

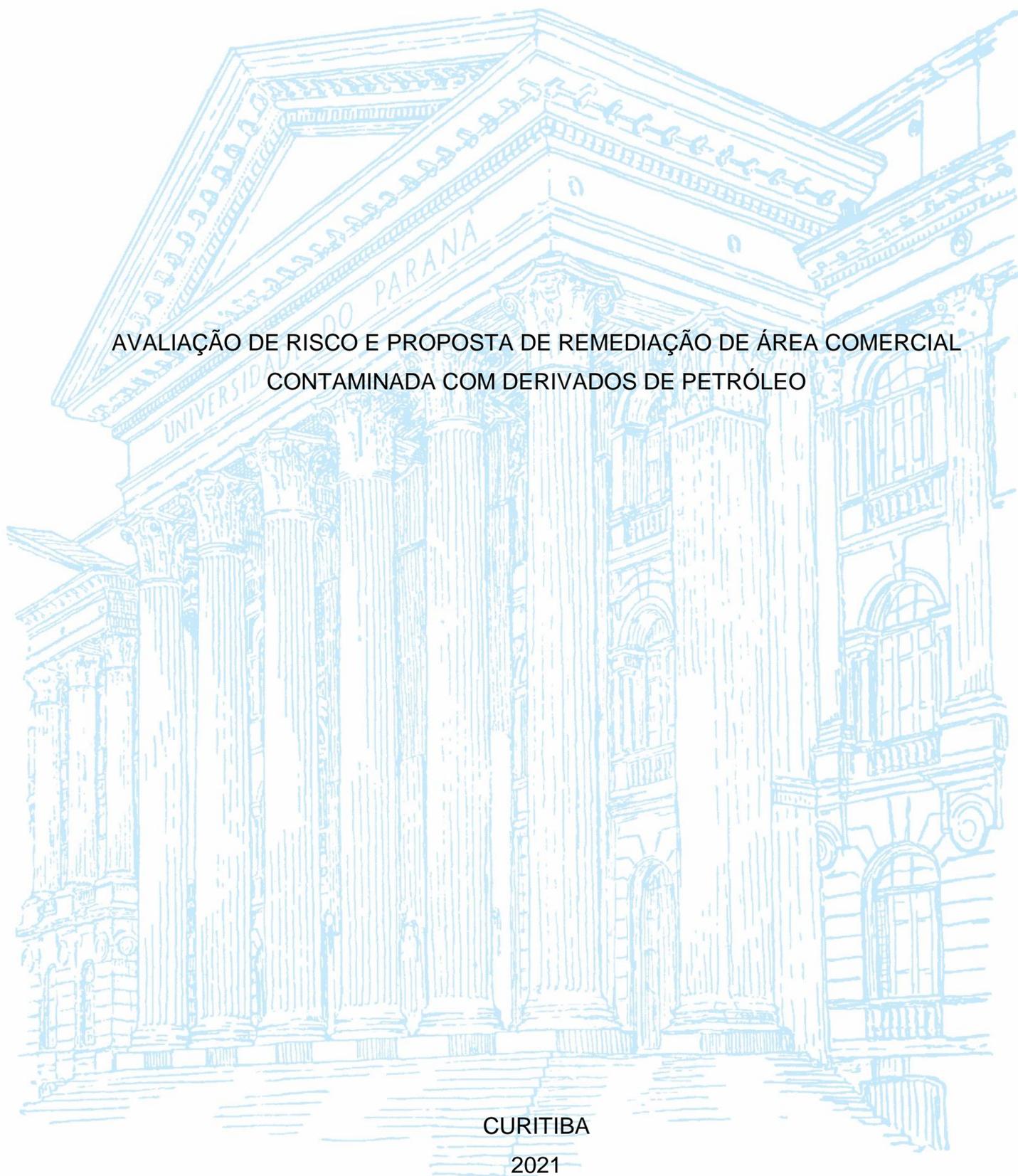
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENAN FILIPE MÜHLBAUER

AVALIAÇÃO DE RISCO E PROPOSTA DE REMEDIAÇÃO DE ÁREA COMERCIAL
CONTAMINADA COM DERIVADOS DE PETRÓLEO

CURITIBA

2021



RENAN FILIPE MÜHLBAUER

AVALIAÇÃO DE RISCO E PROPOSTA DE REMEDIAÇÃO DE ÁREA COMERCIAL
CONTAMINADA COM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação de Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner

