

UTILIZAÇÃO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA COMO FERRAMENTA NA RECUPERAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

DOI: 10.19177/rgsa.v9e32020781-807

Valéria Menezes de Souza¹
Nora Katia Saavedra del Águila Hoffmann²

RESUMO

As águas subterrâneas são largamente utilizadas para diversas atividades em todo o mundo, no entanto, este recurso natural está sendo silenciosamente contaminado por atividades antrópicas, dentre elas, a comercialização de combustíveis oriundos de petróleo. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a redução da contaminação por combustíveis, utilizando a técnica de Extração Multifásica - MPE. O sistema MPE atuou por 32 meses, extraindo um total de 350,43 m³ de água subterrânea contaminada em um posto revendedor de combustíveis. Alguns poços de extração, apresentaram concentrações acima do limite estabelecido pela análise de risco, no entanto, isto se deve a constante drenagem de poluentes presentes na água subterrânea. Os resultados apresentados, demonstraram uma redução nas concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), variando entre 3,9 a 98,2% em 60% dos poços que apresentaram contaminação, os compostos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), obtiveram uma redução de 78,2 a 100% das concentrações na água subterrânea em 80% dos poços de extração e monitoramento. Contudo, houveram indícios de contaminação persistente no solo, deste modo, faz-se necessário um estudo para avaliar a viabilidade da aplicação de um segundo método de remediação na área, objetivando remover as partículas de contaminantes aderidas ao solo, para que a contaminação na água subterrânea não seja renovada quando houver um aumento no nível do lençol freático.

Palavras-chave: Contaminação. BTEX. PAH. Remediação.

¹ Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Faculdade Araguaia (2017), possui MBA em Perícia, Auditoria e Gestão Ambiental pelo Instituto de Graduação e Pós-Graduação - IPOG (2019) e atualmente cursa mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Goiás (2019). E-mail: valeria24souza@gmail.com

² Possui graduação em Biologia UNALM (1995), mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP (2002) e doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos-USP (2007). Pós-doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos-USP (2009). Atualmente é professor adjunto da Universidade Federal de Goiás. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Microbiologia Aplicada. E-mai: katiasaavedra@gmail.com

USE OF MULTI-PHASE EXTRACTION SYSTEM AS A TOOL TO RECOVER AREAS CONTAINED BY FUEL STATIONS

ABSTRACT

Groundwater is widely used for various activities around the world, however, this natural resource is being silently contaminated by human activities, including the sale of fuels from oil. The objective of this research was to evaluate the reduction of contamination by fuels, using the technique of Multiphase Extraction - MPE. The MPE system operated for 32 months, extracting a total of 350.43 m³ of contaminated groundwater at a fuel dealer. Some extraction wells showed concentrations above the limit established by the risk analysis, however, this is due to the constant drainage of pollutants present in the groundwater. The results presented, demonstrated a reduction in the concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), varying from 3.9 to 98.2% in 60% of the wells that presented contamination, the compounds of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), obtained a reduction of 78.2 to 100% of concentrations in groundwater in 80% of the extraction and monitoring wells. However, there were signs of persistent contamination in the soil, so a study is needed to assess the feasibility of applying a second remediation method in the area, aiming to remove contaminant particles adhered to the soil, so that contamination in water groundwater is not renewed when there is an increase in the water table level.

Keywords: Contamination. BTEX. PAH. Remediation.

1 INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas, são amplamente utilizadas para abastecimento público em todo o mundo. No entanto, este recurso tem sido constantemente poluído, de modo silencioso, por contaminação de origem antrópica, que ocorrem através de percolação de fossas sépticas, destinação inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais,

vazamentos em postos de combustíveis e percolação de agroquímicos utilizados na agricultura. Tais fontes poluidoras podem inserir, bactérias, vírus, substâncias orgânicas e inorgânicas nas águas subterrâneas (SILVA *et al.*, 2014).

Em decorrência da escassez e poluição dos recursos hídricos superficiais, a utilização das águas subterrâneas é uma alternativa para o abastecimento público. Sua captação e utilização, apresenta diversas vantagens, dentre elas pode-se citar a sua qualidade que, ao passar pelo processo de percolação é purificada naturalmente. Deste modo, o custo com o tratamento da água é reduzido significativamente, necessitando, eventualmente, de apenas desinfecção, fluoretação e correção do pH (LIBÂNIO, 2016).

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo - ANP (2018), no ano de 2013 haviam 38.893 postos revendedores de combustíveis no Brasil. Em 2018 este número subiu para 41.934.

O aumento na quantidade de empreendimentos revendedores de combustíveis, causa séria preocupação quanto a vazamento de produtos, em decorrência da possibilidade de estes causarem contaminação nas matrizes de solo e água subterrânea pelos compostos de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) (CARDOSO, 2018).

Os PAH são compostos por um grupo de poluentes orgânicos, que detém propriedades tóxicas, genotóxicas, mutagênicas e/ou carcinogênicas, além de serem recalcitrantes e estarem onipresentes nas matrizes ambientais (GHOSAL, 2016).

Segundo Dalmagro (2011), os compostos constituintes dos PAH são mais facilmente encontrados em locais cuja contaminação seja por óleo diesel. Destaca-se que, os PAH são pouco solúveis, voláteis e menos móveis que os BTEX.

No entanto, os compostos da gasolina e do óleo diesel que mais causam preocupação são os BTEX, em detrimento dos danos severos causados ao sistema nervoso central, e por serem compostos altamente tóxicos, aos seres humanos, mesmo em baixas concentrações (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998).

De acordo com a Companhia Ambiental de São Paulo – CETESB (2017), a existência de uma área contaminada pode gerar inúmeros problemas, como danos à saúde

humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo, prejuízos ao patrimônio público e privado, desvalorização das propriedades, além de impactos ao meio ambiente.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, através da resolução 420 (2009) apresenta valores de intervenções para os contaminantes do grupo BTEX e PAH. Uma vez ultrapassados os limites estabelecidos pela supracitada norma, são necessárias medidas, muitas vezes de intervenção, objetivando a adequação das concentrações encontradas, até que as mesmas sejam reduzidas a valores considerados aceitáveis.

A Decisão da Diretoria N° 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009, emitido pela CETESB, apresenta metodologias eficientes para a realização da investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção. Além desta norma, existem outras que quando aplicadas corretamente, apresentam resultados eficientes para identificar o grau de contaminação, delimitar plumas e iniciar medidas para a remediação.

Existem diversas técnicas de tratamentos voltados para áreas contaminadas, dentre as quais, pode-se citar o Sistema Extração Multifásica (*multi-phase extraction*), também chamado de sistema MPE. Segundo [Lacerda et al. \(2012\)](#), o sistema MPE possui a capacidade de remoção simultânea de contaminantes nas formas de fase livre, vapor e dissolvida. Ademais, pode ser aplicado tanto na zona vadosa quanto na zona saturada do solo. Além das aplicações citadas, o sistema de extração multifásica contempla a capacidade de favorecer a degradação aeróbia, realizada pelos microorganismos indígenas em decorrência da aeração proporcionada nas áreas adjacentes aos poços de extração, favorecendo assim, a atenuação natural (BALDWIN *et al.*, 2009).

A extração multifásica ocorre através da instalação de poços de extração (PE), distribuídos de acordo com os pontos de maior ocorrência de contaminação na área. Sendo assim, é criada uma zona de influência onde está localizada a pluma de contaminação. Por intermédio dos poços de extração instalados na área de interesse, é criado um gradiente de pressão que obriga os poluentes a se dirigirem aos pontos

onde estão instalados os PE, sendo possível efetuar a remoção dos mesmos (NOBRE *et al.*, 2003).

A aplicação da supracitada técnica, pode ser vislumbrar no trabalho desenvolvido por Gabr *et al.* (2013), que utilizaram a Extração Multifásica para a remoção de fase livre em uma antiga base da força aérea dos Estados Unidos, contaminada por combustível de jato. O teste consistiu na instalação de poços verticais pré-fabricados. De acordo com os autores supracitados, a operação do sistema durou em média 185 horas, onde, ao final do experimento foram contabilizados 133 L de fase livre removidos.

