



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Tecnologias de Remediação de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos

Autor: Éverton Hansen

Orientador: Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre, janeiro de 13

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	8
2 Revisão Bibliográfica	10
2.1 Propriedades do solo	10
2.2 Transporte de contaminantes no subsolo	11
2.3 Transporte de contaminantes orgânicos no subsolo	12
2.3.1 Transporte de LNAPL's	14
2.3.2 Transporte de DNAPL's	14
2.4 Remediação de áreas contaminadas	15
2.4.1 Seleção do processo de remediação	15
2.4.2 Técnicas de tratamento	16
2.5 Tecnologias de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos	16
2.5.1 Air sparging	18
2.5.2 Biorremediação	19
2.5.3 Bombeamento e tratamento	19
2.5.4 Extração de vapores do solo	20
2.5.5 Extração Multifásica	20
2.5.6 Oxidação química in situ	21
3 Estudos de Caso	23
3.1 Compilação de estudos de caso de remediação de áreas contaminadas	23
3.1.1 Metodologia	23
3.1.2 Avaliação e discussão dos resultados	23
3.2 Estudo de caso Terminal de Rio Grande	29
3.2.1 Metodologia	29
3.2.2 Resultados e avaliação do estudo de caso	31
3.2.2.1 Remediação por air sparging/extração de vapores do solo	31
3.2.2.2 Bombeamento e tratamento	35
4 Conclusões e Trabalhos Futuros	37
5 Referências	38

Agradecimentos

À professora Dra. Mariliz Gutterres Soares pela orientação.

Aos engenheiros Fabiani Ponciano Vitt e Mauro Machado Júnior, pela orientação durante o período de estágio de engenharia química, de onde se originou o tema deste trabalho.

À área de Segurança, Saúde e Meio Ambiente da Braskem, pela vasta gama de informações e conhecimentos que me proporcionou.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a todos os professores do Departamento de Engenharia Química pela formação de excelência.

Aos amigos, familiares e namorada, pelo carinho, incentivo e apoio fundamentais.

Resumo

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por hidrocarbonetos de petróleo tem sido objeto de grande preocupação. Esta preocupação é recente e foi abordada nas políticas ambientais dos países industrializados muito depois dos problemas decorrentes da poluição das águas superficiais e da atmosfera terem sido discutidos. As atividades ligadas à cadeia do petróleo produzem e armazenam uma grande quantidade de hidrocarbonetos que podem vir a contaminar o subsolo por vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento, derramamentos acidentais durante o transporte e manipulação dos produtos ou vazamentos no sistema de produção industrial.

Diversas tecnologias podem ser utilizadas para remediação de áreas contaminadas. A escolha desta tecnologia deve ser fundamentada no conhecimento das propriedades dos contaminantes, nos mecanismos de transporte e nas características hidrogeológicas de cada área. Este trabalho apresenta uma compilação de estudos de caso de remediação de áreas contaminadas encontrados na literatura, visando verificar a aplicabilidade e eficiência de algumas das técnicas de remediação utilizadas; além de detalhar um estudo de caso de contaminação por hidrocarbonetos no Terminal Marítimo de Rio Grande, discutindo os resultados obtidos e fenômenos observados.

Os resultados obtidos com a compilação de estudos de caso mostram alguns indicadores preliminares de sucesso na aplicação das técnicas, que podem orientar futuras escolhas da técnica mais adequada para remediação de uma área. Os resultados do estudo de caso do Terminal Marítimo de Rio Grande mostram que o sistema de *Air sparging*/Extração de Vapores do Solo alcançou eficiências na remediação de 99,7% para o MTBE, 98,9% para o benzeno, 92,3% para hidrocarbonetos com número de carbonos na molécula igual ou superior à nove (C9+totais), 90,6% para tolueno e 78,9% para xilenos. Mesmo com boas eficiências de remediação, as concentrações de alguns contaminantes permaneceram elevadas, demonstrando que a técnica promoveu uma grande remoção de massa de contaminantes, mas foi deficiente no que diz respeito ao tratamento para atingir concentrações mais baixas de hidrocarbonetos. O uso da técnica de bombeamento e tratamento em dois poços localizados na mesma área de estudo eliminou a espessura de hidrocarbonetos em fase livre, demonstrando boa eficiência da técnica.

Lista de Figuras

Figura 1: Localização das diferentes zonas do solo.	10
Figura 2: Fases formadas durante uma contaminação por LNAPL.	13
Figura 3: Comportamento do LNAPL no solo.	14
Figura 4: Comportamento do DNAPL no solo.	15
Figura 5: Técnicas empregadas na remediação de áreas contaminadas no estado de São Paulo.	17
Figura 6: Localização da área em estudo.	30
Figura 7: Concentração dos contaminantes na água subterrânea e precipitação pluviométrica em função do tempo de remediação.	33
Figura 8: Evolução da espessura de contaminantes em fase livre com o tempo.	35

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características do contaminante e do solo para a aplicação da tecnologia <i>air sparging</i>	18
Tabela 2: Receptividade dos diversos reagentes oxidantes na remediação de alguns contaminantes orgânicos.	22
Tabela 3: Estudos de caso de remediação de áreas contaminadas.	25
Tabela 4: Principais características físico-químicas dos compostos químicos de interesse para o estudo de caso.....	30
Tabela 5: Medição de compostos orgânicos voláteis nas linhas de extração (ppm).	32
Tabela 6: Concentrações utilizadas e eficiências de remediação	34

Lista de Abreviaturas e Siglas

AS – *Air sparging*

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

C₉+totais – Hidrocarbonetos com número de carbonos na molécula igual ou superior à nove

CB – Clorobenzeno

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CH₂Cl₂ – Diclorometano

CHCl₃ – Clorofórmio

COV – Composto orgânico volátil

CT – Tetracloroeto de carbono

CVOCs – Composto orgânico volátil clorado

DCA – 1,2-Dicloroetano

DCE – 1,2-Dicloroetileno

DNAPL – Líquido denso imiscível em água

EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana

EVS – Extração de vapores do solo

ETBE – Éter-etil-terc-butílico

LNAPL – Líquido leve imiscível em água

MTBE – Éter-metil-terc-butílico

NAPL – Líquido imiscível em água

PCE – Tetracloroetileno

PID – Fotoionizador portátil

TCA – 1,1,1-Tricloroetano

TCE – Tricloroetileno

1 Introdução

O conceito de proteção dos solos é recente e foi abordado nas políticas ambientais dos países industrializados muito depois dos problemas ambientais decorrentes da poluição das águas superficiais e da atmosfera terem sido discutidos. Uma área contaminada pode ser definida como sendo um local cujo solo sofreu dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas (CETESB, 2001).

A origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos. A existência de uma área contaminada pode gerar problemas, como danos à saúde, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades, além de danos ao meio ambiente (CETESB, 2001).

As atividades ligadas à produção, tratamento e logística de produtos de petróleo como refinarias, petroquímicas, áreas de armazenamento e transporte de hidrocarbonetos e postos de combustíveis, produzem ou armazenam grande quantidade de compostos orgânicos. A contaminação do subsolo por estas substâncias é causada, muitas vezes, por vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento, derramamentos acidentais durante o transporte e manipulação dos produtos, ou vazamentos no sistema de produção industrial.

Para a remediação de áreas que foram contaminadas por hidrocarbonetos, a avaliação das tecnologias deve ser fundamentada no conhecimento das propriedades dos contaminantes, nos mecanismos de transporte e nas características hidrogeológicas de cada área. No caso em que a instalação de um sistema de remediação é necessária, é prudente avaliar as tecnologias já empregadas em outros sítios, pois uma tecnologia pode ser eficiente para uma determinada área, com características peculiares, porém pode ser ineficiente em outra área (LECOMTE, 1999).

Os custos de remediação variam de acordo com as informações obtidas no diagnóstico da área, mas podem ser extremamente elevados. Na Alemanha, os custos ecológicos relacionados a problemas do solo foram calculados em cerca de US\$ 50 bilhões. Em 12 países da União Europeia, foram identificadas cerca de 300 mil áreas contaminadas. Estima-se que na Holanda existam cerca de 100 mil locais com contaminação (DMA, 2011).

A proposta deste trabalho é apresentar e discutir estudos de caso de remediação de áreas contaminadas encontrados na literatura, visando verificar a aplicabilidade e eficiência de algumas técnicas de remediação; além de detalhar um estudo de caso de contaminação por hidrocarbonetos no Terminal Marítimo de Rio Grande, discutindo os resultados obtidos e fenômenos observados.

A etapa inicial do estudo foi constituída por um levantamento bibliográfico percorrendo sobre as principais propriedades do solo e dos compostos orgânicos envolvidas no transporte destes contaminantes no subsolo, além de apontar algumas das tecnologias mais utilizadas para a sua remediação. A etapa seguinte consistiu na

compilação de estudos de caso de remediação de áreas contaminadas apresentada neste trabalho, além do levantamento de informações referente ao estudo de caso do Terminal Marítimo de Rio Grande.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Propriedades do solo

A água contida no solo é dividida ao longo da vertical, basicamente, em duas zonas horizontais, zona saturada e zona não saturada, de acordo com a proporção relativa do espaço poroso que é ocupado pela água (FEITOSA et al., 2008).

A zona saturada fica situada abaixo da superfície freática e nela todos os vazios existentes no terreno estão preenchidos com água. A superfície freática de um aquífero não confinado é definida como o lugar geométrico dos pontos em que a água se encontra submetida à pressão atmosférica (FEITOSA et al., 2008).

A zona não-saturada ou zona de aeração situa-se entre a superfície freática e a superfície do terreno e nela os poros estão parcialmente preenchidos por gases (principalmente ar e vapor d'água) e por água. De baixo para cima, esta zona se divide em três partes: a franja capilar, que se estende da superfície freática até o limite de ascensão capilar da água; a zona intermediária, que é compreendida entre o limite de ascensão capilar da água e o limite de alcance das raízes das plantas; e a zona de água do solo que fica situada entre os extremos radiculares da vegetação e a superfície do terreno. A Figura 1 ilustra a localização das diferentes zonas do solo (FEITOSA et al., 2008).

