

REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA COM HIDROCARBONETOS EM UMA REFINARIA DE ÓLEO

Remediation of Ground Water Contaminated with Hydrocarbons in a Oil Mill

Adriano Abdanur¹
Marcelo Antunes Nolasco²

Resumo

Este estudo avaliou a utilização *in situ* do sistema ativo de remediação de aquífero freático, contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (BTEX) na Refinaria de Petróleo Duque de Caxias, RJ. O sistema foi composto pela associação de duas tecnologias: a de Injeção de Ar no Solo (AS) e Extração de Vapores do Solo (SVE). Os resultados obtidos mostraram que o sistema AS/SVE contribuiu para a redução das concentrações dos compostos BTEX em 52,8% e Benzeno 30,3% na água subterrânea.

Palavras-chave: BTEX; Remediação de águas subterrâneas; Hidrocarbonetos; Poluição de solo.

Abstract

This study evaluated *in situ* a remediation system for ground water contaminated by petroleum hydrocarbons (BTEX) at Petrobras Duque de Caxias Mill. The system was coupled by the association of two technologies: injection of air into the soil (AS) and the soil vapour extraction. The results showed that the system AS/SVE contributed to the reduction of BTEX compounds up to 52,8% and benzene up to 30,3% in the ground water.

Keywords: Ground water remediation; Hydrocarbons; Soil pollution.

¹ Engenheiro Agrônomo pela PUCPR. Mestre em Ciências do Solo (UFPR). Consultor na Área de Meio Ambiente.
E-mail: adrianoabdanur@terra.com.br

² Biólogo pela UFSCar, Mestre e Doutor pela EESC/USP. Professor da PUCPR, *Campus* São José dos Pinhais – PR.
E-Mail.: marcelo.nolasco@pucpr.br

Introdução

As indústrias petrolíferas são consideradas como uma das maiores ameaças ao ambiente, pois em toda a sua cadeia produtiva existe a possibilidade de contaminação do solo, águas subterrâneas ou ar atmosférico. A contaminação de solo e das águas subterrâneas com hidrocarbonetos de petróleo tem sido objeto de preocupação nas últimas décadas em países industrializados.

Apesar dos grandes investimentos dos países desenvolvidos e os investimentos iniciais de países em desenvolvimento, a recuperação das áreas contaminadas está longe de ser resolvida. As limitações, principalmente com relação aos altos custos envolvidos na remediação, podem, muitas vezes, tornar a recuperação inviável economicamente.

Existem atualmente, à disposição no mercado, diversas tecnologias para este tipo de atividade. Dentre elas estão diversos sistemas de remediação *in situ*, que têm como principal vantagem a facilidade de implementação, pois não são necessárias escavações, nem disposição final em aterros ou estações de tratamento de efluentes do material contaminado, tanto no tratamento de aquíferos como de solos contaminados (EWEIS et al., 1998). Além disso, na maioria dos casos, os custos do tratamento *in situ* são mais baixos quando comparados a processos de escavação e tratamento (NRC, 1994; EPA, 1996; EPA 1997; EWEIS et al., 1998).

Um dos sistemas de remediação *in situ* que vem demonstrando bons resultados em países da Europa e América do Norte é a combinação de duas tecnologias: a de Injeção de Ar no Solo (AS) e Extração de Vapores do Solo (SVE).

O AS consiste em uma rede de poços que possuem a função de levar o ar atmosférico sob pressão (bombeado por meio de compressores) até a zona saturada do solo, em que se encontra a pluma de contaminação. Desta forma, o ar injetado promove a conversão dos compostos orgânicos voláteis sorvidos nas partículas do solo e/ou dissolvidos na água para a fase de vapor (GWR-TAC, 1996; KIRTLAND; AELION, 2000; JOHNSTON et al. 2002; EPA, 2004). Por sua vez, o SVE induz a remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) situados na zona vadosa do solo por meio da pressão negativa promovida em subsuperfície por bombas a vácuo (EPA, 1996; NRC, 1997).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência do sistema de Injeção de Ar e Extração de Vapor (AS/SVE), implementado na remediação de aquífero freático contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, em uma área da Refinaria de Petróleo Duque de Caxias (REDUC/RJ), durante o período entre 2003 a 2004.