Cardoso (2018), apresentou uma associação do sistema de extração multifásica com o sistema de bombeamento e tratamento, onde juntos, capturaram 586,80 litros de produto na área de um posto de combustíveis em 2245 dias de operação.

Lima *et al.* (2017), apresentaram a extração multifásica como um dos três instrumentos de remediação mais aplicados na cidade de Cuiabá, para a recuperação das áreas contaminadas por combustíveis em postos.

Portanto, o objetivo do presente artigo foi avaliar a redução da contaminação na área de um posto revendedor de combustíveis na cidade de Goiânia, utilizando para isto, o Sistema de Extração Multifásica em PE.



2 METODOLOGIA

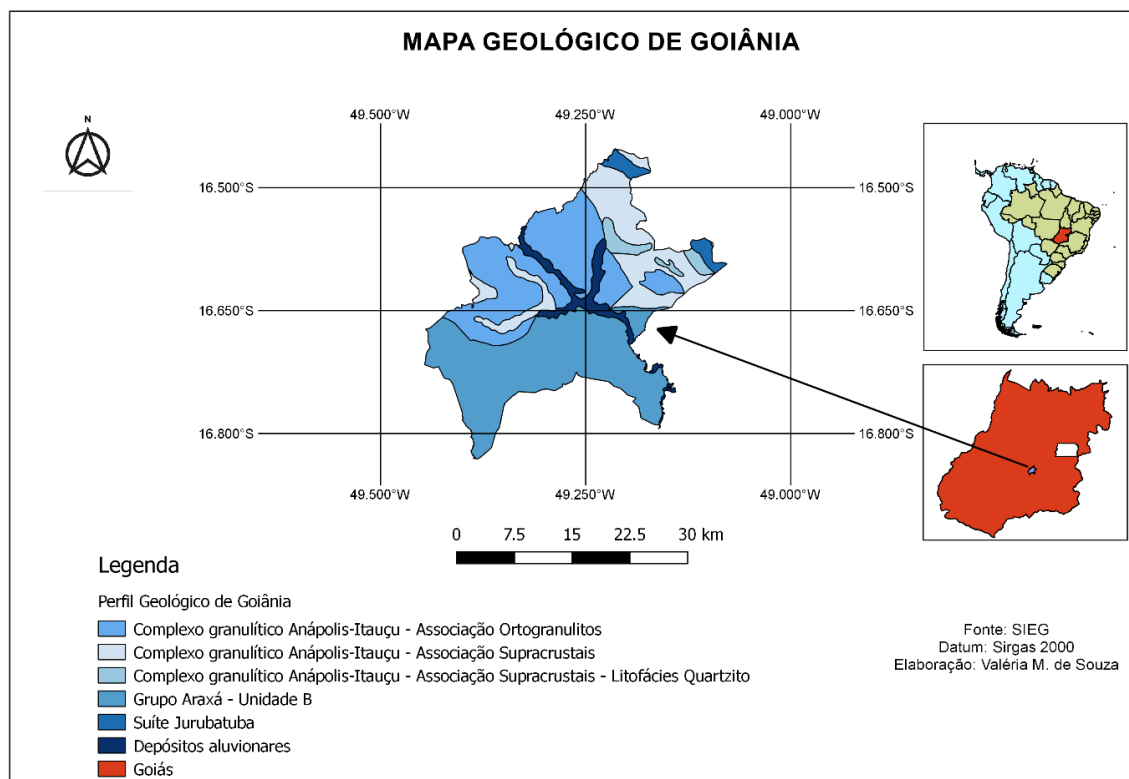
A metodologia adotada consiste em pesquisa bibliográfica sistematizada, onde utilizou-se como descritores: contaminação, hidrocarbonetos, BTEX e PAH na plataforma Scopus e no Google Acadêmico, além de visitas técnicas na área do empreendimento e amostragem de água subterrânea.

2.1 Área de Estudo

O posto de revendedor de combustíveis avaliado, encontra-se localizado na cidade de Goiânia, capital do Estado de Goiás. O empreendimento citado, está situado sob a geologia classificada como Grupo Araxá - Unidade B. Associadas ao Grupo Araxá, existem os Latossolos Vermelhos, que possuem característica variando de argilosa a

muito argilosa (GOIÁS, 2006). Maiores detalhes sobre a geologia de Goiânia podem ser observados na Figura 1.

Figura 1 – Mapa geológico de Goiânia / GO.



Fonte: Adaptado de SIEG (2019).

Durante as visitas em campo, foram observados o estado físico dos equipamentos e suas condições de funcionamento. Registrou-se, também, se haviam manchas no solo que pudessem caracterizar contaminação, além de contemplar procedimentos de amostragem de água subterrânea.

A área de abastecimento possui, cobertura metálica e pavimentação em concreto. Na respectiva área, são comercializados os seguintes combustíveis: etanol, gasolina comum, diesel comum, gasolina aditivada e diesel S-10.

O sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) é composto por quatro tanques de parede dupla, os quais contemplam câmaras de acesso à boca de visita (*sump*) e câmaras de contenção da descarga (*spill container*), que são equipamentos que tem como função, evitar contaminações, sendo sua instalação

obrigatória, segundo a ABNT NBR 16764 (2019). A capacidade total de armazenamento do SASC é de 120.000 L de combustíveis.

São conhecidos como tanques de parede dupla ou jaquetados, aqueles que possuem a primeira parede de aço carbono e a segunda de material não metálico, além disso, os tanques devem ser providos de espaço intersticial (ABNT, 2005).

Através das sondagens realizadas, observou-se que o tipo predominante de solo é o silte argiloso avermelhado, e que o nível do lençol freático se encontra a uma profundidade média de 6,57 m.

2.2 Investigação de Passivo Ambiental

A investigação de passivo ambiental, ocorrido em 2015, foi balizada pela metodologia descrita na norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT 15515-2 (2011).

Para tanto, em 2015, foram realizadas sondagens e amostragens de água subterrâneas. No decorrer do estudo, identificou-se a existência de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo na área avaliada, desta forma, objetivando acompanhar a situação da contaminação na área, procedeu-se com a instalação de sete poços de monitoramento (PM-1 ao PM-7).

Devido as altas concentrações de BTEX e PAH, detectados na área neste período, optou-se por instalar o sistema de remediação.

2.3 Sistema de Extração Multifásica (MPE)

Após as altas concentrações identificadas na investigação de passivo ambiental realizada em 2015, ficou constatada a necessidade da implantação de um sistema de remediação, deste modo, o sistema de extração multifásica entrou em operação em outubro de 2016.

