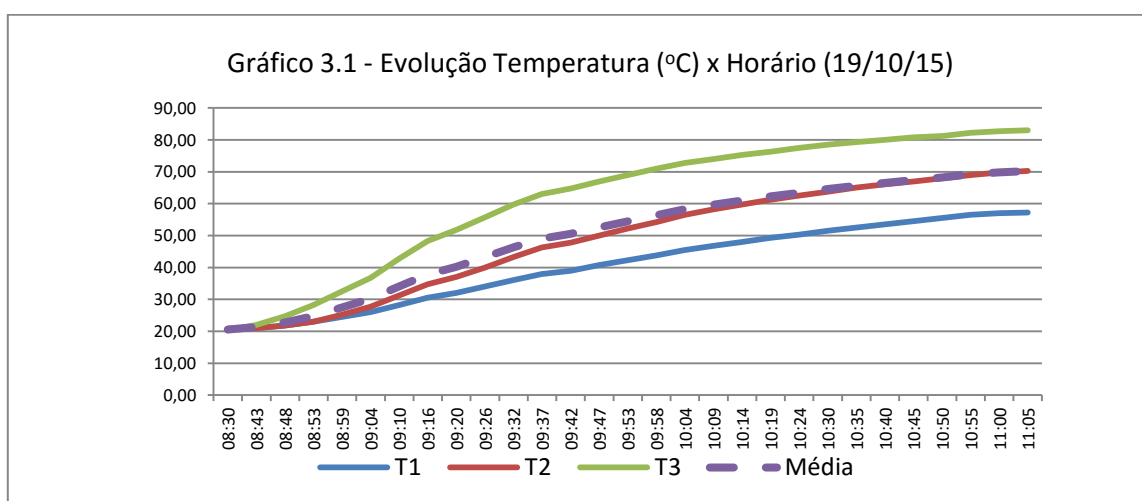
O sistema foi fechado e iniciado o aquecimento gradual e lento até ser atingido 50°C e, posteriormente, 70°C. Ao final de cada dia, o exaustor era acionado por aproximadamente 2 minutos, sendo os vapores encaminhados à coluna de carvão ativado para tratamento. As amostras de ar foram coletadas antes e durante a etapa de aquecimento. O objetivo da avaliação dos vapores foi comprovar a liberação dos compostos químicos de interesse sob condição de aquecimento e verificar a eficácia da coluna de carvão ativado.

A **Tabela 3.3** mostra as temperaturas de cada sensor e a média dos três sensores a cada 5 minutos. Constata-se que a temperatura média alvo (70°C) foi alcançada em aproximadamente 2,5 horas, depois de ligado o aquecedor (30-40% de potência).

Tabela 3.3 – Evolução das Temperaturas x Tempo				
Verificação em 19/10/2015		Temp. Ambiente 21°C ± 2°		
Horário	T1	T2	T3	Média
08:30	20,75	20,75	20,25	20,58
08:43	21,00	21,00	22,00	21,33
08:48	21,75	21,75	24,75	22,75
08:53	23,00	23,00	28,25	24,75
08:59	24,50	25,25	32,50	27,42
09:04	26,00	27,75	36,75	30,17
09:10	28,25	31,25	42,75	34,08
09:16	30,50	34,75	48,25	37,83
09:20	32,00	37,00	51,75	40,25
09:26	34,00	40,00	55,75	43,25
09:32	36,00	43,25	59,75	46,33
09:37	38,00	46,25	63,00	49,08
09:42	39,00	47,75	64,75	50,50
09:47	40,75	50,00	67,00	52,58
09:53	42,25	52,25	69,00	54,50

09:58	43,75	54,25	71,00	56,33
10:04	45,50	56,50	72,75	58,25
10:09	46,75	58,25	74,00	59,67
10:14	48,00	59,75	75,25	61,00
10:19	49,25	61,25	76,25	62,25
10:24	50,25	62,50	77,50	63,42
10:30	51,50	63,75	78,50	64,58
10:35	52,50	65,00	79,25	65,58
10:40	53,50	66,00	80,00	66,50
10:45	54,50	67,00	80,75	67,42
10:50	55,50	68,00	81,25	68,25
10:55	56,50	69,00	82,25	69,25
11:00	57,00	69,75	82,75	69,83
11:05	57,25	70,25	83,00	70,17
Media	40,67	48,73	61,41	

O **Gráfico 3.1** mostra o tempo decorrido até estabilização da temperatura. Nota-se que dentro do sistema uma diferença de aproximadamente 20°C entre T1 e T3.