Material e métodos

Caracterização da área de estudo

A área de estudo está localizada na REDUC, no Município de Duque de Caxias, RJ, num local onde houve contaminação por quantidades indeterminadas de hidrocarbonetos de petróleo. O local de remediação fica entre as coordenadas 22°47'08' E e 43°18'42' W, sendo o clima da região classificado como quente úmido, tendo 1 a 2 meses secos, estes geralmente no inverno, e o solo caracterizado como antropogênico, pois resultam da operação de movimento de terra para fins de terraplanagem e/ou aterro (IBGE, 2004; LIMA, 2001).

Instalação e funcionamento dos poços

Para a remediação da área classificada como contaminada, foi instalado um sistema composto de 25 poços para injeção de ar e 45 poços para extração de vapores do solo. A perfuração e sua instalação seguiram as normas descritas pela ABNT (ABNT NBR 14623 e NBR 13895-97), tendo cada um deles 101,6 mm de diâmetro e profundidade de 2 m. Os poços foram dispostos de acordo com um dos modelos propostos por Cookson (1995), de maneira a contemplar toda a área delimitada como contaminada, sendo que a distância entre os poços de extração/injeção variou entre 1,50 m e 3,0 m.

O sistema consistiu na injeção de ar atmosférico no solo e lençol freático (AS) e a extração de vapor do solo (SVE) para retirada dos compostos orgânicos volatilizados pela ação da injeção forçada do ar atmosférico no solo.

O sistema SVE/AS foi operado de maneira pulsada durante o período de 12 de dezembro de 2003 a 08 de setembro de 2004. O processo foi executado numa frequência de nove horas por dia, durante cinco dias por semana.

Análises laboratoriais

No período anterior ao funcionamento do sistema de remediação (SET/2003) foram realizadas amostragens de solo e água na área de estudo. Uma segunda campanha de amostragens foi realizada após o desligamento dos equipamentos de remediação, cerca de um ano após o início da remediação.

Na primeira amostragem foram coletadas 5 (cinco) amostras de água diretamente dos poços, selecionados de modo a contemplar toda a área de estudo. As amostras foram submetidas a análises de concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP).

Para análises de concentrações dos compostos no solo foram coletadas 20 (vinte) amostras simples, distribuídas aleatoriamente na área de estudo, a uma profundidade de 30 a 40 cm.

Na segunda campanha de amostragem foram coletadas 14 (quatorze) amostras de água

(SET/2004) e 5 (cinco) amostras de solo (AGO/2004). Nesta segunda fase utilizou-se a mesma metodologia de coleta e análise descrita para a primeira campanha. Os resultados foram submetidos ao teste de significância (Tukey) a 5% de probabilidade. Para uma melhor fluência do texto, as amostras de água subterrânea foram identificadas com a sigla PIE (poço de injeção/extração), antecedendo o número dessa.

Resultados e discussão

Remediação do Aquífero Freático

Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão apresentados os valores das concentrações em água para HTP e BTEX, obtidas no local de remediação.

Os resultados apresentados na Tabela 1 correspondem à amostragem de água realizada em Setembro de 2003 (74 dias antes do início da remediação).

Tabela 1 - Valores de hidrocarbonetos totais de petróleo (htp), BTEX e benzeno (mg/l) para água subterrânea na área B, em 29/09/2003 – primeira amostragem.

Table 1 - Values of total hydro-carbons of oil (htp), BTEX and benzene (mg/l) for underground water in area B, in 29/09/2003 - first sampling.