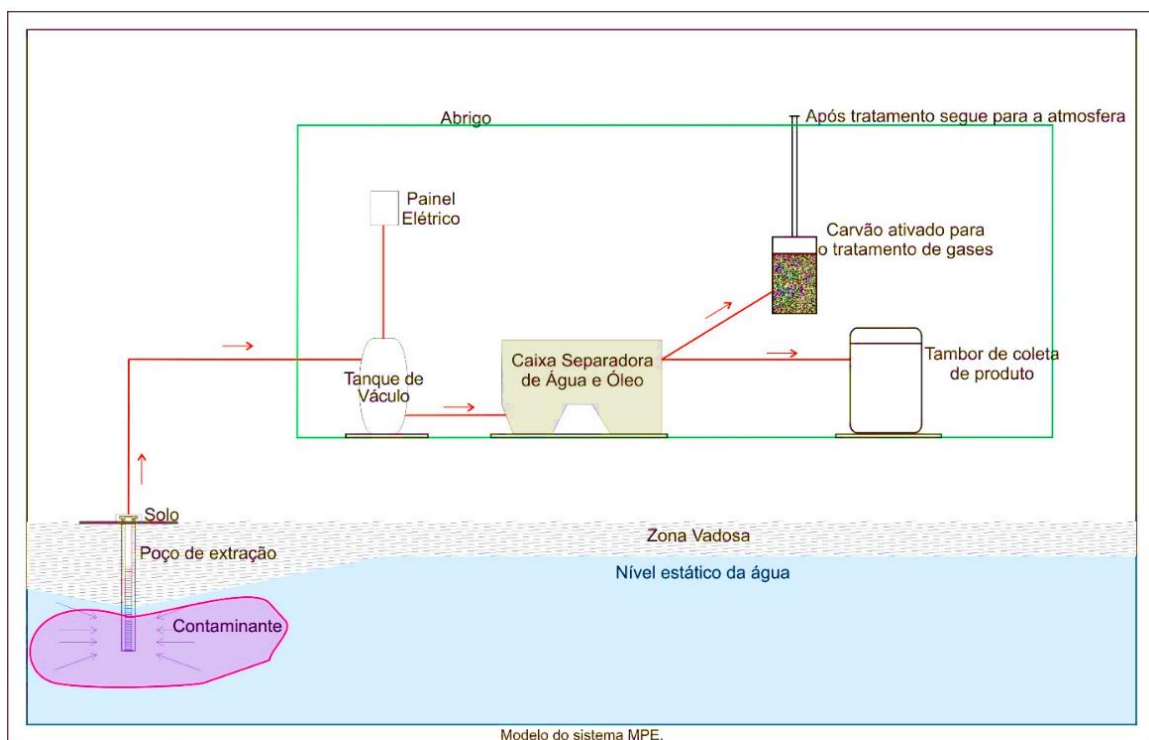
No ano supracitado, foram implantados sete poços de monitoramento (PM-1 ao PM-7), no entanto, foi necessário transformá-los em poços de extração (PE), que posteriormente seriam identificados como PE-1, PE-3, PE-4, PE-5, PE-6 e PE-7. Essa adequação foi necessária para compor o sistema MPE implantado. O PM-2 não

foi convertido em poço de extração em decorrência do seu nível do lençol freático ser raramente detectado neste ponto.

Contudo, em 2017, com a execução da investigação de passivo ambiental detalhada, foi implantado mais um poço de extração. Portanto, atualmente, o sistema conta com sete PEs.

O sistema MPE do empreendimento é um sistema fixo, inserido em um abrigo, onde encontram-se instalados os equipamentos: painel de controle, tanque de vácuo, caixa separadora de água e óleo, filtro de carvão ativado e tambor de armazenamento de produto recuperado. A Figura 2 apresenta o croqui esquemático do sistema de extração multifásica (MPE).

Figura 2 – Representação do sistema MPE



Fonte: Dados do projeto (2019).

Para o bombeamento da água subterrânea contaminada, é utilizado uma Bomba de Anel Líquido para geração de vácuo, a qual possui motor elétrico de 1,5 cv, blindado e a prova de explosão, e uma bomba de recalque, modelo KSB HIDROPLOC P 500.

Posteriormente, a água contaminada é direcionada a um sistema separador de água e óleo, onde o óleo é armazenado para posterior destinação, em um tambor com capacidade volumétrica de 60 litros.

A água livre de óleo, passa por um sistema de carvão ativado e segue para a rede pública de esgotamento.

O nível da água do lençol freático, é verificado semanalmente, assim como o volume bombeado pelo sistema.

2.4 Investigação de Passivo Ambiental Detalhada

A Investigação Detalhada, é a “Etapa da avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea em que são caracterizados, qualitativa e quantitativamente, a fonte de contaminação, o meio físico e a contaminação” (ABNT NBR 15515-1, 2007, p. 6). No ano de 2017, para a delimitação da pluma de fase dissolvida detectada, foi realizado uma investigação detalhada na área, seguindo a metodologia apresentada na ABNT NBR 15515-3 (2015).

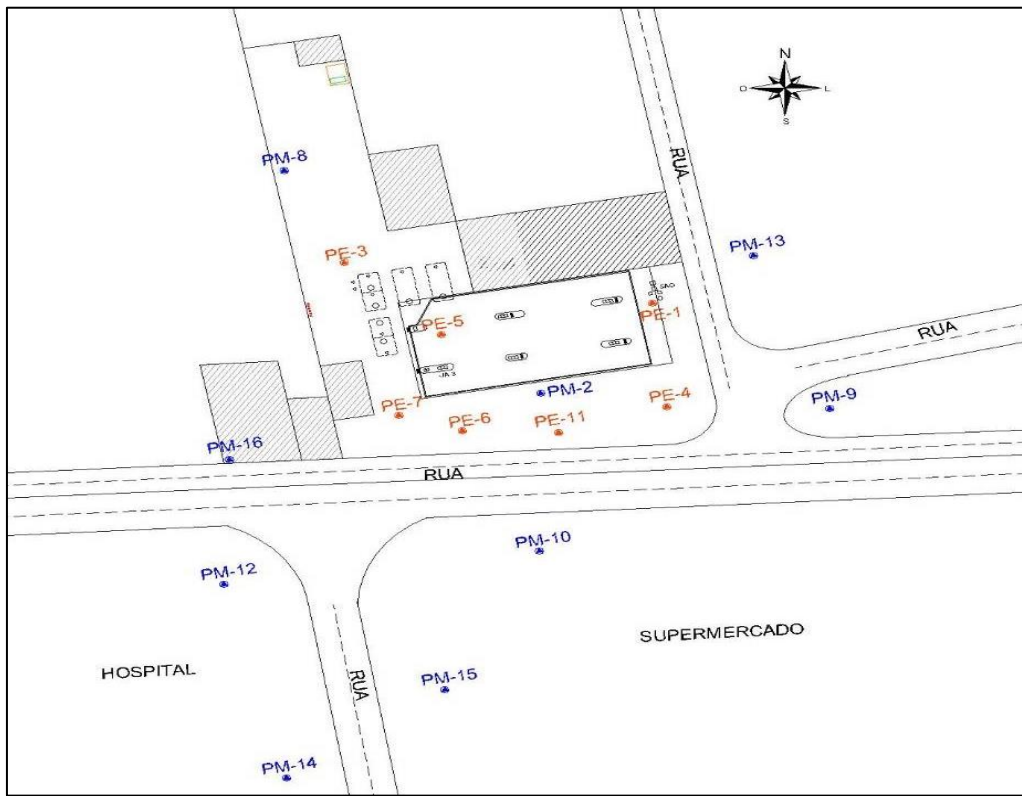
Para avaliar o índice de contaminação, oriundo de hidrocarbonetos na área do empreendimento, foram instalados mais oito poços de monitoramento, até que a pluma de contaminantes existente no local fosse totalmente delimitada, quer dizer, até detectar pontos que não apresentassem indícios da presença dos compostos químicos de interesse (BTEX e PAH).

Atualmente, o posto revendedor de combustíveis, conta com nove poços de monitoramento (PM) e sete poços de extração (PE). A Figura 3 apresenta maiores detalhes sobre os PE e PM instalados.

Para a delimitação da pluma de fase dissolvida no plano horizontal, foi utilizado o roteiro apresentado pela Decisão da Diretoria N° 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009 emitido pela CETESB. Após a completa delimitação da pluma, as concentrações de BTEX e PAH foram monitoradas, através da realização periódica de amostragens de água subterrânea.

Para acompanhar a evolução do cenário de contaminação antes e depois da implantação do Sistema de Extração Multifásica, a cada seis meses, foram realizadas amostragens de água subterrânea, ou seja, desde o ano de 2015 até o ano de 2019.

Figura 3 - Localização dos poços de monitoramento e extração.



Fonte: Dados do próprio autor (2019).

2.5 Metodologia de Coleta e Análise de Água Subterrânea

Um dia antes da coleta de amostras de água subterrânea, foram realizados os procedimentos de purga dos poços (PM e PE). Ou seja, os mesmos eram completamente esvaziados e no dia seguinte, após a sua recarga, foi realizado a coleta da água subterrânea. Tal procedimento foi executado em todos os poços, seguindo as orientações da ABNT NBR 15847 (2010).

As amostras de água subterrâneas para análise de BTEX foram acondicionadas em *vial* de 40 ml, já as amostras para análise de PAH eram coletadas em frascos marrons, com tampa de rosca, com capacidade volumétrica de 1000 ml, conforme a metodologia adotada por Qiao *et al.* (2020).