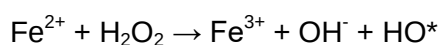
A vazão verificada de saída de água pelo registro de aço inox localizado na parte basal da coluna de ensaio foi de aproximadamente 0,1 L/min.

Finalizada a etapa de aquecimento, foi aplicada solução de 500 mL (2%) de surfactante da marca AMBIEVO (Natural Sufactant Low E) diretamente na cota aproximada onde teoricamente estava localizada a fase retida/adsorvida (a 20-25 cm de profundidade no

sedimento). A água utilizada foi coletada da própria coluna, ou seja, contaminada, evitando diluição de contaminantes.

Dezoito dias após o desligamento do aquecedor e injeção do surfactante, foi iniciado o procedimento de oxidação química utilizando solução FENTON. Esta técnica foi aplicada como polimento, após abatimento da massa de contaminantes proporcionada pelo aquecimento em etapa anterior. Para aumentar a eficácia da oxidação foi necessário ajustar o pH para próximo de 3, por meio da adição de solução (200 mL) contendo ácido sulfúrico (10%) e sulfato ferroso (20 g). Após a correção do pH, foi injetado sob pressão, próximo a cota do LNAPL uma solução (200 mL) contendo o peróxido de hidrogênio (10%). Ressalta-se que, com base na composição teórica da gasolina empregada, cuja concentração de Benzeno é de 1,0% em volume, ou seja, considerando que foram lançados 100 ml de gasolina, tem-se aproximadamente 1 mL de Benzeno ou 0,875 g.

A reação simplificada de oxidação do Benzeno pela solução utilizada é a seguinte:



Ressalta-se que sendo um sistema fechado, sem circulação de água, fez-se necessária a transferência diária de 1 litro de água retirada do bico da base e repostado na entrada superior. Com isso, considerando-se uma porosidade efetiva de 10%, obteve-se um deslocamento vertical de águas de aproximadamente 2,7 cm/evento. Esse procedimento foi realizado 20 vezes (pós aquecimento, entre 04/11 e 24/11), resultando em 54 cm de deslocamento total. O efeito desse deslocamento vertical pôde ser constatado nas análises químicas laboratoriais das amostras de água coletadas.

Concluída a última fase de remediação e, após constatação de redução das concentrações dos compostos BTXE a níveis inferiores aos valores de intervenção, foi realizada a drenagem das águas e coletada amostra de sedimento para análise de BTXE, com amostrador tipo *En Core* (**Figura 3.6**).



Figura 3.6 – Coleta de solo com amostrador *EnCore* e pontos de coleta de sedimento (superior e inferior).

Ressalta-se que os métodos utilizados pelos laboratórios para as análises químicas laboratoriais foram:

1. Análise Granulométrica. Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods – ISO 13320/2009. Análise realizada pela CETESB;
2. Águas e Solo. Método EPA 8260C – Volatile Organics by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (CG/MS);
3. Ar (vapores). EPA 8260C. Realizada por Analytical Technology.

Os laboratórios utilizados foram: ELAQ – Setor de Química Orgânica e ELAI – Setor de Química Inorgânica e Analytical Technology.

4 - RESULTADOS LABORATORIAIS

A análise granulométrica do sedimento indicou: 99,17% de Areia Fina, 0,81% de Areia Média e 0,02% de Silte, ou seja, um sedimento bastante homogêneo.

A **Tabela 4.1** mostra os resultados obtidos nas amostras de água, solo e ar coletadas para determinação de BTXE.