AMOSTRAS	BTEX	BENZENO
	(mg/l)	
PIE 01	65,883	11,433
PIE 02	14,488	0,747
PIE 03	48,342	7,130
PIE 04	9,748	0,785
PIE 05	104,804	25,310
Médias	48,653	9,1

NOTA: Concentrações em negrito: acima dos valores de intervenção segundo a “Lista CETESB” – Valor de intervenção para benzeno: 0.005 mg/l.

O composto benzeno foi encontrado em todas as amostras de água subterrânea amostradas em Setembro de 2003 (TABELA 1), em concentrações muito superiores ao estabelecido pelo “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Água Subterrânea no Estado de São Paulo” (CETESB, 2001).

Observando-se os valores obtidos no poço PIE 05 constatou-se uma maior concentração do composto benzeno (25,310 mg/l), assim como maior valor de BTEX (104,804 mg/l). Estes resultados confirmam as concentrações obtidas em água subterrânea do local referentes ao ano de 2000 e descrito no “Laudo de Detalhamento da Situação de Contaminação da Reduc – Área de

Tanques de Claros, em Duque de Caxias/RJ”, confeccionado pela empresa Hidroplan, quando foram encontrados valores para o composto benzeno nesta área para água subterrânea que atingiram níveis entre 0,12 mg/l e 15,0 mg/l (HIDROPLAN, 2000).

Resultados semelhantes aos encontrados na primeira amostragem realizada em Setembro de 2003 (TABELA 1) foram obtidos em análise de risco no ano de 2001. Os resultados da avaliação de 2001 estão apresentados na Tabela 2 e mostram que, em dois poços estudados, as concentrações observadas superaram os valores orientadores estabelecidos como parâmetro, segundo a “Lista CETESB” para o composto benzeno.

Tabela 2 - Valores de hidrocarbonetos totais de petróleo (htp), BTEX e benzeno (mg/l) para água subterrânea na área B, em 06/12/2001 – amostragem avaliação de risco 2001.

Table 2 - Values of total hydro-carbons of oil (htp), BTEX and benzene (mg/l) for underground water in area B, in 06/12/2001 - sampling evaluation of risk 2001.

AMOSTRAS	HTP	BTEX	BENZENO
		(mg/l)	
PM 01	13,007	14,205	6,526
PM 01A	0,672	0,039	0,014
PM 01D	4,570	0,000	0,000

FONTE: HIDROPLAN (2001)

NOTA: Concentrações em negrito: acima dos valores de intervenção segundo “Lista CETESB” – valor de intervenção para benzeno; 0.005 mg/l.

A amostragem da Tabela 2 foi realizada dois anos antes do início da remediação. Porém, apenas o poço PM 01 está locado no perímetro correspondente à área onde foram instalados os poços do sistema SVE/AS.

Os resultados apresentados na Tabela 3 correspondem à amostragem de água subterrânea realizada em 28/09/2004 (21 dias após o desligamento do sistema de remediação).

Na amostragem relativa ao PIE 06, apresentada na Tabela 3, foram obtidos os valores mais altos para os compostos BTEX (71,357 mg/l) e benzeno (13,598 mg/l) em água subterrânea, o que demonstra heterogeneidade nas concentrações dos

referidos compostos em subsuperfície.

A comparação entre as médias das concentrações obtidas na primeira amostragem (9,1 mg/l) e segunda amostragem (2,76 mg/l) mostra que o sistema de remediação influenciou a redução da concentração dos VOCs presentes em fase dissolvida. Estes resultados estão de acordo com aqueles apresentados por Eweis et al. (1998) e Gwrtac (1996), que indicam a técnica SVE/AS como eficiente na remoção de NAPL concentrados em fase dissolvida. Contudo, as concentrações encontradas nesta última amostragem ainda se mostram muito acima dos valores de referência da “Lista CETESB”.

Tabela 3 - Valores de hidrocarbonetos totais de petróleo (htp), BTEX e benzeno (mg/l), para água subterrânea na área B, em 28/09/2004 – segunda amostragem.