As amostras coletadas, eram mantidas em sistema adiabático (caixa de isopor), em temperatura não superior a 4°C e após a coleta foram, imediatamente, encaminhadas

para o laboratório de análises ambientais, o qual possuía a certificação ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2005).

As metodologias de quantificação das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos e dos componentes dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão descritas no Quadro 1. A localização dos poços de monitoramento e extração, pode ser vislumbrada na Figura 2.

Quadro 1 - Metodologia de análise para BTEX e PAH.

Composto	Matriz Ambiental	Metodologia de Análise
BTEX	Água Subterrânea	USEPA 8260 C rev.03:2006
PAH		USEPA 8270 D rev.04:2007 / USEPA 3510 C rev.03:1996

Fonte: Laboratório de análises ambientais contratado (2019).

2.6 Avaliação de Risco à Saúde Humana

Para a avaliação de risco a saúde humana, utilizou-se o RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Version 2.52. Este programa é utilizado para identificar os cenários possíveis que representam risco a saúde humana, além disso, estabelece concentrações máximas que os contaminantes podem alcançar, sem causar danos à saúde humana.



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultados Obtidos Através da Investigação de Passivo ambiental

No ano de 2015, foi realizado uma investigação de passivo ambiental na área do posto. Neste período, observou-se que a contaminação estava localizada a jusante dos tanques de armazenamento de combustíveis e da pista de abastecimento.

Outros estudos, para determinar contaminação de solo e água subterrânea, partindo da investigação de passivo ambiental, podem ser observados na literatura disponível (VERHNJAK, 2015; CORREA, 2017; GALVÃO, 2018).

Durante a investigação de passivo ambiental, não foi identificado a presença de fase livre nos PM's, todavia, a somatória das concentrações de PAH na água subterrânea variou de 28,76 a 387,6 µg/L e de BTEX estiveram na faixa de 3.034 a 15.993 µg/L.

Nadium *et al.* (2000), sustentam que, os componentes de petróleo são moderadamente solúveis em meios aquosos, e a solubilidade é reduzida a medida em que as moléculas são maiores. As moléculas de PAH são maiores em relação as dos componentes dos BTEX. Desta forma, pode-se inferir que as concentrações de BTEX serão maiores em meio aquoso, dado sua capacidade maior de solubilização.

A legislação brasileira, por intermédio do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA N° 420 (2009), apresenta um limite aceitável para as concentrações de várias substâncias químicas, dentre elas, os compostos de BTEX e PAH. Para este período, os compostos que ultrapassaram os limites preconizados pela legislação supracitada estão descritos no Quadro 2.

Quadro 2 - Poços de monitoramento contaminados.

Composto	PM's que apresentaram concentrações acima do limite estabelecido pelo CONAMA 420/2009
Benzeno	PM-1, PM-3, PM-4, PM-5, PM-6 e PM-7
Tolueno	PM-1, PM-4 e PM-6
Etilzeno	PM-1, PM-3, PM-4, PM-5 e PM-6
Xilenos	PM-1, PM-3, PM-4, PM-5, PM-6 e PM-7
Naftalenos	PM-1, PM-3, PM-4, PM-5, PM-6 e PM-7
Fluoranteno	PM-6
Fenantreno	PM-6
Antraceno	PM-6
Benzo (a) antraceno	PM-6
Criseno	PM-6

Fonte: Elaboração própria (2019).

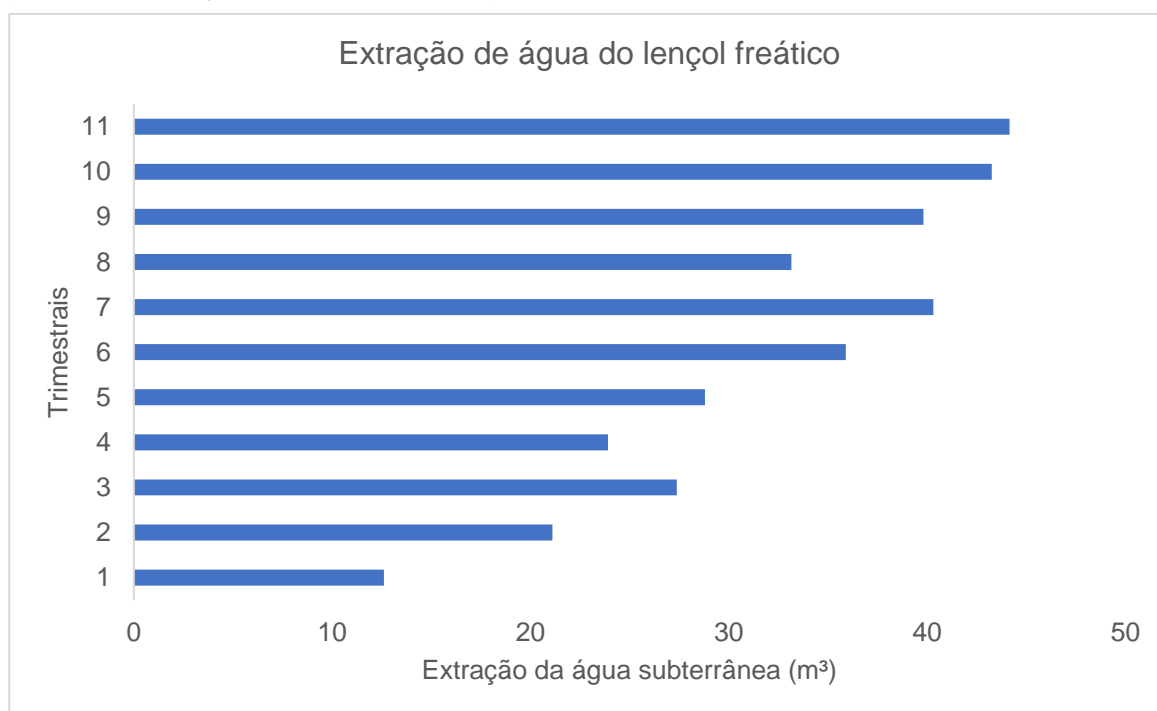
Segundo a classificação da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2018), o benzeno é um elemento classificado como cancerígeno, já os compostos Naftaleno, benzo (a) antraceno e criseno são agentes provavelmente carcinogênicos. O composto etilbenzeno é um composto possivelmente carcinogênico e os compostos tolueno, xilenos, fluoranteno e antraceno não são classificados.

Correa (2017), apresentou um estudo de caso em que, na área de um posto revendedor de combustíveis, o qual apresentou contaminação, existiam oito poços de bombeamento, que constituíam o sistema de extração multifásica (MPE).

3.2 Operação do Sistema de Extração Multifásica

Após a implantação do sistema de remediação foram acompanhadas, a cada três meses, os volumes de água extraídos do lençol freático, totalizando onze dados trimestrais. A Figura 4, apresenta as variações do volume extraído de água subterrânea entre o período compreendido de outubro de 2016 a julho de 2019.

Figura 4 – Variação do volume de água subterrânea capturada pelo sistema MPE.



Fonte: Elaboração própria (2019).

Em 32 meses de operação o sistema MPE extraiu 350,43 m³ de água subterrânea.

Em comparação ao

, o sistema MPE atuou por um ano, e posteriormente, foi implementado a oxidação química in situ – ISCO para a remoção da contaminação remanescente. trabalho de Freire *et al.* (2014), que utilizaram a técnica de bombeamento e tratamento, pode-se

observar que foram removidos 590,28 m³ de água e produto em fase livre do aquífero estudado em vinte e 27 meses de operação.

A eficiência da extração de líquidos no lençol freático depende de vários fatores, tais como, a compactação do solo, nível do lençol freático e condutividade hidráulica (GABR *et al.* 2013).

Correa (2017), também avaliou áreas destinadas a revenda de combustíveis, as quais estavam contaminadas.