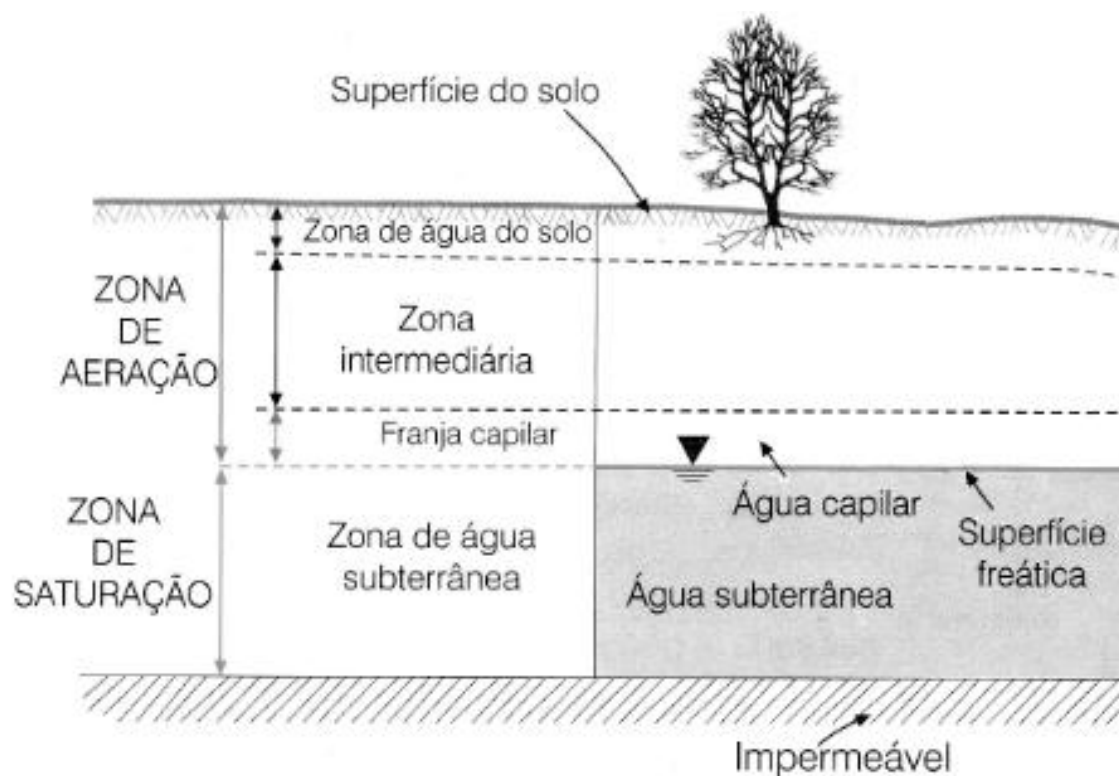


Figura 1: Identificação das diferentes zonas do solo.

Fonte: adaptado de FEITOSA et al., 2008.

2.2 Transporte de contaminantes no subsolo

O transporte de contaminantes no solo é controlado, basicamente, pelos processos de advecção, difusão e dispersão. Segundo Sharma e Reddy (2004), estes processos controlam a extensão da contaminação no subsolo e são aplicados apenas para contaminantes não reativos, que não são influenciados por reações químicas ou processos microbiológicos.

A advecção está relacionada com o movimento de contaminantes pelo escoamento da água, em resposta a um gradiente hidráulico. A velocidade de escoamento da água subterrânea é um parâmetro fundamental neste processo, e pode ser descrita pela lei de Darcy, válida apenas para escoamentos laminares. Esta lei é escrita pela equação 1 (SHARMA E REDDY, 2004).

$$V = K \cdot dh/dL \quad (1)$$

Onde:

- V: velocidade de escoamento da água;
- K: condutividade hidráulica;
- dh/dL: gradiente hidráulico.

O gradiente hidráulico indica o nível de energia mecânica em que a água se encontra. Este valor é a soma de duas parcelas: a carga de elevação (energia potencial) e a carga de pressão (metros de coluna d'água acima de um ponto). No caso de aquíferos não confinados, o termo de carga de pressão é nula, sendo que a carga hidráulica corresponde ao próprio nível de água (CALVO, 1999).

A condutividade hidráulica é uma propriedade do solo que leva em conta as características do meio, incluído porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas, e as características do fluido que está escoando como viscosidade e massa específica (CALVO, 1999).

A nível microscópico, no movimento de substâncias contaminantes se produz também um processo de difusão molecular, no qual os solutos são transportados devido a um gradiente de concentração. Este fenômeno é descrito matematicamente pela primeira lei de Fick, que para escoamento unidimensional pode ser expressa pela equação 2 (AZAMBUJA et al., 2000).

$$F = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Onde:

- F: quantidade de massa que passa por uma área por unidade de tempo;
- D: coeficiente de difusão molecular do contaminante em água;
- dc/dx: gradiente de concentração.

A dispersão hidrodinâmica ocorre quando a água, carregada de substâncias dissolvidas, se movimenta pelo terreno e é interceptada pelas partículas sólidas, desviando sua trajetória pelos espaços vazios. Desta forma, a velocidade do fluido pode variar de ponto a ponto, podendo ser maior ou menor que a velocidade média. A dispersão mecânica da água e dos contaminantes forma uma pluma de contaminação que vai se estendendo pelo subsolo a favor do sentido do fluxo da água subterrânea, sempre das zonas de maior carga hidráulica para as de menor carga hidráulica (AZAMBUJA et al., 2000).

A mistura que ocorre na direção do escoamento é chamada de dispersão longitudinal, e a mistura que ocorre na direção normal ao sentido do escoamento, é chamada de dispersão transversal. Tanto a dispersão longitudinal quanto a transversal são função da velocidade média do fluido (AZAMBUJA et. al, 2000).

2.3 Transporte de contaminantes orgânicos no subsolo

A contaminação por um volume de derivados de petróleo é um tipo de contaminação muito diferente daquela produzida por outros produtos. Segundo Haest (2010), a principal diferença é que a maioria dos hidrocarbonetos é imiscível em água. Por isso, derivados do petróleo menos densos que a água só migram na zona não saturada do solo. Por outro lado, se a contaminação ocorrer por hidrocarbonetos mais densos que a água, estes poderão chegar até a zona saturada do solo.

Quando o derrame ou vazamento de óleo ocorre em pequeno volume com relação à superfície disponível para contato, à medida que o óleo se move através da zona não saturada, a zona de migração de óleo pode atingir a saturação residual e permanecer imóvel antes de penetrar até a superfície freática. O volume de meio poroso necessário para imobilizar um dado volume de óleo, depende da porosidade do meio e tipo de hidrocarboneto que constitui o óleo, conforme a equação 3 (FEITOSA et al., 2008).

$$V = V_0 / \varepsilon S_0 \quad (3)$$

Onde:

- V: volume de meio poroso;
- V_0 : volume de óleo;
- ε : porosidade;
- S_0 : saturação residual.

Os movimentos oscilatórios de níveis freáticos condicionam os contaminantes a uma mistura complexa de três ou quatro fases, envolvendo grãos minerais, hidrocarbonetos em fase líquida, água e/ou ar (EVANGELOU, 1998).

A fase livre constitui um nível de hidrocarbonetos sobrenadante ao nível do lençol freático, com espessura variável, dependente da quantidade de produto inserido no meio e da dinâmica do aquífero. A passagem de contaminantes da fase livre para as demais fases dá-se através de uma interface de transição, dependente de fatores como pressão de vapor do produto, solubilidade em água, porosidade do solo, frequência das oscilações

freáticas e tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros intervenientes (NANNI, 2003).

A fase residual ou fase adsorvida constitui um halo de dispersão entre a fonte do vazamento e o nível freático, sendo mais efetiva com produtos mais viscosos como óleo cru. Caracteriza-se por finas películas de hidrocarbonetos que ficam aderidas às superfícies de grãos do solo. Devido às variações freáticas, a fase adsorvida ocupa uma parte da zona capilar, situada logo acima da fase livre (NANNI, 2003).

A fase dissolvida decorre da dissolução de constituintes da mistura de contaminantes com maior solubilidade, e de fração emulsionada de hidrocarbonetos que possuem maior mobilidade e baixa viscosidade como a gasolina, dissipando-se na zona saturada do solo (NANNI, 2003).

A fase livre, residual e dissolvida formada durante uma contaminação por contaminantes líquidos leves imiscíveis em água (LNAPL) podem ser observadas na Figura 2.

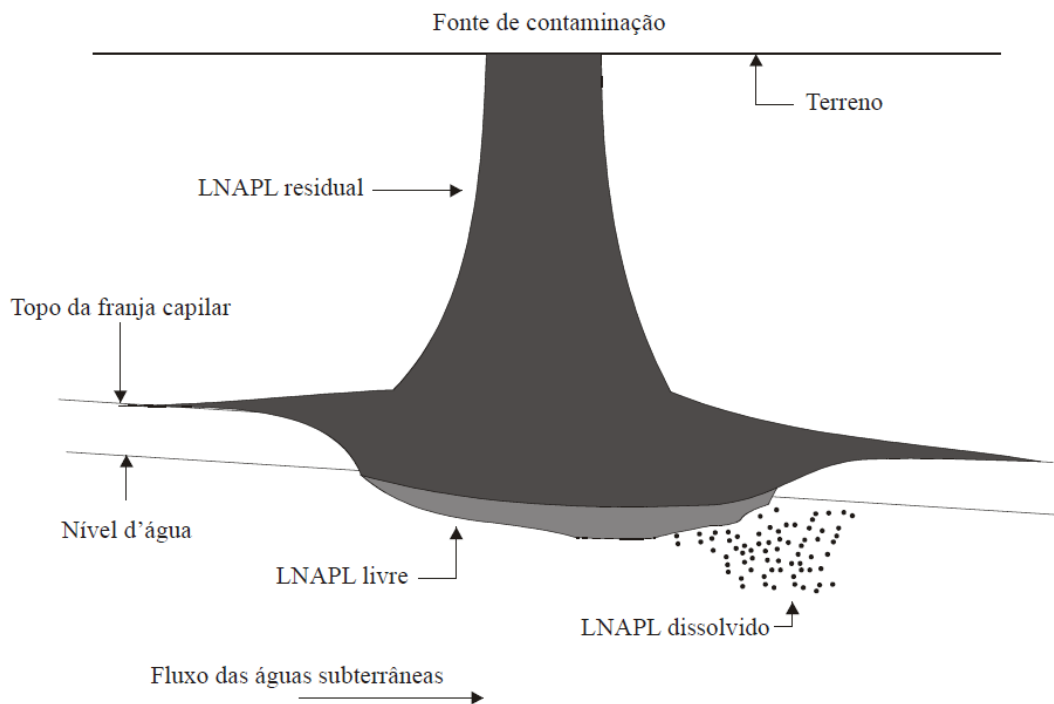


Figura 2: Fases formadas durante uma contaminação por LNAPL.

Fonte: HASAN, 1996.

O transporte de contaminantes no subsolo pode ocorrer em um fluxo aquoso, quando os contaminantes são solúveis em água e são carregados dissolvidos, sendo este transporte relacionado com os processos físico-químicos que controlam o escoamento da própria água subterrânea em meio poroso (SILVA, 2005).

Outra situação é observada quando os contaminantes são insolúveis em água. Neste caso, sólidos permanecem em suspensão e os contaminantes líquidos não se dissolvem na água subterrânea, formando uma fase separada. Os hidrocarbonetos são os contaminantes líquidos insolúveis em água mais comuns, sendo o seu escoamento controlado por fatores diferentes daqueles que controlam o fluxo aquoso (SILVA, 2005).

NAPL's (non-aqueous phase liquids – líquidos imiscíveis em água) são substâncias constituídas por uma mistura de compostos químicos orgânicos com solubilidades diferentes, que podem ser provenientes do refino de petróleo. Os LNAPL's (light non-aqueous phase liquids – líquidos leves imiscíveis em água) são substâncias cujas densidades são menores que a da água, e nesta se mostram imiscíveis. Os DNAPL's (dense non-aqueous phase liquids – líquidos densos imiscíveis em água) possuem densidades maiores que a da água (HASAN, 1996).

2.3.1 Transporte de LNAPL's

Segundo Hasan (1996), quando um determinado volume de LNAPL é lançado na superfície do terreno, os contaminantes migram através da zona não saturada do solo até a zona de capilaridade, acima do nível de água subterrânea. Os componentes mais solúveis do LNAPL migrarão à frente dos componentes menos solúveis e ao atingir a zona de capilaridade, onde a água preenche a maior parte dos poros, as forças capilares reduzirão o movimento vertical do LNAPL, que ao final atinge a saturação residual. Nesta zona, o LNAPL tende a parar a migração vertical e migrar horizontalmente ao longo do topo da zona de capilaridade, na mesma direção do fluxo subterrâneo. A Figura 3 ilustra o comportamento de um determinado volume de LNAPL lançado na superfície de um terreno.