Table 3 - Values of total hydro-carbons of oil (htp), BTEX and benzene (mg/l), for underground water in area B, in 28/09/2004 - second sampling.

AMOSTRAS	BTEX (mg/l)	BENZENO
PM 01A	0	0
PM 01D	0,007	0
PIE 02	0,616	0,081
PIE 04	46,424	5,176
PIE 05	47,280	2,829
PIE 06	71,357	13,598
PIE 07	16,434	1,255
PIE 08	0	0
PIE 10	17,479	2,144
PIE 11	61,845	4,142
PIE 12	21,422	1,127
Médias	25,714	2,760

NOTA: Concentrações em negrito: acima dos valores de intervenção segundo “lista CETESB” – valor de intervenção para benzeno: 0.005 mg/L.

Como pode ser visualizado na Tabela 3, existem na área diferenças nas concentrações de contaminantes na água subterrânea que variam de 0 mg/l a 13,598 mg/l.

Em relação à remediação da água subterrânea, os resultados obtidos na última amostragem (TABELA 3) indicam que o sistema poderia ser operado por um período de tempo maior, visto que as concentrações ainda não atingiram os limites aceitáveis para área industrial (0,005 mg/l) estabelecidos pela “Lista CETESB”.

Como para a maioria das amostras, as concentrações obtidas em água ultrapassam os limites estabelecidos como padrão para área industrial. Nesta área, o sistema de SVE/AS poderia continuar em operação para se obter uma maior redução de hidrocarbonetos na água subterrânea.

Conforme observado na comparação entre as Tabelas 1 e 3, o sistema possui potencial para aumentar as taxas de remoção dos compostos BTEX em subsuperfície, o que demonstra que a técnica pode ser eficiente quando respeitados os limites de tempo específicos para cada local contaminado. Em estudo realizado pela FRTR (2004)

sobre um sítio contaminado em Eastgate, Tennessee, EUA, o sistema SVE/AS reduziu os compostos benzeno (0,0017 mg/l) e tolueno (0,00063 mg/l) da água subterrânea a valores abaixo do nível de detecção, somente após quatro anos de operação do sistema SVE. Isso pode confirmar que mesmo quando o aquífero apresenta baixas concentrações de contaminantes, como os obtidos no caso citado, o tempo necessário pode variar conforme as características específicas do local.

O solo do local de remediação (na REDUC) possui condutividade hidráulica entre 10^{-6} e 10^{-4} cm/s, sendo assim estão próximos ao valor descrito por Frank; Barkley (1995) e Kirtland; Aelion (2000), os quais citam valores entre 10^{-3} e 10^{-7} cm/s como sendo indicado para aumentar a eficiência e aplicabilidade dos sistemas de remediação SVE e AS. No estudo apresentado por Kirtland; Aelion (2000) são considerados como solos de baixa condutividade aqueles que apresentam condutividade hidráulica abaixo de 10^{-3} cm/s.

Também em 2004, a *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR) descreveu um estudo relatando que o sistema SVE/AS exigiu tre-

ze anos para remediar um local contaminado com VOCs. Estes estudos demonstram que para alguns casos o SVE/AS pode exigir maiores períodos de operação para que sejam alcançados os níveis de concentrações abaixo do estabelecidos pela “Lista CETESB”.

O sistema apresentado no presente estudo - REDUC foi operado cinco dias por semana,

numa frequência de nove horas por dia. Esta forma de operação foi denominada por Kirtland; Aelion (2000) de “pulsada”. A forma “pulsada” (8h/dia) foi comparada à forma contínua (24h/dia) pelos mesmos autores, que descreveram a maneira de operação em “pulsos” como sendo mais eficiente na remoção de BTEX, do que quando esta foi operada continuamente em solo arenoso.

Tabela 4 - Redução das concentrações dos contaminantes na água subterrânea.
Table 4 - Reduction of the pollutants concentrations in the underground water.