3.3 Resultados obtidos através Investigação Detalhada de Passivo Ambiental

Em julho do ano de 2017, o empreendimento passou por amostragens de água subterrânea, onde, foram constatadas concentrações ainda maiores das substâncias químicas já investigadas. Em virtude das altas concentrações detectadas, foi realizada uma investigação detalhada objetivando a delimitação da pluma de contaminantes. Para isto, foram implantados pontos de monitoramento na área, sendo estes nomeados como PM-8, PM-9, PM-10, PM-12, PM-13, PM-14, PM-15 e PM-16, e instalou-se também o PE-11.

Também, observou-se a necessidade de realizar uma avaliação de risco à saúde humana, para identificar o risco que as pessoas residentes ou que trabalhavam nas imediações poderiam sofrer. A análise de risco executada, gerou as Concentrações Máximas Admissíveis dos compostos constituintes dos BTEX e PAH, conforme apresentado na Quadro 3.



Quadro 3 - Concentrações Máximas Admissíveis (CMA) Calculadas

Substância	CMA I ¹	CMA II ²	CMA III ³
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAH (µg/L)			
Naftaleno	>31000	>31000	>31000
Acenaftileno	>3900	NC	NC
Acenafteno	>4200	NC	NC
Fluoreno	>2000	NC	NC
Fenantreno	>990	NC	NC
Antraceno	>43	NC	NC
Fluoranteno	>260	NC	NC
Pireno	>140	NC	NC
Benzo (a) antraceno	>10	NC	NC
Criseno	>2,0	>2,0	>2,0
Benzo (b) fluoranteno	>1,5	>1,5	>1,5
Continua			

¹ - CMA I - Ingestão de Água Subterrânea *off-site* (200 m); ² - CMA II - Inalação de Vapores em Ambientes Fechados *on-site* a partir da Água Subterrânea; ³ - CMA III - Inalação de Vapores em Ambientes Abertos *on-site* a partir da Água Subterrânea.

Fonte: Elaboração própria (2019).



Tabela 3 - Concentrações Máximas Admissíveis (CMA) Calculadas (Continuação)

Substância	CMA I ¹	CMA II ²	CMA III ³
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAH (µg/L)			
Dibenzo (a,h) antraceno	>0,50	>0,50	>0,50
Benzo (k) fluoranteno	>0,55	>0,55	>0,55
Benzo (a) pireno	>1,6	>1,6	>1,6
Indeno (1,2,3-cd) pireno	>3,8	>3,8	>3,8
Benzo (g,h,i) perileno	>0,26	NC	NC
Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos - BTEX (µg/L)			
Benzeno	1700	12000	110000
Tolueno	260000	>530000	>530000
Etilbenzeno	>170000	>170000	>170000
Xilenos	>200000	91000	>200000

¹ - CMA I - Ingestão de Água Subterrânea *off-site* (200 m); ² - CMA II - Inalação de Vapores em Ambientes Fechados *on-site* a partir da Água Subterrânea; ³ - CMA III - Inalação de Vapores em Ambientes Abertos *on-site* a partir da Água Subterrânea.

Fonte: Elaboração própria (2019).

As concentrações dos compostos BTEX e PAH, diferem de acordo com seu grau de toxicidade e periculosidade à saúde humana. Entre os compostos dos PAH, o maior valor calculado para as CMA foi para o composto naftaleno (>31000) e o menor valor foi para Benzo (g,h,i) perileno (>0,26). Para os componentes dos BTEX, as menores concentrações das CMA calculadas são para o benzeno (1700, 12000 e 110000) e as maiores concentrações são para Tolueno (260000, >530000 e >530000).

Em seu trabalho Ugochukwu e Ochonogor (2018), também realizaram a avaliação de de risco para o consumo de água subterrânea contaminada por PAH, a qual era utilizada para diversas atividades por famílias em Ring Road, Nigéria. Em suas análises, os autores concluíram que a exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pode provocar efeitos cancerígenos, em decorrência da população avaliada estar expostas a compostos como o benzo(a)pireno, poluente comprovadamente cancerígeno.

Miño *et al.* (2008), afirmam que, homens expostos a hidrocarbonetos apresentam um risco aumentado de contrair câncer de estômago, reto, pele e rim. Nas mulheres, há um aumento no potencial de desenvolver gânglios linfáticos e câncer cervical, enquanto em crianças há uma possibilidade aumentada para desenvolver algum tipo de câncer hematopoiético.

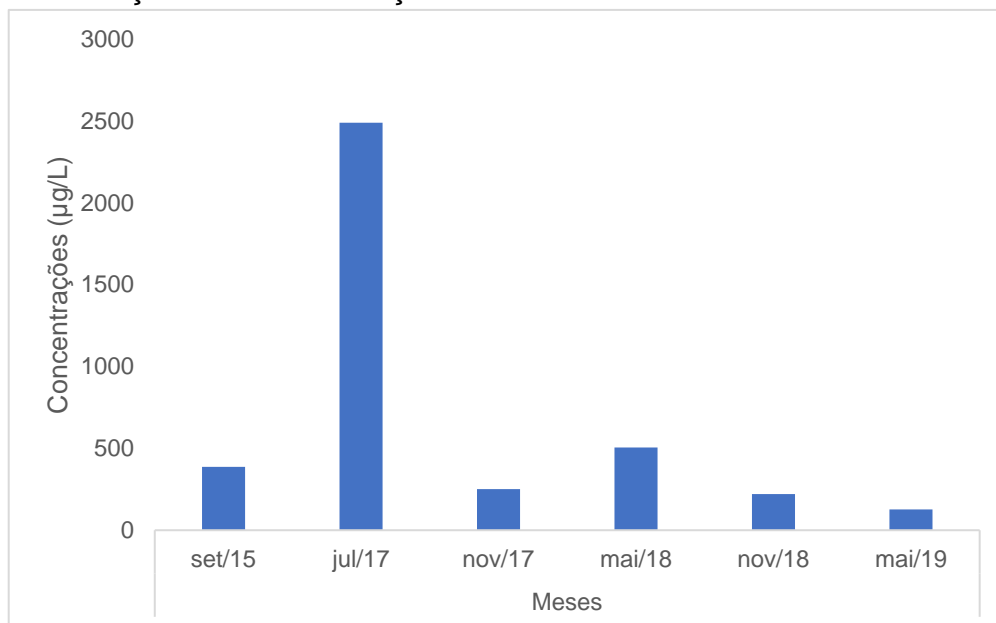
López, Schuhmacher e Domingo (2008), executaram uma análise de risco à saúde humana em uma comunidade na Espanha, a qual utilizava a água de um poço contaminada por vazamento de combustível em uma indústria. A água do poço apresentava traços de BTEX. Benzeno, tolueno e xilenos apresentaram o maior risco à saúde humana relacionada a ingestão oral (89%, 95% e 87%, respectivamente), seguidos pela inalação (11%, 5% e 14%, respectivamente) e absorção dérmica (0,0%, 0,1% e 0,1%, respectivamente). O composto etilbenzeno, apresentou o maior risco à saúde da população atrelada a inalação (88%), seguida de ingestão (12%) e exposição cutânea (0,6%).



3.4 Concentrações de BTEX e PAH em água subterrânea observado entre os anos de 2015 a 2019.

A Figura 4 apresenta as variações da somatória das concentrações dos compostos de PAH, entre os anos de 2015 a 2019.

Figura 4 – Variação das concentrações de PAH.



Fonte: Elaboração própria (2019).

Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental

De acordo com a Figura 4, nota-se que mesmo após a instalação do sistema MPE, houve um pico de concentração de PAH em julho de 2017, período em que, é apresentado um valor máximo de 2490,3 µg/L, isto pode ter ocorrido devidos a novos aportes de contaminantes na área neste período.

No entanto, as concentrações apresentadas na Figura 4 são a somatória das substâncias químicas que compõem os PAH, contudo, os compostos, de modo individual, não ultrapassaram os valores calculados das CMA em nenhum dos poços analisados.

Correa (2017), ao acompanhar uma área contaminada, observou que a cada monitoramento, as concentrações de poluentes não eram reduzidas, através da atenuação natural, sendo assim, optou-se em aplicar um processo de remediação na área, empregando a técnica de oxidação química *in situ* – ISCO.