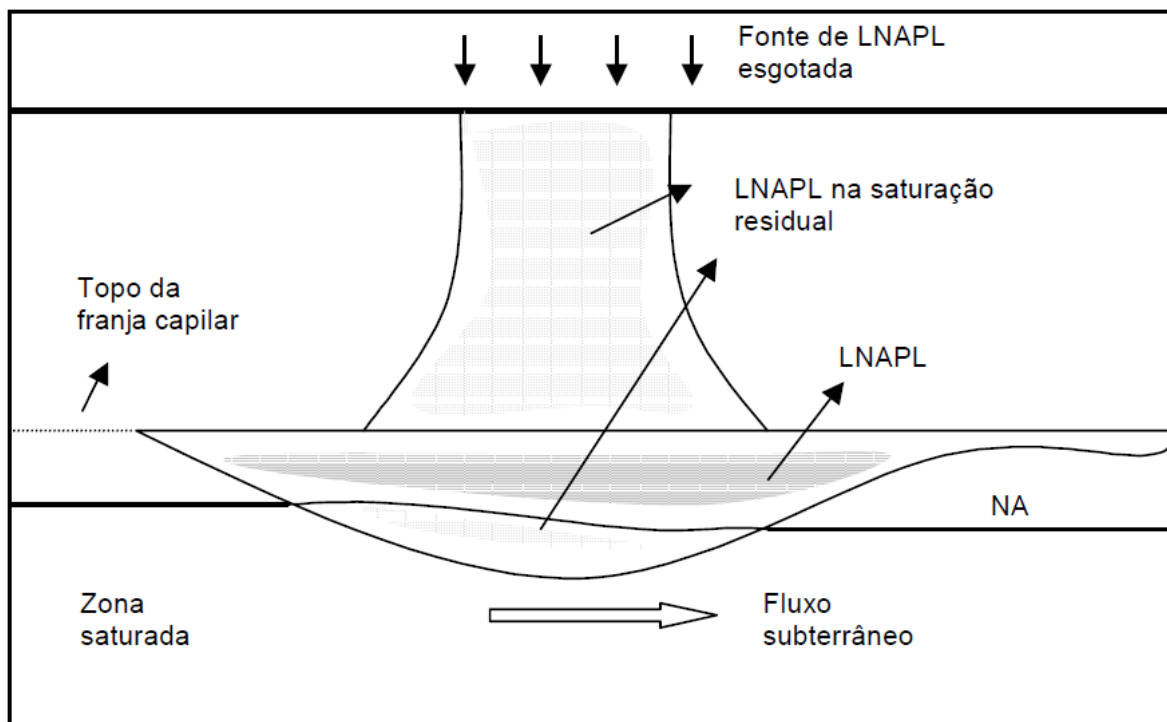


Figura 3: Comportamento do LNAPL no solo.

Fonte: HASAN, 1996.

2.3.2 Transporte de DNAPL's

Os líquidos densos imiscíveis em água possuem alta densidade, baixa viscosidade e são poucos solúveis em água. Estas características contribuem para mobilidade dos contaminantes no meio físico. A combinação da alta densidade e baixa viscosidade faz com que o DNAPL infiltre, deslocando os fluidos mais viscosos e menos densos dos poros do solo, como a água (HASAN, 1996).

O DNAPL migra através da zona não saturada e cessa seu movimento quando atinge a saturação residual. O DNAPL residual pode ainda liberar alguns de seus compostos mais solúveis na fase gasosa contida na zona não saturada e pode também liberar alguns de seus componentes mais solúveis na água de infiltração, que os transporta para a zona saturada formando, conseqüentemente, uma pluma de contaminantes dissolvidos no aquífero. A Figura 4 ilustra o comportamento de um determinado volume de DNAPL lançado na superfície de um terreno (HASAN, 1996).

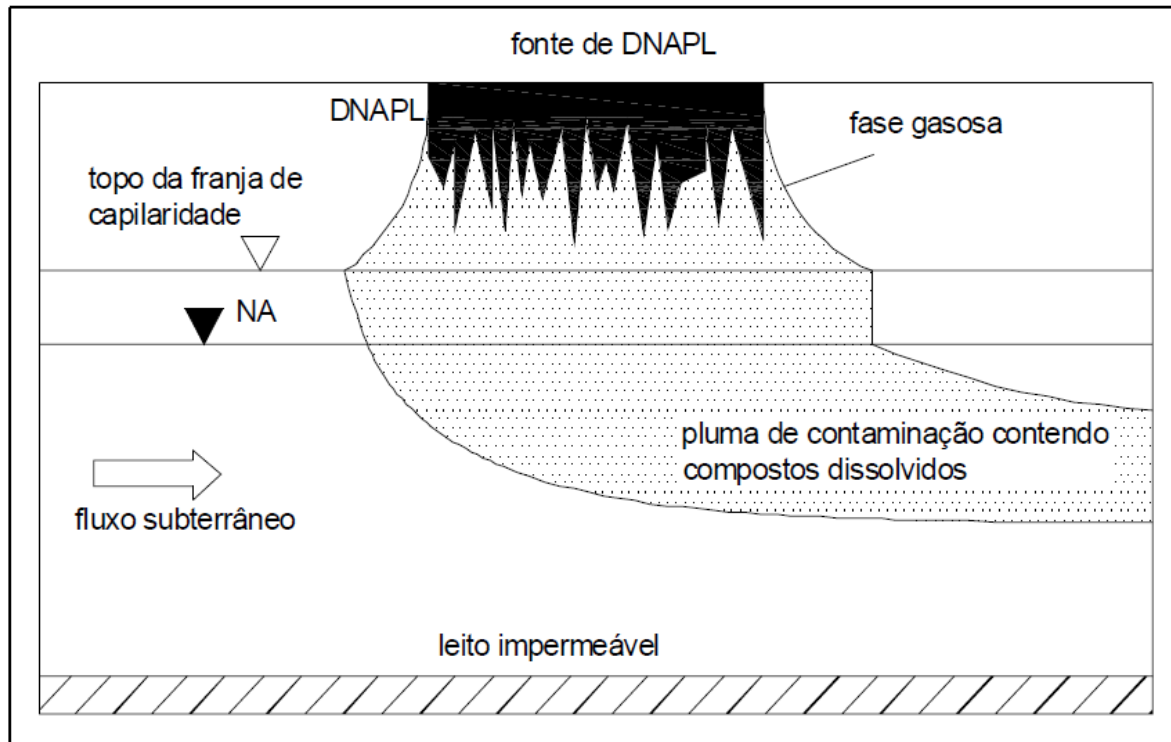


Figura 4: Comportamento do DNAPL no solo.

Fonte: HASAN, 1996

2.4 Remediação de áreas contaminadas

A remediação de uma área contaminada é uma ação de intervenção para reabilitação da área e consiste na aplicação de técnicas visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes (LECOMTE, 1999).

Diversas metodologias de remediação de solo e água subterrânea vêm sendo utilizadas em todo o mundo. Entre estas estão: processo de *air sparging*, bombeamento e tratamento, extração de vapores do solo, injeção de oxidantes químicos e vapor, entre outros. Para a remediação de áreas contaminadas, as alternativas tecnológicas devem ser avaliadas baseando-se no conhecimento das propriedades dos contaminantes, nos mecanismos de fluxo e transporte, e nas características hidrogeológicas de cada área (LECOMTE, 1999).

2.4.1 Seleção do processo de remediação

A seleção de um plano de remediação envolve um elevado número de critérios técnicos e econômicos. A alternativa escolhida deve levar em conta o tipo de contaminação e substâncias que devem ser removidas ou degradadas, pois o

comportamento e características de cada contaminante presente irá, certamente, determinar o método selecionado (LECOMTE, 1999).

Além disso, a escolha da tecnologia deverá levar em conta o volume a ser tratado e, em particular, a concentração do contaminante no meio afetado. Cada técnica tem uma eficiência máxima para concentrações de contaminantes de uma determinada ordem, alguns métodos que são mais efetivos para concentrações altas, tornam-se ineficientes quando a concentração está mais baixa. Por exemplo, a técnica de bombeamento e tratamento é muito indicada para a remoção de fase livre (concentração de contaminantes orgânicos na fase livre de aproximadamente 100%), mas não é possível bombear um líquido orgânico impregnado nos poros do solo em concentrações de gramas por quilograma de sólido (LECOMTE, 1999).

As características da área a ser tratada (solo e água subterrânea) também influenciarão na escolha da tecnologia, uma vez que esta escolha deverá levar em conta conceitos de permeabilidade e porosidade. Segundo Lecomte (1999), alguns autores indicam que para o uso de técnicas de bombeamento ou injeção de líquido ou gás, o solo contaminado deverá ter uma permeabilidade mínima de 10^{-7} a 10^{-8} m/s. Outros autores, mais conservativos, indicam uma permeabilidade de 10^{-3} a 10^{-4} m/s.

2.4.2 Técnicas de tratamento

Três modos de operação da técnica de remediação podem ser identificados, cada um possui seus pontos fortes e limitações. Estes modos de operação da técnica de remediação são os seguintes (LECOMTE, 1999):

- Aplicação do tratamento fora da área contaminada – *ex situ*: Este método envolve a remoção do meio natural afetado por escavação ou bombeamento, e transporte deste material desde a área afetada até uma instalação especializada na tecnologia escolhida para o tratamento, onde o material será processado e eventualmente trazido de volta ao local para reposição, no caso de tratamento de solo.
- Aplicação do tratamento *in situ*: Neste caso, a remediação é feita instalando e operando o sistema de remediação diretamente na área contaminada. Este modo de tratamento elimina as etapas de bombeamento de água subterrânea ou escavação, pois o solo e água subterrânea podem ser tratados simultaneamente na área impactada.
- Aplicação do tratamento dentro ou próximo da área contaminada: Este método fica entre os dois métodos descritos anteriormente, pois consiste em remover o material a ser remediado do meio natural, como feito na aplicação de tratamento fora da área contaminada, no entanto aplicando o tratamento próximo à área utilizando um sistema de remediação levado até o local.

2.5 Tecnologias de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos

Entre as técnicas mais utilizadas para a remediação de áreas contaminadas no Brasil, destacam-se o *air sparging*, atenuação natural monitorada, bombeamento e tratamento, extração de vapores do solo, extração multifásica e remoção de solo/resíduo. Isto pode ser constatado através do inventário de áreas contaminadas do estado de São Paulo, atualizado pela CETESB no ano de 2011. Outras técnicas de remediação são apresentadas na Figura 5, sendo que esta compilação de dados totaliza 3.575 áreas que encontram-se em processo de remediação ou com remediação finalizada no estado de São Paulo.