Tabela 4.1 – Resultados Laboratoriais.						
Amostra	Data da coleta	Unidade	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos totais
Meio Líquido						
AA-01s	01/09/15	µg/L	<2,5	<2,0	27,7	78,6
AA-02i	01/09/15	µg/L	<2,50	<2,00	<2,50	<2,50
AA-03s	16/09/15	µg/L	2730	6770	687	3590
AA-04i	16/09/15	µg/L	<2,50	<2,00	<2,50	<2,00
AA-05s	05/10/15	µg/L	7500	15000	1500	5000
AA-06i	05/10/15	µg/L	24	14	0	0
AA-07s	20/10/15	µg/L	7	30	15	72
AA-08i	20/10/15	µg/L	2500	7000	1000	5000
AA-09s	29/10/15	µg/L	19	50	20	85
AA-10i	29/10/15	µg/L	2000	5000	900	4000
AA-11s	06/11/15	µg/L	11	96	55	223
AA-12i	06/11/15	µg/L	1500	4500	500	4000
AA-13s	25/11/15	µg/L	286	1020	231	1115
AA-14i	25/11/15	µg/L	275	1110	340	1530
AA-15s	02/12/15	µg/L	4,5	36,6	13,6	115
AA-16i	02/12/15	µg/L	3,6	12	3,5	29,3
Meio Ar						
AR-01	01/10/15	µg/m³	293760,0	1162500,0	199180,0	741470
AR-02	05/10/15	µg/m³	2378,1	4166,4	522,3	687
AR-03	21/10/15	µg/m³	7929	39093	9164	66844
AR-04	30/10/15	µg/m³	2461	7671	2443	14654
AR-05	30/10/15	µg/m³	<150	<150	<150	<150
Meio Sedimento						
AS-01 topo	07/01/16	mg/kg	<0,003	<0,005	0,116	0,552
AS-01A topo	07/01/16	mg/kg	<0,003	<0,005	0,138	0,586
AS-02 base	07/01/16	mg/kg	<0,003	<0,005	<0,005	<0,005

Fontes: **Em Vermelho** – Concentrações maiores que Valores de Intervenção. S – Amostra coletada bico superior. I – amostra coletada bico inferior. **Em Azul** – Concentração maior que CMA definida. NA – Não Analisado.

Os resultados das amostras coletadas em 01/09 (antes da contaminação) mostram que não foram detectadas traços das substâncias químicas de interesse.

Para uma estimativa inicial da massa dissolvida de Benzeno antes da etapa de aquecimento, foi considerada a concentração de 2730 µg/L. Assim, para um volume de 3,5 L de água, adotando metade da coluna como limitação da contaminação, tem-se um total de aproximadamente 9,55 mg de Benzeno, ou seja, 1,09% da massa estimada de Benzeno no LNAPL (875 mg).

Os resultados laboratoriais da amostra de água coletada posteriormente ao processo de oxidação química, para análise de metais (Fe, Mn, As, Ba, Pb, Co, Cr e Al) são apresentados na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Resultados Laboratoriais da Amostra de Águas (Metais Totais) – Data Coleta – 18/12/15.									
Elemento	Al	As	Ba	Cd	Pb	Co	Cr	Fe	Mn
mg/L	<0,10	0,02	0,04	<0,0007	0,02	0,33	<0,02	340	68,1
Em Vermelho – Superior ao Valor de Intervenção (CETESB).									