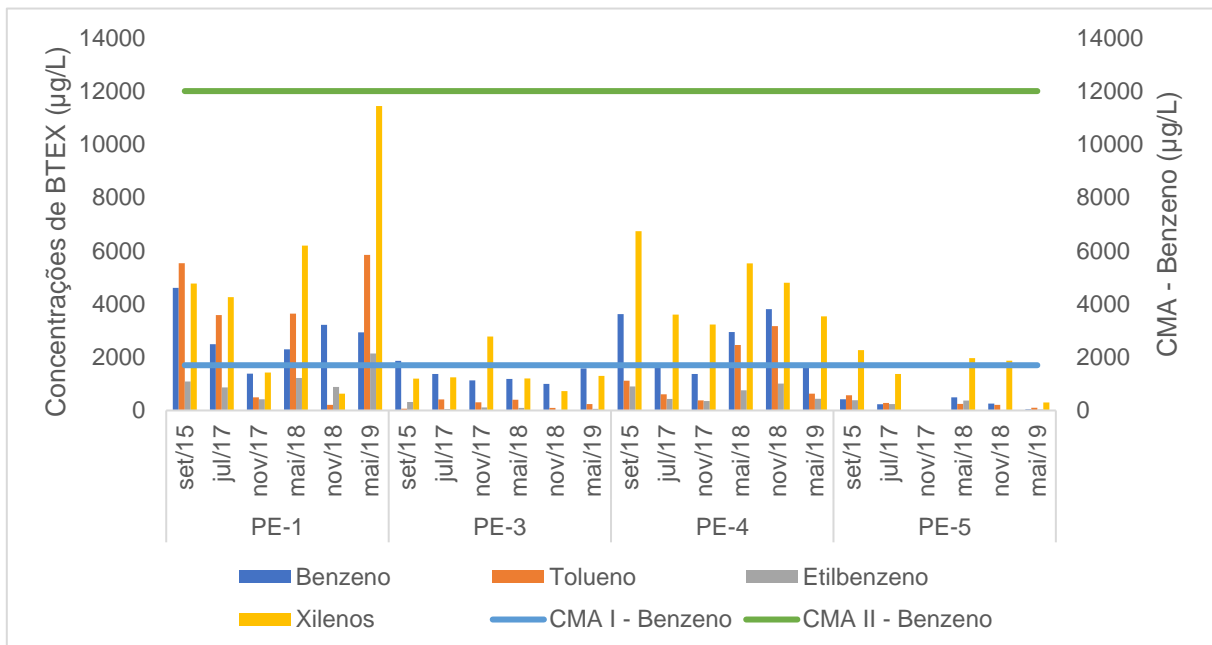
De acordo com a Figura 4, a partir do mês de novembro de 2017, é possível observar uma redução das concentrações de PAH ao longo dos meses avaliados. Isto se deve

a aplicação do sistema MPE, o qual agiu de modo eficiente, removendo continuamente a água contaminada do aquífero e a estanqueidade dos equipamentos na área do empreendimento.

O grupo composto pelos BTEX, também apresentaram reduções nas concentrações no decorrer dos meses em alguns poços. Infere-se que esta diminuição dos contaminantes esteja ligada diretamente a eficiência do equipamento utilizado e pelo fato dos compostos BTEX serem mais propensos a biodegradação pela comunidade microbiana indígena, em relação às estruturas químicas mais complexas dos PAHs (ALEGBELEYE; OPEOLU e JACKSON, 2017.).

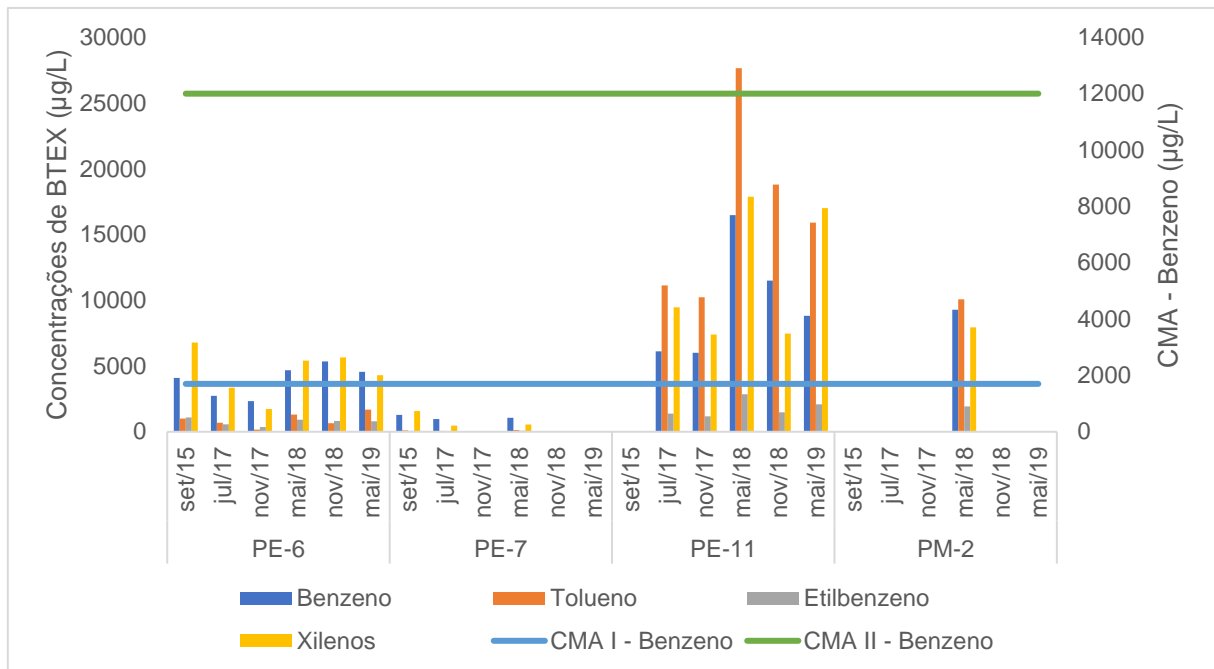
As Figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam maiores detalhes sobre as concentrações de BTEX.

Figura 5 - Variação das concentrações de BTEX nos PE.



Fonte: Elaboração própria (2019).

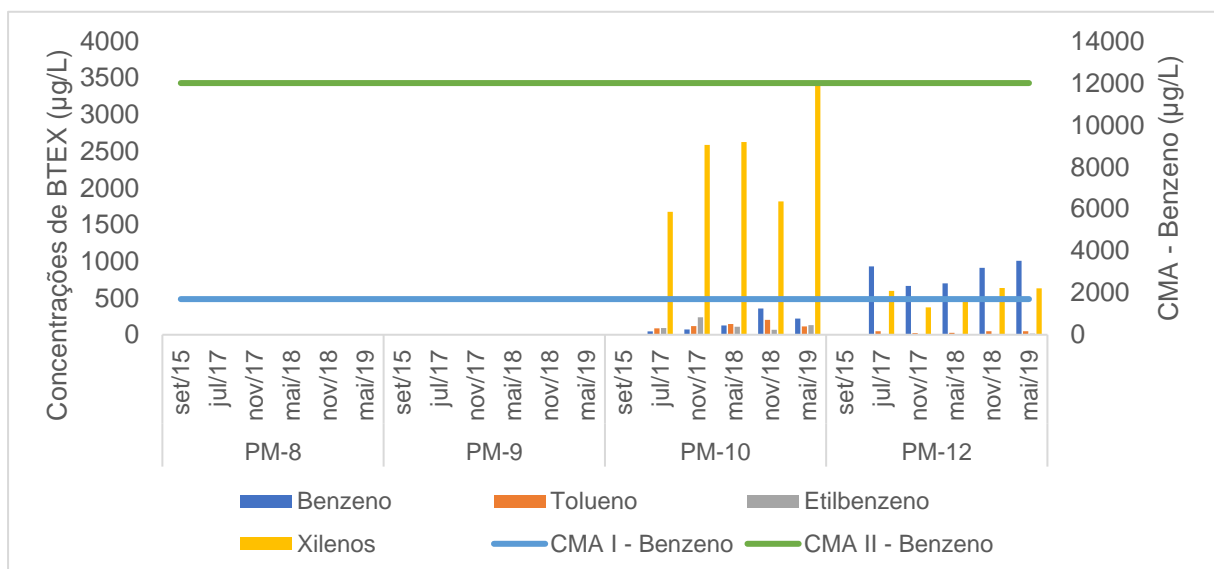
Figura 6 - Variação das concentrações de BTEX nos PE e PM.