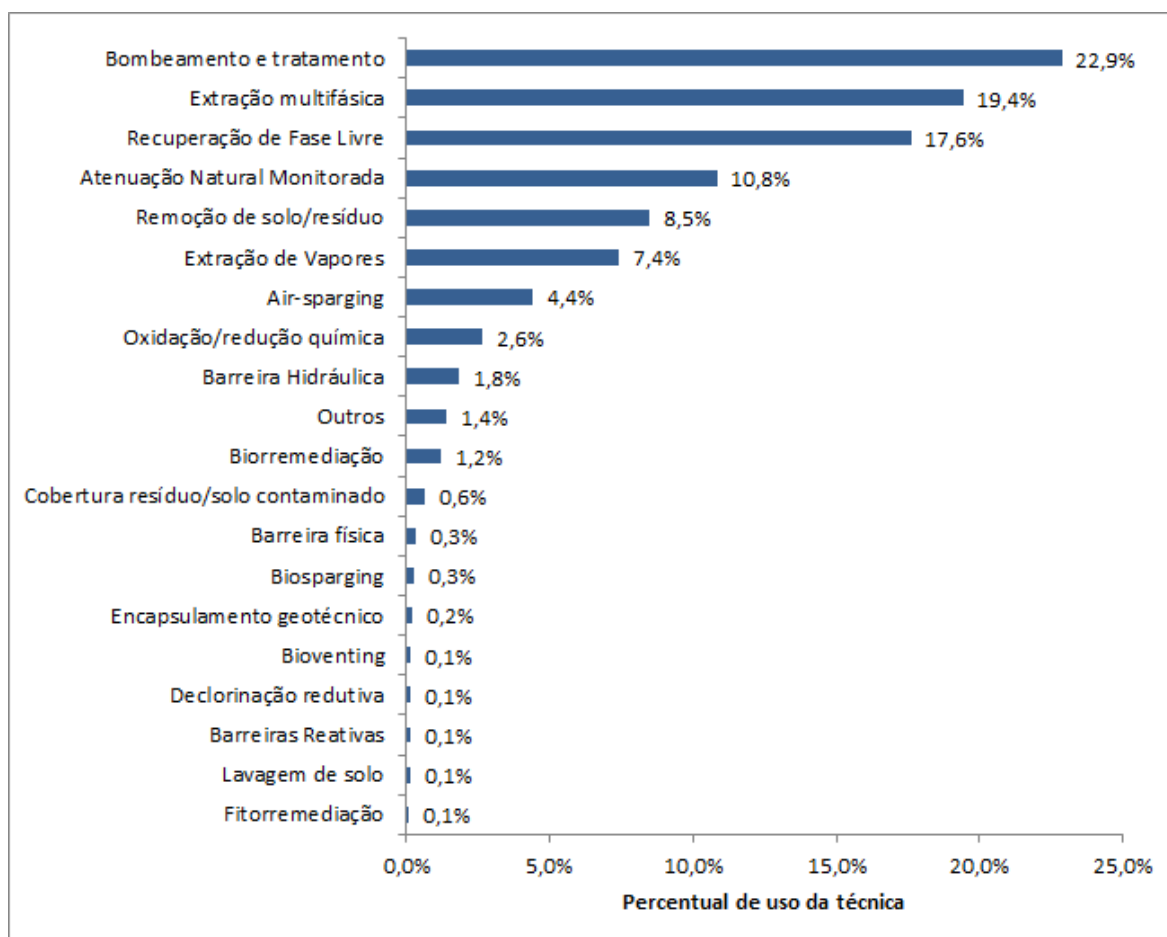


Figura 5: Técnicas empregadas na remediação de áreas contaminadas no estado de São Paulo.

Fonte: adaptado de CETESB, 2012

Segundo EPA (2010), a seleção de técnicas de remediação *in situ* tem aumentado constantemente desde o ano de 1986, chegando a 30% das tecnologias utilizadas na remediação de água subterrânea nos Estados Unidos em 2010. As tecnologias de remediação *in situ* mais utilizadas no país são a extração de vapores do solo, *air sparging*, extração multifásica e tratamentos térmicos, sendo observado um grande aumento na utilização de bioremediação e tratamentos químicos *in situ*. A seleção da técnica de bombeamento e tratamento estabilizou em 30% no ano de 2010 depois de cair significativamente a partir de meados da década de 1990, quando a técnica perfazia cerca de 90% de uso nos Estados Unidos. A utilização de atenuação natural monitorada no país vem apresentando uma ligeira queda a cada ano desde 2005, alcançando o índice de 26% no ano de 2010. Somadas, as técnicas de remediação *in situ*, bombeamento e tratamento e atenuação natural monitorada perfazem aproximadamente 90% das técnicas utilizadas para remediação de áreas contaminadas nos Estados Unidos.

O presente trabalho não tem a intenção de descrever todas as técnicas utilizadas na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, mas sim de apresentar as tecnologias de maior utilização, com base nas informações presentes nos inventários da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). As técnicas apresentadas a seguir são: *air sparging*, biorremediação, bombeamento e tratamento, extração de vapores do solo, extração multifásica e oxidação química *in situ*.

2.5.1 Air sparging

A técnica de *air sparging* consiste basicamente na injeção de ar na zona saturada do solo, favorecendo a transferência dos hidrocarbonetos para a fase vapor e reduzindo as concentrações dos contaminantes voláteis em fase residual ou dissolvida. O *air sparging* é muitas vezes utilizado acompanhado de um sistema de extração de vapores do solo, pois o ar é ventilado para a zona não saturada do solo e recolhido por este sistema, aumentando a eficiência da técnica (MCCRAY e FALTA, 1996).

Segundo Mohamed *et al.* (2005), o uso de *air sparging* com injeção de ar quente promove uma maior eficiência na remoção de contaminantes. A partir da realização de experimentos, o autor encontrou um aumento de aproximadamente 9% na eficiência da remediação.

Segundo Neto *et al.* (2000), a aplicabilidade do *air sparging* depende das propriedades dos contaminantes e da hidrogeologia do sítio. Os contaminantes devem ser voláteis, de fácil partição para a fase gasosa e de fácil remoção num fluxo gasoso; enquanto que o sítio deve apresentar características geológicas favoráveis: permeabilidade hidráulica e porosidade elevadas. Na Tabela 1 são apresentados os valores limites dos fatores que devem ser considerados na utilização de *air sparging*.

Tabela 1: Características do contaminante e do solo para a aplicação da tecnologia *air sparging*.

Fator	Parâmetro	Limite/Faixa Desejada
Contaminante	Pressão de Vapor	> 1 torr (mm Hg)
	Volatilidade	$k > 10^{-5}$ atm.m ³ /mol
	Solubilidade	< 20.000 mg/L
	Biodegradabilidade	DBO ₅ > 0,01 mg/L
Geologia	Heterogeneidade	Inexistência de camadas impermeáveis acima dos pontos de sparge.
	Condutividade Hidráulica	$> 10^{-5}$ cm/s se horizontal:Vertical é < 2:1
	Condutividade Hidráulica	$> 10^{-4}$ cm/s se horizontal:Vertical é > 3:1
Físico	Profundidade do Sparge	> 4 pés, < 30 pés
	Profundidade da água	> 4 pés

Fonte: WILSON, 1995.

O alvo para o uso desta tecnologia são áreas contaminadas por compostos voláteis, halogenados, não-halogenados e óleos. Essa técnica vem sendo amplamente utilizada na Europa desde 1990, e tem sido cada vez mais implementada nos Estados Unidos e Canadá. Na Alemanha, é empregada desde 1985 e foi introduzida nos Estados Unidos em 1990. No Brasil, o primeiro exemplo do uso dessa tecnologia deu-se no Polo Cloroquímico de Alagoas (NETO *et al.*, 2000).

2.5.2 Biorremediação

A biorremediação é um processo no qual os microrganismos degradam contaminantes orgânicos que em condições favoráveis são transformados em produtos sem toxicidade como dióxido de carbono e água ou ácidos orgânicos e metano. O processo de biorremediação corresponde à adição de microrganismos e/ou o suprimento de oxigênio e nutrientes necessários para a sobrevivência e crescimento do microrganismo no solo (LECOMTE, 1999).

Nas condições subsuperficiais encontram-se populações de microorganismos geralmente formadas por bactérias, fungos, algas e protozoários. As bactérias presentes na zona saturada variam com as características específicas do aquífero, mas de maneira geral, as que predominam são as bactérias aeróbias. Os principais mecanismos de biotransformação de contaminantes orgânicos no solo são efetuados nos biofilmes, que são bactérias e polímeros extracelulares aderidos à subsuperfície e que obtêm energia e nutrientes durante o fluxo da água subterrânea (MARIANO, 2006).

A habilidade de microrganismos degradarem benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) é conhecida desde 1908, quando Stormer isolou a bactéria *Bacillus hexabovorum* que apresentou capacidade de crescer aerobicamente em meio contendo tolueno e xileno. A existência de degradadores de BTEX é fato largamente aceito, além disso, estes microrganismos estão amplamente distribuídos. A capacidade de microrganismos naturais do solo em degradar BTEX foi primeiro demonstrada por Gray e Thornton em 1928. Estes pesquisadores encontraram, entre 245 espécies de bactérias presentes em amostras de solos não contaminados, 146 capazes de degradar hidrocarbonetos (MARIANO, 2006).

A biorremediação pode ser utilizada em qualquer tipo de solo, embora seja difícil o suprimento de oxigênio e nutrientes em solos com baixa permeabilidade hidráulica. Além disso, altas concentrações de contaminantes podem ser tóxicas aos microorganismos (SHARMA e REDDY, 2004).

2.5.3 Bombeamento e tratamento

A técnica de bombeamento e tratamento é uma das mais utilizadas técnicas de remediação de água subterrânea, sendo adequada para contaminantes orgânicos presentes em fase livre ou dissolvida. Sua aplicação consiste na extração de água contaminada de aquíferos, através de poços de extração, para posterior tratamento da água fazendo uso de diversas tecnologias convencionais de tratamento de água e efluente, sendo que a água subterrânea tratada pode ser reinjetada no aquífero após o tratamento (VOUDRIAS, 2001).

Os sistemas de bombeamento e tratamento podem ser construídos com o objetivo de conter e prevenir a expansão da zona de contaminação e/ou reduzir as concentrações de contaminantes dissolvidos, de modo a atingir o nível de descontaminação desejado. Para isto os poços de bombeamento devem estar precisamente posicionados de modo que a pluma de contaminação esteja envolvida pela zona de captura do sistema de poços (SUTHERSAN, 1999).

Geralmente o sistema de bombeamento e tratamento é utilizado em conjunto com outras tecnologias, pois o ponto forte da técnica está associado ao controle hidráulico da contaminação em fase livre e dissolvida, assim como na rápida redução da concentração

de contaminantes em fase dissolvida e remoção de massa de contaminantes em fase livre. No entanto, a técnica é limitada no que diz respeito ao alcance dos critérios de descontaminação aceitáveis, dentro de padrões estabelecidos por critérios de saúde humana e/ou ambientais (EPA, 2000).

2.5.4 Extração de vapores do solo

O Sistema de Extração de Vapores do Solo (EVS) envolve a remoção induzida de compostos orgânicos voláteis situados na zona não-saturada. A extração é feita através de pressão negativa promovida em subsuperfície por bombas de vácuo que criam um gradiente de pressão que favorece o deslocamento de contaminantes em fase vapor, do solo para os pontos de extração. O vapor extraído é tratado antes de ser lançado na atmosfera (MIRSAL, 2008).

Esta tecnologia tem provado ser eficaz na redução de concentrações de compostos orgânicos voláteis e alguns compostos orgânicos semi-voláteis encontrados em produtos de petróleo. Em geral, um contaminante é considerado um bom candidato para uso da técnica EVS se ele tiver pressão de vapor acima de 0,5 mmHg e constante de Henry acima de 0,01. Além disso, esta tecnologia é aplicável onde os solos são relativamente homogêneos e com permeabilidade superior a 10^{-7} cm/s (SHARMA e REDDY, 2004).