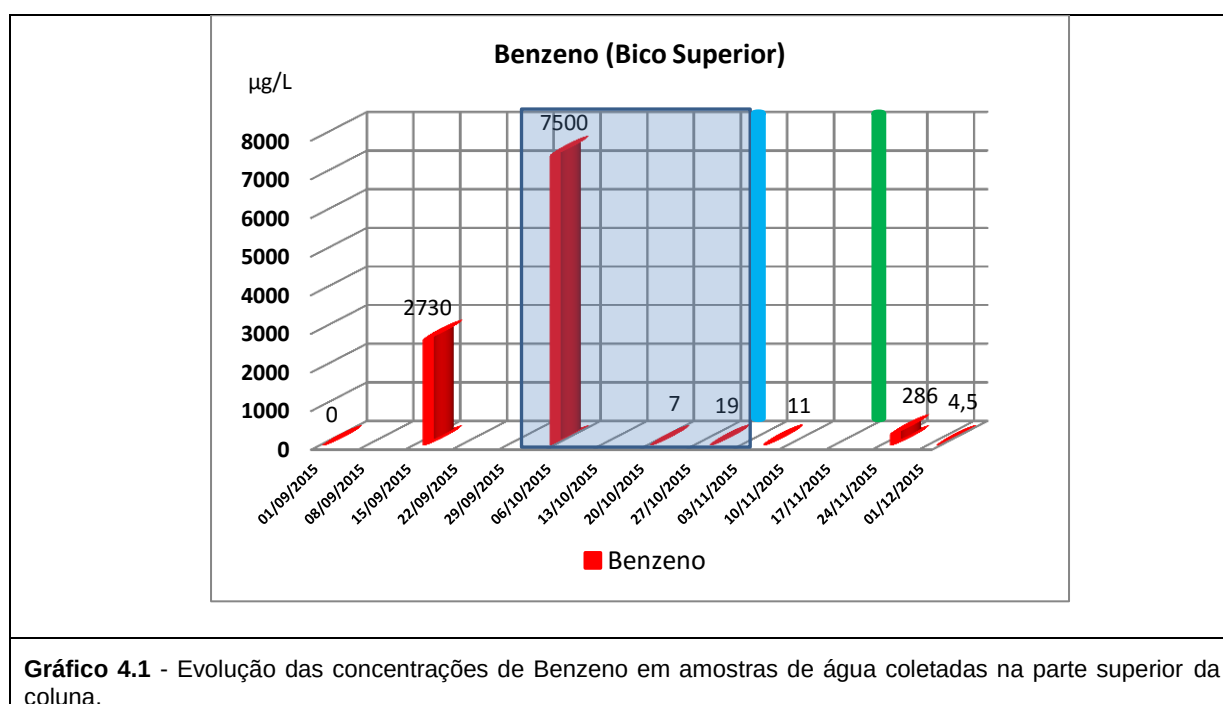
Nota-se que os elementos As, Pb e Co foram detectados em concentrações superiores aos valores de intervenção CETESB (2014). Os valores encontrados são coerentes com a mobilização promovida com acidificação do meio.

Os gráficos a seguir (4.1 e 4.2) mostram a evolução das concentrações de Benzeno verificadas durante as etapas de remediação em amostras de água coletadas nos registros superior e inferior da coluna de ensaio e também para as amostras de ar.

Verifica-se, a partir dos dados do **Gráfico 4.1**, uma elevação inicial nas concentrações do Benzeno nas amostras de água obtidas na parte superior da coluna. Tal fato pode estar associado à solubilização dos compostos, ocorrida entre 01/10/15 e 04/11/15 (Retângulo Transparente do gráfico). Na sequência foi observada uma grande redução das concentrações, provavelmente decorrente da volatilização do Benzeno (ver gráfico 4.2) e à movimentação de parte da massa remanescente para a base da coluna, como pode ser constatado pela elevação das concentrações verificadas a partir da amostragem de 20/10.

Esta mesma tendência pôde ser verificada para os demais compostos monitorados, como visualizado na **Tabela 4.1**.

Constata-se que o aumento das concentrações de benzeno ocorreu logo após o acionamento do aquecedor (AA-05s - Benzeno – 7500 ug/L), sendo observada uma acentuada diminuição (AA-07s – Benzeno - 7 ug/L). Nas amostragens posteriores as concentrações observadas se mantiveram inferiores à primeira, mas ainda mais elevadas que as CMAs definidas para o ensaio e valores de intervenção CETESB, o que também foi observado para Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos. Tal fato permite concluir que o processo térmico foi efetivo para a remoção dos compostos monitorados, mas não foi suficiente para remover toda a massa dos contaminantes presentes no meio.