Fonte: Elaboração própria (2019).

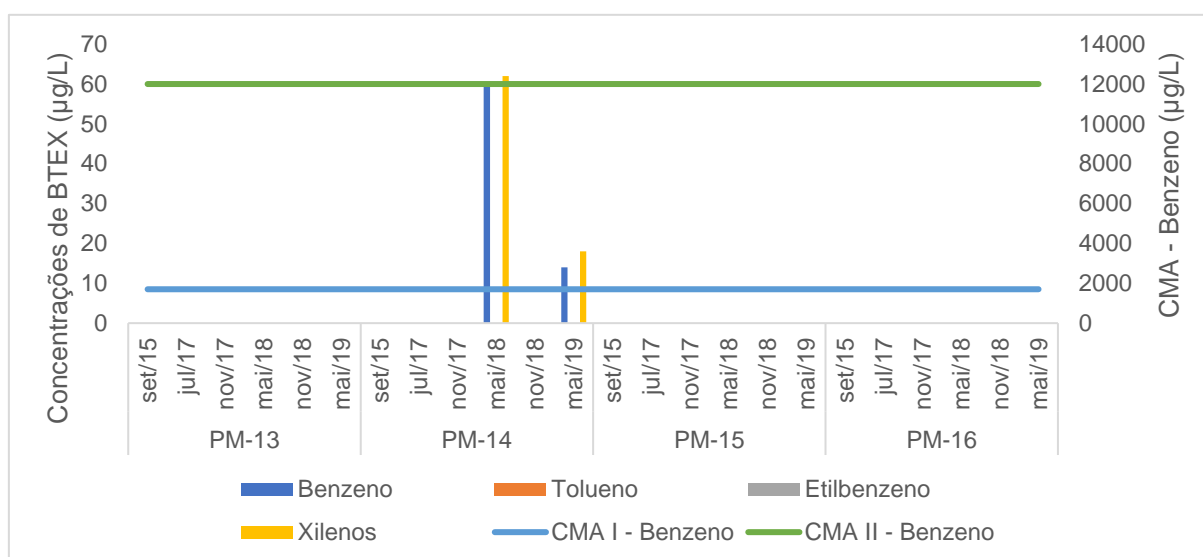


Figura 7 - Variação das concentrações de BTEX nos PM.



Fonte: Elaboração própria (2019).

Figura 8 - Variação das concentrações de BTEX nos PM.



Fonte: Elaboração própria (2019).

Dentre os BTEX, o composto mais tóxico é o benzeno, por possuir propriedades cancerígenas para o ser humano (IARC, 2018), e por isto a CMA deste composto apresenta um valor menor, se comparado com os demais.

De acordo com as Figuras 5 a 8, nota-se que, entre os anos de 2017 a 2019, as concentrações dos compostos tolueno, etilbenzeno e xilenos não excederam os valores limites estipulados como perigosos à saúde humana. No entanto, frequentemente percebe-se que o benzeno tem suas concentrações acima das CMA I e CMA II calculadas, contudo, em nenhuma das amostragens os compostos ultrapassaram a CMA III.

Nos gráficos, foram inseridos apenas as CMA's calculadas para o benzeno, porque, apenas este composto apresentou seus limites ultrapassados em alguns pontos.

Quando o ser humano é exposto ao benzeno, pode produzir efeitos imunotóxicos, onde, evidências na bibliografia, apontam que este elemento pode estar ligado a danos cromossômicos, estresse oxidativo e pode provocar quebras no DNA (BAHADAR; MOSTAFALOU e ABDOLLAHI, 2014).

Barros *et al.* (2019), analisaram a urina de moradores de casas térreas e de apartamentos localizados no primeiro andar em áreas situadas em uma cercania de 80 metros de postos revendedores de combustíveis. De acordo com o estudo, foi

detectado concentrações de BTEX na urina dos moradores no entorno destes empreendimentos.

Conforme apresentado pelas Figuras 5 a 8, os PM e PE que não apresentaram concentrações superiores ao CMA calculados, em nenhum dos meses amostrados, foram os PE-5, PE-7, PM-8, PM-9, PM-10, PM-12, PM-13, PM-14 e PM-15.

No mês de maio de 2018, houve uma variação de 258, 119, 168, 1828 e 161% nas concentrações de todos os componentes dos BTEX nos poços PE-1, PE-4, PE-6, PE-7 e PE-11 respectivamente, em relação a amostragem realizada em novembro de 2017. Os poços supracitados, estão situados próximos a rua e neste período, houve o rompimento de uma adutora de água, onde, supõe-se que com a contribuição da vazão, o nível da água nos poços tenha sido elevado e, conseqüentemente, a água subterrânea esteve em contato com contaminantes adsorvidos no solo, o que aumentou a concentração dos BTEX da água.

Um fato que corrobora para a confirmação desta hipótese é que, neste período o poço PM-2 apresentou água contaminada, na ordem de 29230 µg/L de BTEX. No entanto, nas amostragens anteriores não foi detectado água neste ponto, assim sendo, esta ocorrência, pode estar relacionada com a vazão externa que o poço recebeu.

Quando em contato com o solo, em zonas não saturadas, parte dos produtos de petróleo podem permanecer como produto puro residual (NAPL). Os NAPL residuais, quando mantidos em fase adsorvida no solo ou em pequenos poços de líquidos sobre argila atuam como uma fonte permanente de contaminação (NADIUM *et al.*, 2000). A afirmação de Nadium *et al.* (2000) explica a ocorrência de altas concentrações de BTEX no PM-2.

Os compostos do grupo PAH também apresentaram acréscimos nas concentrações dos poços supracitados, com exceção dos PE-1 e PE-4. No entanto, as concentrações apresentaram variações tímidas em relação aos BTEX, isto porque, estes compostos demoram mais a serem diluídos em água.

Lima *et al.* (2017), também apresentaram essa diferença de concentrações de BTEX e PAH, onde observa-se que a somatória dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos é significativamente superior a somatória das concentrações dos

compostos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas subterrâneas contaminadas.

Graças a adição de 25 a 27% de etanol na gasolina brasileira, os compostos dos BTEX tendem a ser mais facilmente diluídos em água. Para Rama *et al.* (2019), a mistura de gasolina com etanol pode afetar de modo significativo a dissolução de hidrocarbonetos aromáticos na água subterrânea. Os autores supracitados observaram a rápida dissolução, em meio aquoso, do etanol e dos BTEX.

Os poços PM-3, PM-4, PM-5 e PM-7 apresentaram um relevante decréscimo nas concentrações de BTEX e PAH, se comparado a série histórica. Não obstante, um grupo restrito de poços ainda tem apresentado altas concentrações de BTEX, que, no decorrer do monitoramento, frequentemente apresentaram concentrações acima dos CMA calculados, sendo estes os PE-1, PE-4, PE-6, PE-11.

Em decorrência dos poços que apresentam contaminação, acima da CMA, se tratarem de poços de extração, estes permanecem em constante atividade de drenagem dos contaminantes, corroborando para a elevada concentração das substâncias químicas de interesse nestes pontos.

O processo de remediação em águas subterrâneas se apresenta como um desafio, em virtude da massa de contaminantes, frequentemente apresentarem-se aderidas a partículas finas de solo e continuamente liberam substâncias químicas no aquífero (O'CONNOR *et al.*, 2018).