A injeção de ar quente ou vapor pode ser utilizada para promover a volatilização dos produtos mais pesados do petróleo, devido ao aumento da pressão de vapor dos componentes com a temperatura. No entanto, o custo energético requerido para a volatilização dos compostos pode ser tão alto que a técnica adicional de volatilização fica inviabilizada economicamente (EPA, 2000).

O EVS geralmente não é apropriado para uso em áreas onde o nível do lençol freático está localizado a menos de 1 metro abaixo da superfície, além disso, considerações especiais devem ser feitas para áreas com o nível do lençol freático localizado a menos de 3 metros abaixo da superfície, pois a elevação do nível do lençol freático pode acontecer nas regiões de extração, inundando os poços ou linhas de extração e reduzindo ou eliminando o vácuo (ABDANUR, 2005).

2.5.5 Extração Multifásica

Dentre as técnicas de tratamento de áreas contaminadas, a extração multifásica tem sido apontada como uma alternativa eficiente, segura e pouco onerosa para remoção de hidrocarbonetos, e enquadra-se como uma das mais utilizadas em postos revendedores de combustíveis (GREGORCZYK e PICCIONI, 2011).

A extração multifásica é uma tecnologia de remediação *in situ* que se baseia na remoção de massa a vácuo, possibilitando a extração da fase livre, fase vapor e fase dissolvida da matriz do solo. A extração ocorre por meio da instalação de um sistema de ventilação a vácuo em poços de extração distribuídos na área de interesse, visando criar uma zona de influência do sistema em toda a extensão da pluma de contaminação (EPA, 2000).

Os efluentes bombeados a partir dos poços de extração são direcionados inicialmente para um tanque onde se dará a separação das fases líquida e gasosa. Os gases contendo compostos orgânicos voláteis são direcionados, através de um compressor, para o tratamento e redução de suas concentrações em filtros de carvão ativado. A água

contendo hidrocarbonetos em fase livre e dissolvida é direcionada a uma caixa separadora água e óleo e posteriormente para um sistema de tratamento de efluentes líquidos convencional. Os hidrocarbonetos em fase livre captados após o processo de separação devem ser armazenados visando à destinação adequada (EPA, 2000).

Esse método apresenta boa adaptação a solos com elevada permeabilidade e possui bom desempenho na remoção de produto retido na fase residual. Possui a vantagem de recuperar simultaneamente fase livre, vapores e água subterrânea. No entanto, podem ocorrer problemas de emulsão dificultando a separação água/óleo devido ao bombeio simultâneo das fases, além de a técnica perder eficiência em terrenos de baixa permeabilidade e profundidades rasas (menor que 7 metros) (GREGORCZYK e PICCIONI, 2011).

2.5.6 Oxidação química *in situ*

A oxidação química *in situ* pode ser aplicada em uma grande variedade de tipos de solo, sendo utilizada para tratar compostos orgânicos voláteis incluindo organoclorados como dicloroetano, tricloroetano e tetracloroetano; hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos; e compostos orgânicos semi-voláteis como pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e bifenilas policloradas (IRTC, 2005).

A técnica envolve a introdução de um oxidante químico no subsolo com o objetivo de transformar os contaminantes em espécies químicas menos perigosas. Existem diversos reagentes oxidantes, no entanto, os mais utilizados são permanganatos, peróxido de hidrogênio, reagente Fenton, persulfatos e ozônio. A Tabela 2 mostra a receptividade dos diversos reagentes oxidantes na remediação de alguns contaminantes orgânicos (ESKES, 2012).

A técnica possui a vantagem de o tempo de remediação ser geralmente menor que outras técnicas, uma vez que a injeção de um oxidante forte torna a reação mais rápida, no entanto, deve-se atentar para a demanda de oxidante do solo, pois esta demanda reduz a eficiência de oxidação dos compostos de interesse. Para tanto, o solo a ser remediado deve possuir baixo teor de matéria orgânica e baixa concentração de compostos redutores, pois estes constituintes do solo aumentam a massa de oxidante que deve ser injetada, aumentando por consequência o custo de tratamento. Além disso, a técnica deve ser utilizada com cautela, fazendo-se um estudo preliminar das possíveis alterações na geoquímica natural do aquífero (ESKES, 2012).

Tabela 2: Receptividade dos diversos reagentes oxidantes na remediação de alguns contaminantes orgânicos.

Oxidante	Contaminantes		
	Elevada Tratabilidade	Moderada Tratabilidade	Baixa Tratabilidade
Fenton	PCE, TCE, DCE, COV, CB	DCA, CH ₂ Cl ₂	TCA, CT, CHCl ₃
Permanganato	PCE, TCE, DCE, COV		TCA, CT, CHCl ₃ , DCA, CB, CH ₂ Cl ₂
Persulfato + Fe	PCE, TCE, DCE, COV, CB	DCA, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	TCA, CT
Persulfato + calor	CVOC		
Ozônio	PCE, TCE, DCE, COV, CB	DCA, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , TCA, CT	

Fonte: adaptado de ESKES, 2012.

3 Estudos de Caso

Este trabalho consta de duas partes. A primeira parte apresenta uma compilação de estudos de caso encontrados na literatura, visando avaliar a aplicabilidade e eficiência das técnicas discutidas, sendo elas: *air sparging*, biorremediação, bombeamento e tratamento, extração de vapores do solo, extração multifásica e oxidação química *in situ*. A segunda parte consiste no detalhamento de um estudo de caso de contaminação com hidrocarbonetos no Terminal Marítimo de Rio Grande, fazendo uma avaliação do histórico da contaminação na área e discutindo os resultados obtidos e fenômenos observados.

3.1 Compilação de estudos de caso de remediação de áreas contaminadas

3.1.1 Metodologia

Para a realização deste trabalho foram compilados, a partir de revisão da literatura, vinte estudos de caso de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo e solventes orgânicos clorados obtidos a partir destes hidrocarbonetos. Os estudos de caso abrangem todas as técnicas de remediação já discutidas, e trazem informações quanto ao tempo de duração da remediação, matriz remediada (solo e/ou água subterrânea), contaminantes presentes e suas concentrações no início e término da operação das técnicas de remediação.

Grande parte dos estudos de caso selecionados neste trabalho foi obtida a partir de um banco de dados mantido pela *Federal Remediation Technologies Roudtable*, organização do Governo Federal dos Estados Unidos responsável pelo gerenciamento dos programas americanos na área de remediação de áreas contaminadas. Buscaram-se também outros estudos de caso na literatura, principalmente internacional, uma vez que são praticamente inexistentes no Brasil estudos de caso publicados que envolvam a maioria das técnicas descritas neste trabalho.

A eficiência na remoção de contaminantes de cada sistema foi obtida pela equação 4 (SHARMA e REDDY, 2004).

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

- ε : eficiência da remediação;
- C_f : concentração final do contaminante;
- C_0 : concentração inicial de contaminante.

3.1.2 Avaliação e discussão dos resultados

Os vinte estudos de caso que compõem esta compilação de dados representam um número limitado considerando a grande variedade de solos, contaminantes de hidrocarbonetos e técnicas de remediação existentes. Além disso, os dados não são oriundos de experimentos controlados, mas de técnicas aplicadas em campo, visando alcançar os critérios de descontaminação estabelecidos pelas agências ambientais. Desta

maneira, a extrapolação dos dados obtidos por esta compilação deve ser feita de forma cautelosa, objetivando-se apenas a análise de tendências e observações que podem auxiliar na escolha de uma técnica de remediação, indicando de forma preditiva a performance de cada técnica. A Tabela 3 mostra os estudos de caso de remediação de áreas contaminadas compilados.

De uma maneira geral, os estudos de caso apresentados tiveram os seguintes percentuais de redução de contaminantes:

- Dois sistemas atingiram redução inferior a 70%, sendo estes os de número 7 e 5 (apenas para xilenos);
- Dois sistemas atingiram redução entre 70 e 80%, sendo estes os de número 9 e 16 (apenas para MTBE);
- Oito sistemas atingiram redução entre 80 e 90%, sendo estes os de número 5 (apenas para MTBE e benzeno), 10, 11, 12, 13, 14, 18 e 20 (apenas para BTEX);
- Onze sistemas atingiram redução superior a 90%, sendo estes os de número 1, 2, 3, 4, 6, 8, 15, 16 (apenas para benzeno), 17, 19 e 20 (apenas para MTBE).

A técnica de bombeamento e tratamento, quando aplicada em conjunto com outras técnicas como *air sparging*, extração de vapores do solo e oxidação química *in situ* (casos 12 e 13), alcançou maiores reduções nas concentrações de contaminantes quando comparado ao seu uso exclusivo (casos 9, 10 e 11). Esta constatação reafirma o ponto forte da técnica, que está relacionado à contenção e rápida redução na concentração de contaminantes, sendo limitada no que diz respeito à remediação de baixas concentrações de hidrocarbonetos.

As áreas remediadas pela técnica de oxidação química *in situ* apresentaram boas eficiências de remoção e curtos períodos de tempo. O caso de número 15 apresentou remoção de 99% de contaminantes em apenas um mês de operação. Já o caso de número 14 apresentou desempenho inferior, com 87% de remoção em sete meses de operação.

O uso exclusivo da técnica de extração de vapores do solo é feito somente quando a contaminação restringe-se à zona não-saturada do solo. Quando a contaminação estende-se à zona saturada, a técnica de *air sparging* é comumente utilizada em conjunto com a técnica de extração de vapores do solo. Tanto para a técnica de *air sparging* (caso 2) quanto para a extração de vapores do solo (caso 5), a remediação do composto MTBE atingiu eficiências maiores quando comparada a eficiência de remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e naftaleno. Esta constatação deve estar relacionada à pressão de vapor de cada substância, parâmetro este citado em literatura como de fundamental importância para uma boa eficiência na aplicação destas técnicas.

No uso da técnica de biorremediação, a eficiência na remoção do composto MTBE também apresentou valores superiores aos de remoção de BTEX. Isto está relacionado a uma maior biodegradabilidade do MTBE em relação ao BTEX. Mariano (2006) verificou que a presença de MTBE na gasolina reduz em 5% a biodegradabilidade de outros compostos presentes na mesma, devido à biodegradação preferencial do MTBE. Já no uso da técnica de extração multifásica, a eficiência na remoção de MTBE foi inferior à de BTEX.

Tabela 3: Estudos de caso de remediação de áreas contaminadas.