ÁGUA SUBTERRÂNEA	BTEX	BENZENO
Média 1.º Amostragem	48,653	9,081
Média 2.º Amostragem	25,714	2,759
Redução	52,8%	30,3%

Observando-se as médias obtidas nas duas amostragens de água (TABELA 4), pode-se observar que houve redução de 52,8% nas concentrações de BTEX e redução de 30,3% na concentração do composto benzeno no aquífero freático. Estes resultados indicam que a eficiência poderia ter sido mais elevada, caso o tempo de operação do sistema fosse ampliado.

Por meio do teste de significância (Tukey) a 5% de probabilidade, foi possível avaliar que as médias entre a primeira e a segunda amostragem diferem estatisticamente entre si na redução das concentrações dos compostos BTEX e Benzeno no aquífero freático.

Conclusões

Com o desenvolvimento deste estudo foi possível concluir que:

1 - O sistema de remediação influenciou a redução da concentração dos VOCs presentes em fase dissolvida no aquífero freático;

2 - O sistema poderia ser operado por um período de tempo maior, visto que as concentrações ainda não atingiram os limites aceitáveis para área industrial (0,005 mg/l), estabelecidos pela “Lista CETESB”; e

3 - O sistema de remediação influenciou a redução da concentração dos VOCs presentes em fase adsorvida no solo.

Referências

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo- Série Relatórios Ambientais**. São Paulo, 2001.

COOKSON, J. T. **Bioremediation Engineering: design and application**. **New York: Mac Graw-Hill**, 1995. p. 525.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites A Guide for Corrective Action Plan Reviewers**. Office of Solid Waste and Emergency Response. [S. l.: s. n.], 2004.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Engineering Forum Issue Paper: Soil Vapor Extraction Implementation Experiences**. Office of Solid Waste and Emergency Response. [S. l.: s. n.], 1996b.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Ground Water Issue Design Guidelines for Conventional Pump-and-Treat Systems**. COHEN, R. M.; MERCER, J. W.; GREENWALD, R. M.; BELJIN M. S. Superfund Technology Support Center for Ground Water, [S. l.: s. n.], 1997.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Pump-and-Treat Ground-Water Remediation: A Guide for Decision Makers and Practitioners**. United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington, DC, 1996a. p. 74.

EWEIS, J.B.; ERGAS, S.J.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. **Bioremediation Principles**. New York: MacGraw-Hill, 1998. (Series in Water Resources and Environmental Engineering).

FRANK U.; BARKLEY N. Remediation of Low Permeability Subsurface Formations by Fracturing Enhancement of Soil Vapor Extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, p. 191-201, 1995

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). **Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment – fact sheet**. U.S. Environmental Protection Agency under EPA. 2004. v. 8. p. 12.

GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). Air Sparging. **Technology Overview Report**, [S. l.:s. n.],1996.

HIDROPLAN. **Laudo de Detalhamento da Situação de Contaminação em Área da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC):** Área de Tanques de “Claros”, em Duque de Caxias – RJ. Rio de Janeiro, 2000.

IBGE. **Mapas do Brasil**. Disponível em: <<http://map.ibge.gov.br/>> Acesso em: 20 nov. 2004

JOHNSTON, C. D.; RAYNER, J. L.; BRIEGEL, D. Effectiveness of *in situ* Air Sparging for Removing NAPL Gasoline From a Sandy Aquifer Near Perth, Western Australia. **Journal of Contaminant Hydrology**, p. 87-111, 2002.

KIRTLAND B. C.; AELION M. C. Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 41, p. 367-383, 2000.

LIMA, C.L. **Fundamentos de Pedologia**. Apostila do Departamento de Solos da UFPR. 2001. p. 342.

NRC (National Research Council). **Alternatives for Ground Water Cleanup**. Washington: National Academy, 1994.

NRC (National Research Council). **Inovations in Ground Water and Soil Cleanup: From Concept to Commercialization**. Washington: National Academy, 1997.

Recebido: 23/08/2004

Aprovado: 31/01/2005