4 CONCLUSÕES

Apesar da satisfatória redução de contaminantes nas águas subterrâneas, ainda existem poços que apresentam concentrações acima da CMA I, calculada para Ingestão de Água Subterrânea *off-site* (200 m). Sendo assim, como medida preventiva, os moradores e comerciantes em uma faixa de 200 m do estabelecimento, não podem utilizar a água do aquífero freático, dado o risco à saúde humana.

A pesar das reduções significativas dos BTEX e PAH, por meio da extração multifásica, ainda é possível constatar que o solo permanece com indícios de

contaminação. Este fato foi observado quando, acidentalmente, uma adutora próximo aos pontos PE-1, PE-4, PE-6, PE-7, PE-11 e PM-2 foi rompida, contribuindo para o aumento do nível da água em poços que se localizavam próximos ao incidente neste período, e notou-se um aumento nas concentrações de BTEX e PAH.

Segundo Moraes, Teixeira e Maximiano (2014), não há sistemas de remediação disponível que possam remediar totalmente uma área. Portanto, as tecnologias disponíveis são utilizadas de modo combinado, objetivando potencializar a redução dos contaminantes presentes em solo e/ou água subterrânea. Este modelo de remediação é conhecido como “comboio de tratamento”.

Desta forma, faz-se necessário um estudo para avaliar a viabilidade da aplicação de um segundo método de remediação para a área, objetivando remover as partículas de contaminantes aderidas ao solo, para que as concentrações dos compostos BTEX e PAH não sejam exorbitantes quando houver um aumento no nível da água subterrânea.



REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. **Anuário estatístico de 2018**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em 12 de ago. 2019.

ALEGBELEYE, O. O.; OPEOLU, B. O.; JACKSON, V. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a critical review of environmental occurrence and bioremediation. **Environmental Management**, v. 60, p. 758-783, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15515-1: **Passivo ambiental em solo e água subterrânea**. Parte 1 – Investigação preliminar. Rio de Janeiro, p. 51. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15515-2: **Passivo ambiental em solo e água subterrânea**. Parte 2 – Investigação confirmatória. Rio de Janeiro, p. 23. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15515-3: **Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 3 – Investigação detalhada.** Rio de Janeiro, p. 22. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15847: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Método de pruga.** Rio de Janeiro, p. 15. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16764: **Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis – Instalação de componentes do Sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC), óleo lubrificante usado e contaminado (OLUC) e ARLA 32.** Rio de Janeiro, p. 44. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/IEC 17025: **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro, p. 31. 2005.

BAHADAR, H.; MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Current understandings and perspectives on non-cancer health effects of benzene: A global concern. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 276, ed. 2, p. 83-94, 2014.

BALDWIN, B.R.; NAKATSU, C.H.; NEBE, J.; WICKHAM, C.S.; PARKS, C.; NIES, L. Enumeration of aromatic oxygenase genes to evaluate biodegradation during multi-phase extraction at a gasoline-contaminated site. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 524-530, 2009.

BARROS, N.; CARVALHO, M.; SILVA, C, FONTES, T.; PRATA, J. C.; SOUSA, A. MANSO, M. C. Environmental and biological monitoring of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) exposure in residents living near gas stations. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, v. 82, ed. 9, p. 1-15, 2019.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 420, de 30 de dezembro de 2009.** Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente: CONAMA. Brasília: DF, 2009.

CARDOSO, J. E.T. **Avaliação de técnicas de remediação em processos de contaminação da água e do solo por hidrocarbonetos.** Dissertação (Mestrado) 139 f. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2018.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria Nº 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009.** Dispõe sobre a aprovação do Roteiro para Execução de Investigação Detalhada e Elaboração de Plano de Intervenção em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis. São Paulo: CETESB, 2009.

CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Texto explicativo: Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo.** Dezembro de 2017. Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2018/01/Texto-explicativo.pdf>>. Acesso em 07/08/2019.

CORREA, T. P. **Avaliação do gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo em postos revendedores de combustíveis no estado do Rio Grande do Sul.** 2017. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

DALMAGRO, A. D. L. Licenciamento de postos de combustíveis em Porto Alegre: uma visão jurídico-ambiental. **Revista de Direito Ambiental**, v. 16, n. 64, 2011.

FREIRE, P. A. de C.; TRANNN, I. C. de B.; SIMÕES, S. J. C. Bombeamento e tratamento da fase livre em Aquífero Litorâneo. **Engenharia Sanitária & Ambiental**, v. 19, n. 4, p. 461-470, 2014.

GABR, M. A.; SHARMINJ, N.; QUARANTA, D. Multiphase Extraction of Light Non-aqueous Phase Liquid (LNAPL) Using Prefabricated Vertical Wells. **Geotechnical and Geological Engineering**, vol. 31, 1º ed, p. 103 - 118, 2013

GALVÃO, E. N. O. **Avaliação da remediação de fase livre em um empreendimento de revenda de combustíveis.** 2018. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

GHOSAL, D; GHOSH, S.; DUTTA, T. K., AHN, Y. Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, ago. 2016.

GOIÁS (Estado) - **Hidrogeologia do Estado de Goiás.** Goiânia, 2006.

IARC. International Agency For Research On Cancer. **Benzene**, v. 120, 2018. Disponível em <<http://publications.iarc.fr/576>>. Acesso em 07 de set. de 2019.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamento de qualidade e tratamento de água:** 4º ed. Campinas/SP: Editora Átomo, 2016.

LIMA, S. D. de; OLIVEIRA, A. F. de; GOLIN, R.; CAIXETA, D. S.; LIMA, Z. M. de; MORAIS, E. B. de. Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, vol. 12, n. 2, p. 299-315, 2017.

LÓPEZ, E.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L. Human health risks of petroleum-contaminated groundwater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 15, p. 278–288, 2008.

LU, Z.; ZENG, F.; XUE, N.; LI, F. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site. **Science of the Total Environment**, p. 50-57, 2012.

MIÑO, C. P.; CORTÉS, A. L.; ARÉVALO, M.; SÁNCHE, M. E. Monitoring of DNA Damage in Individuals Exposed to Petroleum Hydrocarbons in Ecuador. *The New York Academy of Sciences*, v. 1140, p. 121-128, 2008.

MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. de S. (Org.). **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: IPT, BNDES, 2014.

NADIUM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 27, pag. 169-178, mai. 2000.

NOBRE, R.; NOBRE, M. Remediação de Solos – Técnicas alternativas melhoram desempenho. **Revista Química e Derivados**, 2003.

OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C. O. **Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: avaliação preliminar**. In: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 21 de abril de 1998. Disponível em < <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1188> >. Acesso em 01/01/2019.

O'CONNOR, D.; HOU, D.; OK, Y. S.; CANÇÃO, Y.; SARMAH, A. K.; LI, X.; TACK, F. M. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review. **Journal of Controlled Release**, v. 283, p. 200-213, 2018.

QIAO, X.; ZHENG, B.; LI, X.; ZHAO, X.; DIONYSIOV, D. D.; LIU, Y. Influencing factors and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater in China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 402, 2020.

RAMA, F.; RAMOS, D. T.; MULLER, J. B.; CORSEUIL, H. X.; MIOTLIŃSKI, K. Flow field dynamics and high ethanol content in gasohol blends enhance BTEX migration and biodegradation in groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 222, p. 17-30, 2019.

SILVA, D. D.; MIGLIORINI, R. B.; SILVA, E. C; LIMA, Z. M.; MOURA, I. B. Falta de saneamento básico e as águas subterrâneas em aquífero freático: região do Bairro Pedra Noventa, Cuiabá (MT). **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.19, n.1, p. 43-52, 2014.

SISTEMA ESTADUAL DE GEOINFORMAÇÃO. Geologia. Disponível em <<http://www.sieg.go.gov.br/siegddownloads/>>. Acesso em 15/08/2019.

UGOCHUKWU, U. C.; OCHONOGOR, A. Groundwater contamination by polycyclic aromatic hydrocarbon due to diesel spill from a telecom base station in a Nigerian City: assessment of human health risk exposure. **Environ Monit Assess**, v. 190, 2018.

VERHNJAK, M. S. S. **Avaliação do processo de contaminação e remediação de água subterrânea por hidrocarbonetos**. 2015. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.