Tecnologia	Identificação da Área Contaminada	Tempo de Remediação (meses)	Remediação de solo e/ou água subterrânea	Contaminantes Presentes	Concentração Inicial	Concentração ao Término da Remediação	Eficiência da Remediação
<i>Air Sparging</i>	(1) Verona Well Field, Michigan, EUA (LECOMTE, 1999)	14	Solo e água subterrânea	Solventes clorados + BTX	1g/kg	0,1 mg/kg	99,9%
<i>Air Sparging</i>	(2) Eaddy Brothers, EUA (FRTR, 2012)	-	Solo e água subterrânea	MTBE, BTEX e Naftaleno	-	-	MTBE: 99,9%; BTEX: 99%; Naftaleno: 96%
<i>Air Sparging</i>	(3) US Department of Energy, Carolina do Sul, EUA (SHARMA e REDDY, 2004)	13	Solo e água subterrânea	Tricloroetileno, tetracloroetileno	124 µg/L	2 µg/L	98%
Extração de Vapores do Solo	(4) Luke Air Force Base, Arizona, EUA (FRTR, 2012)	14	Solo	BTEX	16 mg/kg	0,64 mg/kg	Benzeno: 96%
Extração de Vapores do Solo	(5) Eight Service Stations, Maryland, EUA (FRTR, 2012)	84	Solo	MTBE e BTEX	MTBE: 6.139 µg/kg Benzeno: 5.511 µg/kg Xilenos: 8.539 µg/kg	MTBE: 791 µg/kg Benzeno: 1.088 µg/kg Xilenos: 2.859 µg/kg	MTBE: 87% Benzeno: 80% Xilenos: 67%

Tabela 3: Estudos de caso de remediação de áreas contaminadas. (Continuação)

Tecnologia	Identificação da Área Contaminada	Tempo de Remediação (meses)	Remediação de solo e/ou água subterrânea	Contaminantes Presentes	Concentração Inicial	Concentração ao Término da Remediação	Eficiência da Remediação
Extração de Vapores do Solo	(6) Hill Air Force Base, Utah, EUA (FRTR, 2012)	24	Solo	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	411 mg/kg	6 mg/kg	99%
<i>Air Sparging</i> / Extração de Vapores	(7) Refinaria Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil (ABDANUR, 2005)	12	Solo e água subterrânea	BTEX	Água Subt.: 48,65 mg/L Solo: 8,84 mg/kg solo	Água Subt.: 25,71 mg/L Solo: 3,49 mg/kg solo	Água Subt.: 47% Solo: 61%
Bombeamento e Tratamento	(8) Refinaria Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil (ABDANUR, 2005)	12	Fase Livre	BTEX - Fase Livre	-	-	98% de redução na espessura de fase livre
Bombeamento e Tratamento	(9) Old Mill, Ohio, EUA (FRTR, 2012)	96	Água subterrânea	COV	6,1 mg/L	1,4 mg/L	77%
Bombeamento e Tratamento	(10) Strasbourg, França (LECOMTE, 1999)	12	Água subterrânea	Tetracloroetileno	142 µg/L	18 µg/L	87%
Bombeamento e Tratamento	(11) Camp LeJeune Carolina do Norte, EUA (FRTR, 2012)	33	Água subterrânea	BTEX	3048 µg/L	440 µg/L	86%

Tabela 3: Estudos de caso de remediação de áreas contaminadas. (Continuação)

Tecnologia	Identificação da Área Contaminada	Tempo de Remediação (meses)	Remediação de solo e/ou água subterrânea	Contaminantes Presentes	Concentração Inicial	Concentração ao Término da Remediação	Eficiência da Remediação
Bombeamento e Tratamento e <i>Air Sparging</i>	(12) Crescent City, EUA (FRTR, 2012)	84	Solo e água subterrânea	COV	40 g/L	5 g/L	88%
Bombeamento e Tratamento, <i>Air Sparging</i> /Extração de Vapores e Oxidação Química <i>in Situ</i>	(13) South Hope, EUA (FRTR, 2012)	48	Solo e água subterrânea	COV	84 g/L	9 g/L	89%
Oxidação Química <i>In Situ</i>	(14) Naval Air Station Pensacola, Florida, EUA (FRTR, 2012)	7	Solo e água subterrânea	Tetracloroetileno	3,6 mg/L	0,485 mg/L	87%
Oxidação Química <i>In Situ</i>	(15) Park Avenue, Texas, EUA (FRTR, 2012)	1	Solo e água subterrânea	Xilenos	1 µg/L	0,01 µg/L	99%
Extração Multifásica	(16) Scotchman, Carolina do Sul, EUA (FRTR, 2012)	12	Solo e água subterrânea	BTEX, MTBE e Naftaleno	MTBE: 37 mg/L Benzeno: 14 mg/L	MTBE: 9,8 mg/L Benzeno: 1,3 mg/L	MTBE: 74% Benzeno: 91%

Tabela 3: Estudos de caso de remediação de áreas contaminadas. (Continuação)

Tecnologia	Identificação da Área Contaminada	Tempo de Remediação (meses)	Remediação de solo e/ou água subterrânea	Contaminantes Presentes	Concentração Inicial	Concentração ao Término da Remediação	Eficiência da Remediação
Extração Multifásica	(17) Sparks Solvents/Fuel Superfund Site, Nevada, EUA (FRTR, 2012)	32	Solo e água subterrânea	MTBE e BTEX	MTBE: 600 µg/L BTEX: 1.272 µg/L	MTBE: 60 µg/L BTEX: 12 µg/L	MTBE: 90% BTEX: 99%
Biorremediação	(18) Naval Construction Battalion Center, California, EUA (FRTR, 2012)	3	Água subterrânea	MTBE	8 µg/L	1 µg/L	88%
Biorremediação	(19) Gas Station, Connecticut, EUA (FRTR, 2012)	18	Solo e água subterrânea	MTBE e BTEX	MTBE: 6.000 µg/L BTEX: 14.000 µg/L	MTBE: 70 µg/L BTEX: 500 µg/L	MTBE: 99% BTEX: 96%
Biorremediação	(20) Brownfield Site, Tennessee, EUA (FRTR, 2012)	12	Solo e água subterrânea	MTBE e BTEX	MTBE: 5.000 µg/L BTEX: 8.000 µg/L	MTBE: 200 µg/L BTEX: 1.000 µg/L	MTBE: 96% BTEX: 88%

A duração da remediação não pode ser relacionada com a performance da técnica nos estudos de caso compilados, uma vez que tem-se desde o sistema de número 15 que apresentou remoção de 99% em um mês de remediação, até o sistema de número 9 que apresentou remoção de 77% em noventa e seis meses de remediação. O aumento do tempo de remediação certamente contribui para um aumento na eficiência da remoção de contaminantes, no entanto esta variável deve estar mascarada pelo efeito de outros fatores nos estudos de caso selecionados.

3.2 Estudo de caso Terminal de Rio Grande

O levantamento de dados necessários para a avaliação deste estudo de caso foi realizado no banco de dados da empresa responsável pelo Terminal Marítimo de Rio Grande. Para elaboração do presente trabalho de conclusão, o autor buscou resultados dos monitoramentos de concentração de contaminantes em água subterrânea, concentração de COVs em linhas de extração de vapores, e espessura de hidrocarbonetos em fase livre. Além disso, buscou informações históricas do estudo de caso, bem como características hidrogeológicas da área.

O esforço deste trabalho está focado no relato e descrição das operações de remediação, avaliação, interpretação dos resultados e busca de informações complementares na literatura. Desta forma, foram avaliados:

- As características da área e dos contaminantes, comparando-as com valores orientadores da literatura;
- A evolução da concentração de COVs em linhas de extração, propondo uma nova forma de operação do sistema de remediação;
- A concentração de contaminantes em água subterrânea, discutindo seu comportamento em função do tempo, e comparando com dados de precipitação pluviométrica obtidos para este trabalho;
- As eficiências da técnica de *air sparging*/extração de vapores do solo, definindo os períodos avaliados e fazendo os cálculos de concentração média inicial e final de cada contaminante em todos os poços de monitoramento;
- A evolução da espessura de hidrocarbonetos em dois poços nesta mesma área contaminada, levantando hipóteses para explicar o comportamento observado.

3.2.1 Metodologia

A área estudada neste capítulo está localizada no Superporto de Rio Grande, e é caracterizada por área de tancagem de benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno, ETBE e etanol, sendo que etanol e éter-etil-terc-butílico (ETBE) estão armazenados no local desde 2008, quando substituíram o metanol e éter-metil-terc-butílico (MTBE), armazenados anteriormente a isto. A área afetada pela contaminação é de aproximadamente 1100 m². A Figura 6 mostra a localização da área em estudo.

A empresa responsável pelo Terminal de Rio Grande realiza monitoramento das águas subterrâneas locais desde 1990, quando foram instalados os primeiros poços de monitoramento na área. No ano de 2002 os trabalhos de investigação ambiental



Figura 6: Localização da área em estudo.

confirmaram a presença de benzeno, MTBE, tolueno, xilenos e hidrocarbonetos com número de carbonos na molécula igual ou superior a nove (C9+totais), sendo todos compostos obtidos pelo refino do petróleo cru. As principais características físico-químicas dos compostos químicos de interesse são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais características físico-químicas dos compostos químicos de interesse para o estudo de caso.

Componente	Peso Molecular (g/mol)	Massa Específica (g/cm ³)	Pressão de Vapor (mmHg)	Solubilidade (mg/L)	Coef. De difusividade em água (cm ² /s)
Benzeno	78,0	0,88	9,5E+1	1,75E+3	9,8E-6
Tolueno	92,1	0,87	2,8E+1	5,26E+2	8,6E-6
Xilenos	106,2	0,87	8,8	1,98E+2	8,5E-6
MTBE	88,2	0,74	2,5E+2	4,80E+4	9,0E-6

Fonte: INCROPERA e DEWITT, 2003.

O solo da região é caracterizado por uma porosidade estimada em 0,28, condutividade hidráulica de $1,13 \times 10^{-4}$ cm/s e gradiente hidráulico de 0,01 m/m. A profundidade média do nível de água do lençol freático é de aproximadamente 1,5 m. Devido à sazonalidade decorrente principalmente da maré, os contaminantes encontram-se parcialmente na zona não saturada e parcialmente na zona saturada do solo (HIDROPLAN, 2001).

Comparando as características dos contaminantes envolvidos na área em estudo com valores recomendados pela literatura para utilização da tecnologia de *air sparging*/extração de vapores do solo (AS/EVS), foi possível perceber que as pressões de vapor de todos os contaminantes presentes na área eram superiores à recomendada, além da condutividade hidráulica do solo e da profundidade média da água também atender aos valores indicadores encontrados na literatura, apontando esta técnica como uma boa alternativa para a remediação da área. Desta forma, a empresa optou pela tecnologia de AS/EVS que iniciou sua operação no ano de 2003 e segue até o presente momento, a partir da qual o presente autor realizou um levantamento da série histórica de monitoramentos na área contaminada. Os dados utilizados referem-se aos monitoramentos de concentração de compostos orgânicos voláteis nas linhas de extração do sistema de remediação instalado no local, concentração de contaminantes em água

subterrânea, e espessura de hidrocarbonetos em fase livre em poços onde foi aplicada a técnica de bombeamento e tratamento.

As concentrações dos compostos orgânicos voláteis foram medidas em quatro linhas de extração nos primeiros meses de operação do sistema. As medidas foram feitas por meio de um fotoionizador portátil (PID). As amostras de água subterrânea foram coletadas semestralmente, em vinte e quatro poços de monitoramento, e analisadas com relação à concentração de benzeno, tolueno, xilenos, MTBE e C9+totais. Para mostrar os resultados obtidos nas campanhas de amostragem foi feita uma média aritmética das concentrações de cada contaminante encontradas em todos os poços, visando uma análise global da área contaminada. Os resultados foram avaliados a partir do ano de 2004, devido à instalação de alguns poços de monitoramento que foram construídos somente nesse período. Para os resultados de concentração abaixo do limite de detecção da técnica analítica utilizada, a concentração considerada para o cálculo de concentração média foi igual ao próprio limite de detecção.

Para verificar a eficiência na remediação da área pela técnica de *air sparging*/extração de vapores do solo utilizou-se a equação 4. As concentrações médias utilizadas no cálculo de eficiência foram escolhidas tomando-se o cuidado de avaliar resultados obtidos em períodos de pluviosidade similar, visando minimizar a influência da sazonalidade neste cálculo. Desta maneira, o monitoramento de outubro de 2004 foi utilizado para concentração inicial, e o monitoramento de outubro de 2011 foi utilizado para concentração final. A eficiência da remediação foi calculada para cada contaminante, separadamente.