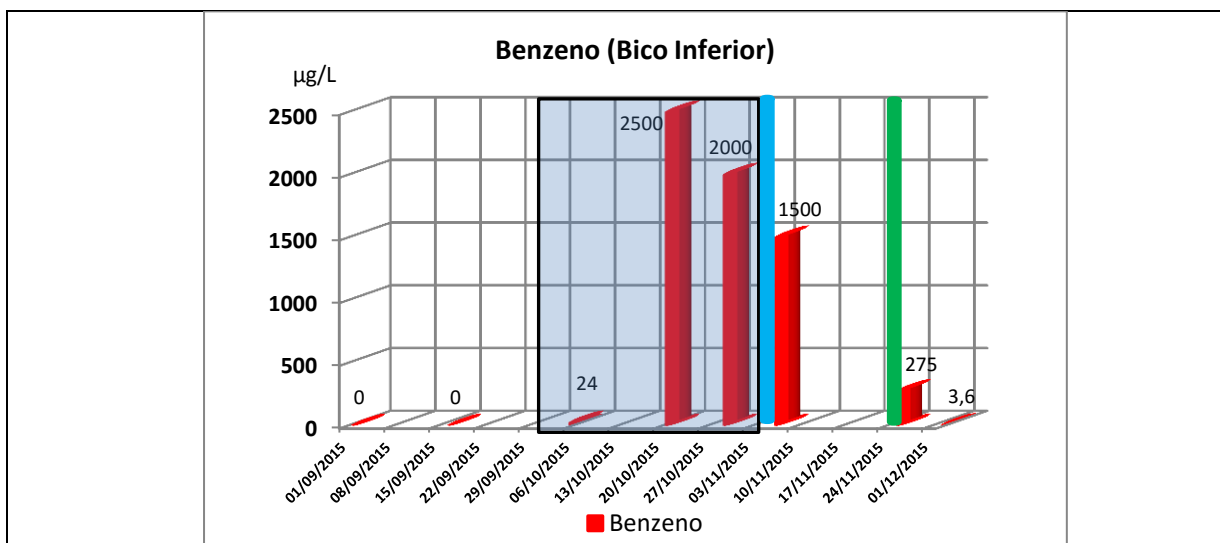


Gráfico 4.2 - Evolução das concentrações de Benzeno em amostras de água coletadas na parte inferior da coluna.

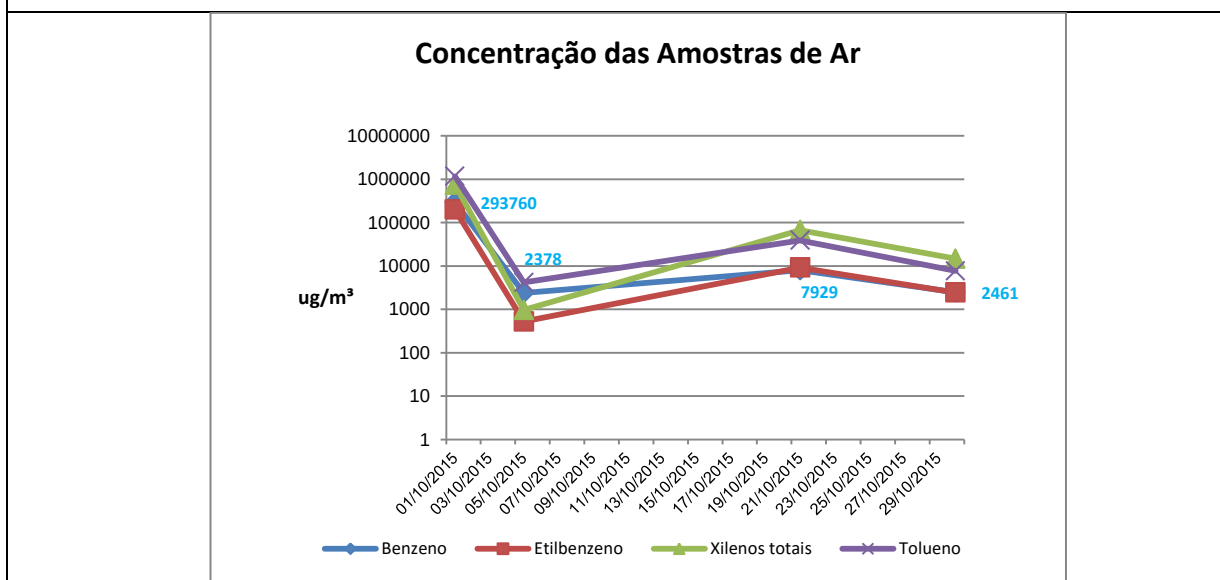


Gráfico 4.3 - Evolução das concentrações de Benzeno em amostras de ar.