Em poços de monitoramento identificados como PM-07 e PM-21, localizados na mesma área contaminada, foi utilizada a técnica de bombeamento e tratamento no período de novembro de 2004 a julho de 2008, uma vez identificada a presença de hidrocarbonetos em fase livre nos dois poços. A medição da espessura de fase livre nestes poços foi feita utilizando medidores de interface. Este equipamento é montado em um carretel onde se encontra uma fita milimetrada com um condutivímetro na sua extremidade. O condutivímetro informa a diferença de condutividade quando ocorre a troca de fase livre (orgânica) para fase aquosa.

3.2.2 Resultados e avaliação do estudo de caso

3.2.2.1 Remediação por *air sparging*/extração dos vapores do solo

Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações de compostos orgânicos voláteis (COV) nas quatro linhas de extração instaladas na área em remediação. As medições foram feitas em seis dias diferentes.

Os resultados dos monitoramentos mostram que as concentrações de compostos orgânicos voláteis obtidas reduziram-se no decorrer de um dia, menos no dia 16 de dezembro de 2003, além de serem observados resultados nulos nas medições. A tendência de redução na concentração pode ser justificada pela limitação da taxa de transferência dos contaminantes da fase líquida para a fase vapor em relação ao tempo de bombeamento.

Tabela 5: Medição de compostos orgânicos voláteis nas linhas de extração (ppm).

Período	Horário	Concentração de COV nas linhas de extração			
		L1	L2	L3	L4
28/06/2003	12:47	0	0	332	0
29/06/2003	08:15	0	0	0	0
	09:30	0	0	0	0
	11:34	0	0	364	0
06/10/2003	12:30	0	0	280	300
	14:38	230	30	120	200
	16:11	60	0	70	250
10/11/2003	12:00	0	0	0	0
	14:00	0	0	0	0
	15:00	0	0	0	0
	16:00	0	0	0	0
16/12/2003	07:00	143	114	148	26
	09:00	66	34	4	12
	11:00	65	40	25	77
	13:00	120	85	125	150
14/01/2004	11:15	0	0	0	0
	13:50	0	0	0	0
	15:00	0	0	0	0
	17:20	0	0	0	0

Reddy e Adams (2008) utilizaram a equação 5 para calcular a concentração de compostos orgânicos voláteis na fase vapor.

$$C_g = C_w \times H_c \times \left\{ 1 - \left[\frac{K_{Ia} \times V_w}{Q_g \times H_c} \right] \times \left(\frac{t}{t_r} \right) \right\} \quad (5)$$

Onde:

- C_g : Concentração de COV na fase vapor (mg/L);
- C_w : Concentração de COV na fase aquosa (mg/L);
- H_c : Constante adimensional da lei de Henry;
- K_{Ia} : Coeficiente de transferência de massa fases aquosa/vapor (1/min);
- Volume de água (L);
- Q_g : Vazão de gás (L/min);
- t : tempo;
- t_r : tempo de retenção do ar na zona de influência.

A equação 5 mostra que a concentração de COV na fase vapor aumenta com o aumento do tempo de retenção do ar na zona de influência. Desta forma, a operação do sistema de extração de vapores poderia ser alterada, passando a utilizar uma taxa de extração menor ou regime intercalado entre períodos funcionando e parado. No caso de verificar-se um funcionamento satisfatório do sistema, a redução na taxa de extração ou operação em regime intercalado proporcionaria uma redução no consumo de energia. Além disso, percebe-se nas medições de COV, a presença de maiores concentrações de contaminantes nas linhas de extração de vapor em horários de temperatura mais alta do dia. Isto pode ser justificado pela relação diretamente proporcional existente entre a pressão de vapor dos contaminantes e sua temperatura.

A diminuição e valores nulos obtidos apontam para uma boa eficiência da técnica, entretanto, os valores nulos obtidos em alguns meses de monitoramento não indicam a completa remediação da área, uma vez que o rebaixamento no nível d'água pode influenciar nesse resultado, pois as maiores contaminações se estabelecem na zona capilar do solo, devido às características dos contaminantes. Deste modo, para verificar a evolução da remediação, foram avaliados os resultados das análises químicas em água subterrânea. A sazonalidade interfere diretamente no comportamento das concentrações dos compostos químicos de interesse identificados nos poços de monitoramento, desta forma, a Figura 7 apresenta os resultados obtidos nos monitoramentos de água subterrânea juntamente à precipitação registrada no período de janeiro de 2006 a maio de 2012 na cidade de Rio Grande, período disponível para consulta no site da defesa civil do estado do Rio Grande do Sul.

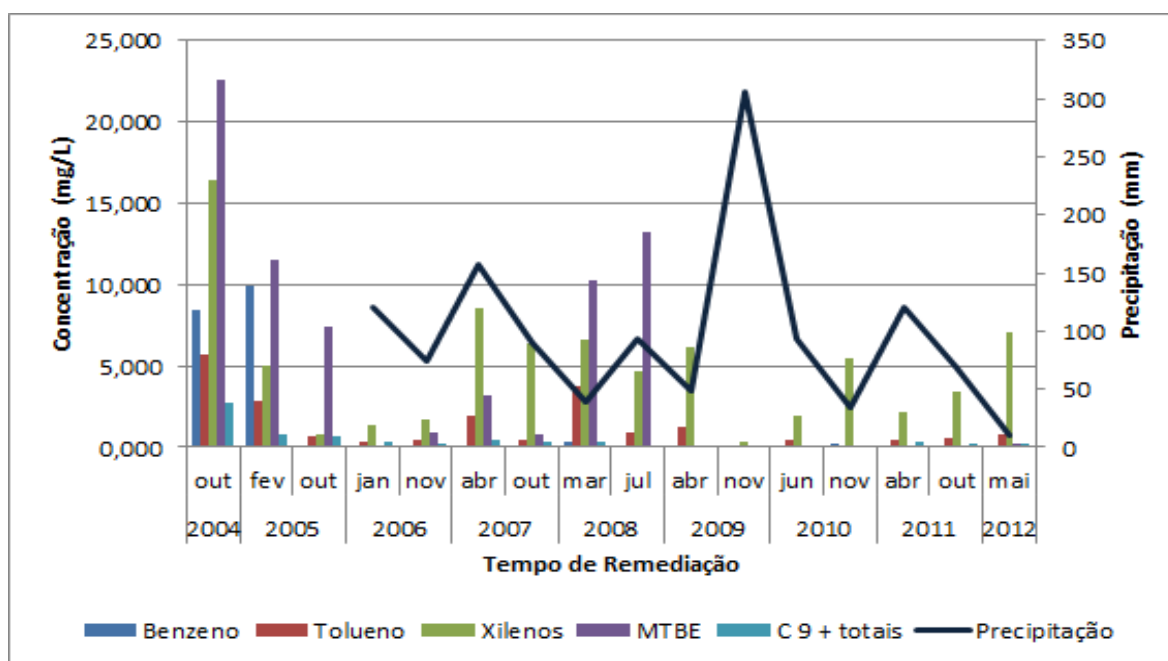


Figura 7: Concentração dos contaminantes na água subterrânea e precipitação pluviométrica em função do tempo de remediação.

O acompanhamento dos monitoramentos realizados mostra que as concentrações de contaminantes caíram durante o período de remediação. Uma maior taxa de redução de contaminantes é visualizada no início da remediação, quando o fenômeno de advecção limita a remoção de contaminantes. A taxa de redução de contaminantes diminui com o tempo, quando o processo de difusão passa a limitar a remediação. Para o benzeno, a concentração acima de 8.000 ppm no início da remediação apresentou uma queda a

partir do monitoramento de outubro de 2005, mantendo-se abaixo de 300 ppm. O mesmo é percebido para o contaminante C9+ totais, que apresentava concentração de 2.700 ppm no início da remediação e manteve sua concentração abaixo de 300 ppm a partir do monitoramento de outubro de 2007. Para o MTBE, tolueno e xilenos, percebe-se uma rápida redução nas concentrações quando do início da remediação em outubro de 2004 até janeiro de 2006. Nos anos de 2007 e 2008 verifica-se um aumento nas concentrações destes contaminantes que voltam a reduzir-se somente no início do ano de 2009. A partir de 2010, somente os contaminantes xilenos são observados em concentrações elevadas, ultrapassando 5.000 ppm.

As maiores concentrações de contaminantes estão normalmente relacionadas aos maiores índices pluviométricos, isto pode ser observado neste estudo de caso nos meses de novembro de 2006, abril de 2007 e outubro de 2007, nos demais monitoramentos este fenômeno não é observado claramente, devendo estar mascarado pelo efeito de outras variáveis. A elevação do nível d'água no aquífero promove, por um lado, a diluição dos contaminantes em fase dissolvida, mas por outro lado, promove o contato da água subterrânea com os contaminantes em fase residual, a qual se solubiliza e assim aumenta as concentrações dos compostos químicos de interesse em fase dissolvida. Bass et al. (2000) observaram comportamento similar em algumas áreas contaminadas com solventes clorados e hidrocarbonetos de petróleo, onde a concentração de contaminantes teve um aumento imediato de três ordens de grandeza com a elevação do nível do lençol freático.

Para verificar a eficiência da remediação na área contaminada foi utilizada a equação 4. O monitoramento de outubro de 2004 foi utilizado para concentração inicial, e o monitoramento de outubro de 2011 para concentração final. Estes períodos foram escolhidos para este trabalho tomando-se o cuidado de avaliar períodos de pluviosidade similar. Os dados utilizados para o cálculo e as eficiências obtidas são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentrações utilizadas e eficiências de remediação

Contaminante	Concentração Inicial (µg/L)	Concentração Final (µg/L)	Eficiência da remediação (%)
Benzeno	8.412	89	98,9
Tolueno	5.713	537	90,6
Xilenos	16.375	3.456	78,9
MTBE	22.634	67	99,7
C9 + totais	2.710	208	92,3

O cálculo da eficiência da remediação mostra que a técnica atingiu níveis elevados de remoção de contaminantes. Sharma e Reddy (2004), por exemplo, publicaram um estudo de caso de área contaminada por solventes clorados no estado da Carolina do Sul, Estados Unidos, que atingiu níveis de 80 a 90% de eficiência, passados treze meses de remediação.

A remediação do MTBE obteve o maior valor de eficiência, alcançando 99,7%, seguido do benzeno com 98,9%, C9+totais com 92,3% e tolueno com 90,6%. Os xilenos apresentaram o menor valor de eficiência da remediação, com 78,9%. Estes resultados mostram claramente que a eficiência da remediação por *air sparging* tem relação diretamente proporcional com a pressão de vapor do contaminante, que pode ser

visualizada na Tabela 4. Resultados similares foram obtidos por Mohamed et al. (2007), que verificaram uma eficiência na remoção de benzeno de 75,65%, enquanto que as eficiências de remoção de tolueno e m-xileno foram de 67% e 52,9%, respectivamente.

Observa-se que mesmo com boas eficiências de remediação, as concentrações de alguns contaminantes permanecem elevadas. Os xilenos, por exemplo, apresentaram concentração de 7040 ppm ainda no monitoramento de maio de 2012. Isto ocorre pois a eficiência da remediação é uma relação entre a condição inicial e final da área contaminada, desta forma, as elevadas eficiências mostram que houve grande remoção de massa de contaminantes, reduzindo suas concentrações na água subterrânea. No entanto, a técnica foi deficiente no que diz respeito ao tratamento para obter concentrações mais baixas de hidrocarbonetos.

3.2.2.2 Bombeamento e tratamento

Os poços de monitoramento identificados como PM-07 e PM-21 não possuem dados históricos de concentração de contaminantes em fase dissolvida, haja vista a identificação de fase livre nestes poços, necessitando o seu bombeamento. A Figura 8 mostra o comportamento dos poços frente ao tratamento, demonstrando a evolução da espessura de hidrocarbonetos em fase livre com o tempo.

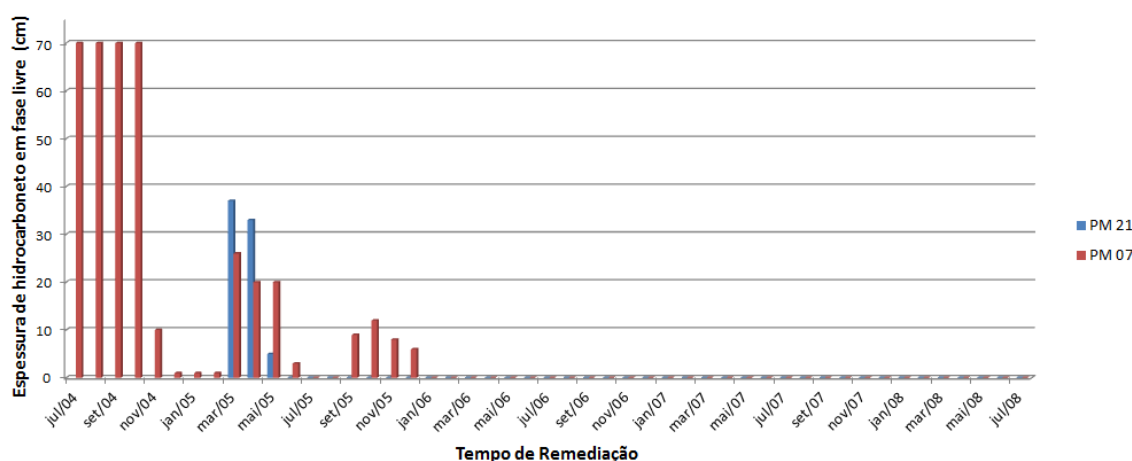


Figura 8: Evolução da espessura de contaminantes em fase livre com o tempo.

A avaliação dos resultados mostra que houve uma redução na espessura de hidrocarbonetos em fase livre durante a operação do sistema de bombeamento. A partir do ano de 2006 não foi mais identificada fase livre nos poços PM-07 e PM-21, sendo suspensa em julho de 2008 a remediação por bombeamento e tratamento.

Em março de 2005 observa-se um grande aumento na espessura de hidrocarbonetos em fase livre nos dois poços, assim como em setembro do mesmo ano é observado um aumento na espessura de fase livre no poço PM-07. Este resultado pode ser relacionado a um novo aporte de contaminantes, períodos de estiagem, ou ao fenômeno de rebound. Segundo Taddei e Gamboggi (2010), em setembro de 2005 os índices de precipitação atingiram menos de 20% da média histórica para o período, reduzindo o nível do lençol freático. O abaixamento do nível do lençol freático ocasiona uma redução na massa de água disponível para dissolução dos contaminantes em água subterrânea, que ao atingir o limite de saturação dos contaminantes, forma uma fase livre acima do nível do lençol.

Outro fenômeno que pode explicar o aumento na espessura de produto em fase livre está relacionado à interrupção do sistema de bombeamento que ocorreu em julho de 2005 para a realização de reparos. O fenômeno que pode decorrer desta interrupção é conhecido como *rebound*. Segundo EPA (2000), o *rebound* pode ser resultado de uma série de processos físicos e químicos, que afetam a remediação, estes processos incluem a dessorção dos contaminantes, a variação na velocidade da água subterrânea, a difusão de contaminantes no solo, entre outros.

A remediação acontece preferencialmente nas regiões de maior porosidade do solo. No momento em que a remediação é interrompida inicia-se o processo de difusão de contaminantes, aumentando as concentrações de contaminantes em fase dissolvida, bem como a espessura de fase livre. Os contaminantes se difundem das zonas de maior concentração, que estão aprisionadas em zonas de menor porosidade do solo, para as zonas de menor concentração, que estão localizadas nas zonas de maior porosidade do solo. Este fenômeno foi observado por uma série de autores. Voudrias (2001), por exemplo, constatou o fenômeno de rebound quando realizou uma série de experimentos para testar a eficiência da técnica de bombeamento e tratamento na remediação de solos contaminados por produtos derivados de petróleo.

4 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo apresentar estudos de caso de remediação de áreas contaminadas encontrados na literatura, verificando a aplicabilidade e eficiência de algumas técnicas de remediação; além de detalhar um estudo de caso de contaminação por hidrocarbonetos no Terminal Marítimo de Rio Grande, discutindo os resultados obtidos e fenômenos observados.

Os estudos de caso de remediação de áreas contaminadas encontrados na literatura mostraram que para a melhor aplicação de uma ou outra tecnologia, ou a associação destas, torna-se necessário o levantamento de informações importantes, como o conhecimento hidrogeológico dos sítios a serem remediados e informações quanto ao tipo de contaminante e seu comportamento no meio poroso. Neste sentido, verifica-se que as tecnologias aqui abordadas são potencialmente viáveis ao tratamento de sítios contaminados por hidrocarbonetos de petróleo e podem servir de base para a elaboração de futuros planos de remediação de áreas contaminadas.

O estudo de caso detalhado no Terminal Marítimo de Rio Grande mostrou elevadas eficiências de remediação pela técnica de *air sparging*/extração de vapores do solo. A remediação do MTBE obteve o maior valor de eficiência (99,7%), seguido do benzeno (98,9%), C9+totais (92,3%), tolueno (90,6%) e xilenos (78,9%). Observa-se que mesmo com boas eficiências de remediação, as concentrações de alguns contaminantes permaneceram elevadas nos últimos monitoramentos, demonstrando que a técnica promoveu uma grande remoção de massa de contaminantes, mas foi limitada no que diz respeito ao tratamento para atingir concentrações menores de hidrocarbonetos. O uso da técnica de bombeamento e tratamento em dois poços localizados na mesma área de estudo eliminou a espessura de hidrocarbonetos em fase livre, demonstrando boa eficiência da técnica.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se um aumento no número de estudos de caso compilados e de variáveis avaliadas, com o objetivo de uma análise mais ampla das técnicas, considerando o tipo de solo e aspectos construtivos dos sistemas de remediação instalados. Além disso, com o objetivo de propor melhorias para o sistema de remediação do Terminal de Rio Grande, justifica-se a realização de uma investigação aprofundada visando identificar o motivo de concentrações elevadas de contaminantes em água subterrânea ainda estarem presentes na área, mesmo após um longo período de remediação.

5 Referências

ABDANUR, A. Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na refinaria Duque de Caxias/RJ. 2005, 156 p. Dissertação (Mestrado em ciências do solo). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

AZAMBUJA, E.; Cancelier, D. B.; Nanni, A.S. Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. 2000, 23 p.

BASS, D. H., HASTINGS, N. A., BROWN, R. A. Performance of air sparging systems: a review of case studies. Journal of Hazardous Materials, Estados Unidos, 2000, 19 p.

CALVO, M. S. Contaminacion del Suelo: Estudios, tratamiento y gestión. Mundi-Prensa, Madrid, 1999, 352 p.

CETESB. 2012. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2011/texto-explicativo.pdf>> Acessado em 11/08/2012.

CETESB. Conceituação – áreas contaminadas. 2001, 16p.

DMA (Departamento de Meio Ambiente). Informações Básicas Sobre Áreas Contaminadas. FIESP, São Paulo, 2011, 32 p.

EPA. Innovative Remediation Technologies: Field-Scale Demonstration Projects in North America, 2000.

EPA. Superfund Remedy Report, 2010.

ESKES, S. Oxidação Química *In situ*. Palestra ministrada no Seminário Sul-Brasileiro de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Porto Alegre, 2012.

EVANGELOU, V. P. Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications. John Wilky & Sons, Inc, Nova Iorque, 1998, 564 p.

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. CPRM, Rio de Janeiro, 2008, 812 p.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment – fact sheet. v. 8. p. 12. U.S. Environmental Protection Agency under EPA, 2012.

GREGORCZYK, G. PICCIONI, W. J. Análise de eficiência da remediação por sistema extração multifásica em postos de combustíveis. 2011, 146 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

HAEST, P. J. et. al. Containment of groundwater pollution (methyl tertiary butyl ether and benzene) to protect a drinking-water production site in Belgium. Hydrogeology Journal. 2010. 9p.

HASAN, S. E. Geology and Hazardous Waste Management. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1996, 387 p.

HIDROPLAN. Laudo técnico de avaliação ambiental na área do Terminal de Rio Grande – RS. 2001.

INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P. Fundamentos de transferência de Calor e Massa, Ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2003.

ITRC. Technical and Regulatory Guidance for *In Situ* Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. Washington, 2005. Disponível em <www.itrcweb.org> acessado em 18/11/2012.

LECOMTE, Paul. Polluted Sites: Remediation of Soils and Groundwater. A.A. Balkema Publishers, Brookfield, 1999, 210 p.

MARIANO, A. P. Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel. 2006, 162 p. Tese (Doutorado em geociências e meio ambiente), Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

MCCRAY, J. E., Falta, R. W. Defining the air sparging radius of influence for groundwater remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1996, 28 p.

MIRSAL, I. A. Soil Pollution – Origin, Monitoring and remediation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2008, 312 p.

MOHAMED A. M. I. et al. Remediation of saturated soil contaminated with petroleum products using air sparging with thermal enhancement. *Journal of Environmental Management*, 2007, 12 p.

NANNI, Arthur Schmidt. Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos e metais na área da refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS. 2003, 156p. Dissertação (mestrado em geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

NETO, F. A. O. et al. Considerações sobre tecnologias para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas e suas aplicações em pólos industriais na região metropolitana de Salvador e antiga fábrica da COBRAC em Santo Amaro-BA. 2000, 62 p. Curso de especialização em gerenciamento e Tecnologias Ambientais. Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

REDDY, K. R., Adams, J. Conceptual Modeling of air sparging for groundwater remediation. *Proceedings of the 9th International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development*, Hong Kong, 2008, 18 p.

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

SILVA, Alberto Bernt Lima. Investigação Geoambiental de uma Área Contaminada por Resíduos Industriais. 2005, 145 p. Dissertação (mestrado em engenharia civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SUTHERSAN, S. S. *Pump and Treat Systems*. CRC Press LLC, Boca Raton, 1999, 36 p.

TADDEI, R., Gamboggi, A. L. Depois que a Chuva Não veio – Respostas sociais às secas no Nordeste, na Amazônia e no Sul do Brasil. *FUNCEME; CIFAS, Fortaleza*, 2010, 264 p.

VOUDRIAS, E. A. Pump-and-treat remediation of groundwater contaminated by hazardous waste: can it really be achieved?. Global Nest, Xanthi, Greece, 2001, 10 p.

WILSON, D. J. Modeling of *In Situ* Techniques for Treatment of Contaminated Soils. Technomic Publishing, 1995, 567 p.

www.defesacivil.gov.br acessado em 20/09/2012.