Os resultados das amostras de ar (Gráfico 4.3) mostram que o Benzeno teve a concentração inicial muito elevada devido ao aquecimento promovido e quantidade expressiva de dissolvido (7.500 ug/L), o mesmo se constata para as demais substâncias. Quanto ao resultado da amostra AR-05 (Tabela 4.1) (Saída da coluna de carvão ativado) nota-se que os valores mostram o objetivo alcançado de reter os vapores emitidos (Entrada - Benzeno – 2461 ug/m³).

5 - CONCLUSÕES

A redução de massa de Benzeno do meio líquido foi promovida em grande parte pelo processo termal sendo praticamente eliminado na etapa de oxidação.

O processo de aquecimento gerou vapores cujas concentrações foram aumentadas em decorrência da volatilização das substâncias estudadas.

Devido à configuração geométrica do aquecedor elétrico "U", de 4000 W foi observada maior concentração de energia (calor) e maior rapidez no atingimento das temperaturas de 50 e 70°C em ponto mais próximo ao seu ápice. Entretanto também foi observada uma diferença significativa de temperatura entre o ponto mais próximo ao ápice do aquecedor (T3) e o mais profundo (T1).

O uso combinado de aquecimento e exaustão mostrou-se bem eficiente na redução das concentrações dos compostos BTXE, tanto na água quanto no ar. Foi verificada uma maior concentração das substâncias BTXE na parte superior (saturada) da coluna, devido ao efeito do aquecimento, proximidade da fonte retida na areia (lançamento inicial) e densidade das substâncias químicas de interesse.

O arranjo da distribuição de calor no meio envolvido mostrou-se de fundamental importância para alcançar o objetivo da remediação. O uso de termopares e/ou termômetros digitais são úteis para entender e adaptar a configuração das fontes de calor de maneira a distribuir melhor com mínimo de perda de energia.

O resultado da amostra de água para metais (pós-oxidação) indica que o uso desta técnica de remediação pode ocasionar a mobilização de íons metálicos, o que pode gerar falsos positivos de contaminação devido às alterações físico-químicas, principalmente no pH.

O uso de surfactante, apesar de ter seus efeitos conhecidos de liberação de contaminantes na forma retida e/ou adsorvida, não pôde ser avaliado, pois, não foram encontradas evidências claras de seus efeitos neste experimento.

Quanto às incertezas do projeto e das técnicas aplicadas, pode-se concluir que estão relacionadas principalmente à distribuição de calor e existência de caminhos preferenciais,

sendo o primeiro devido à configuração geométrica da fonte de calor e a segunda, pelos cabos dos sensores e parede do tubo de ensaio.

Por fim, solos/sedimentos arenosos homogêneos contaminados por hidrocarbonetos, principalmente os voláteis, podem ser remediados satisfatoriamente, utilizando-se aquecimento (70-90°C) numa etapa inicial e posteriormente oxidação química (peróxido de hidrogênio). Obviamente que o conhecimento da exata localização da fase adsorvida/retida auxilia enormemente no sucesso da remediação pretendida.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. FUNDACENTRO. Efeito da Exposição ao Benzeno para a Saúde. Série Benzeno. Fascículo 1. 2012.

BROWN, R. A. In Situ Chemical Oxidation. Performance, Practice, and Pitfalls. In: AFCEE Technology Transfer Workshop, 2003, Texas, USA.

CETESB. Decisão de Diretoria nº 263/09/P. Roteiro para Execução de Investigação Detalhada e Elaboração de Plano de Intervenção em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis.

CETESB. Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2014.

DAVIS, E. L. How Heat Can Enhance In-Situ Soil and Aquifer Remediation: Important Chemical Properties and Guidance on Choosing the Appropriate Technique. Ground Water Issue. EPA. April, 1997.

GUEDES, C.L.B., CORRER, C.J., LOBO, I., ABI-SAAB, O.. Tratamento de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio. In: Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 31, p. 87-100. Jul/dez/2010.

USEPA. Study of Case: Electrical Resistive Heating at Former Pumphouse 2. Hunter Army Airfield. Georgia, USA. June, 2005.

USEPA. *Regional Screening Levels (RSL) – Generic Tables (May 2016)*. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-may-2016>. Acessado em 30/06/16.

FRTR. Treatment Technologies Screening Matrix. USA. https://frtr.gov/matrix2/section3/table3_2.pdf. Acessado em 22/06/16.