CURITIBA

2021

TERMO DE APROVAÇÃO

RENAN FILIPE MÜHLBAUER

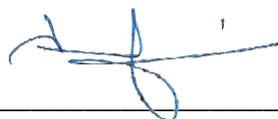
AVALIAÇÃO DE RISCO E PROPOSTA DE REMEDIAÇÃO DE ÁREA COMERCIAL CONTAMINADA COM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná - UFPR, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Sandro Froehner

Prof. Dr. Sandro José Froehner

Orientador – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná – UFPR.



Prof. Dr. Eduardo Felga Gobbi

Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná – UFPR.

EG Ki

Msc. Carlos Eduardo Galoski

Doutorando do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná – UFPR.

Curitiba, 20 de dezembro de 2021.

RESUMO

Os postos revendedores de combustíveis apresentam alto potencial para contaminação de solo e águas subterrâneas através dos derivados de petróleo. A elevada concentração dessas substâncias químicas oferece um elevado risco à saúde, em virtude da toxicidade e poder carcinogênico que podem apresentar, como é o caso do benzeno, que pode ocasionar câncer em pessoas que estão em frequente exposição. Como forma de solucionar eventuais problemas ocasionados pela contaminação, metodologias e técnicas de remediação devem ser implantadas com o intuito de remediar esses locais. O presente trabalho tem por objetivo apresentar o quadro histórico de contaminação por compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e suas metodologias de remediação empregadas, em um posto revendedor de combustíveis, localizado no município de Palhoça – SC. No decorrer do trabalho, são apresentadas as concentrações dos compostos BTEX de acordo com os laudos laboratoriais realizados entre os anos de 2014 até 2018, além da avaliação de risco realizada de acordo com as concentrações obtidas, para trabalhadores comerciais/industriais e residentes próximo ao empreendimento. Por fim, é apresentada uma recomendação de remediação através da oxidação química com a utilização de dióxido de cloro, bem como, o viés econômico da substância em comparativo com demais tecnologias remediadoras.

Palavras-chave: Remediação. Avaliação de risco. Derivados de Petróleo. Sistema de extração multifásica. Dióxido de cloro.

ABSTRACT

Fuel service stations have a high potential for contamination of soil and groundwater through petroleum derivatives. The high concentration of these chemical substances poses a high risk to health, due to their toxicity and carcinogenic power, as is the case of benzene, which can cause cancer in people who are frequently exposed. As a way to solve any problems caused by contamination, remediation methodologies and techniques must be implemented in order to remedy these locations. The present work aims to present the historical picture of contamination by compounds of the BTEX group (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) and their remediation methodologies employed, in a fuel reseller station, located in the city of Palhoça - SC. During the work, the concentrations of BTEX compounds are presented according to laboratory reports carried out between 2014 and 2018, in addition to the risk assessment carried out according to the concentrations obtained, for commercial/industrial workers and residents close to the enterprise. Finally, a recommendation for remediation through chemical oxidation with the use of chlorine dioxide is presented, as well as the economic bias of the substance in comparison with other remedial technologies.

Keywords: Remediation. Risk assessment. Petroleum derivatives. Multiphase extraction system. Chlorine dioxide.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CONSTATAÇÃO DOS GRUPOS CONTAMINANTES DE MAIOR INCIDÊNCIA EM LOCAIS CONTAMINADOS	13
FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DOS DERIVADOS DE PETRÓLEO DE ACORDO COM A ATIVIDADE.....	13
FIGURA 3 - ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS BTEX	18
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS	22
FIGURA 5 - PROCEDIMENTOS DE OPERAÇÃO MPE	25
FIGURA 6 - SISTEMA DE REMEDIAÇÃO POR EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA	26
FIGURA 7 - SISTEMA DE REMEDIAÇÃO POR EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA EM OPERAÇÃO.....	26
FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DA AVALIAÇÃO DE RISCO.....	29
FIGURA 9 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO BENZENO	49
FIGURA 10 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO TOLUENO	49
FIGURA 11 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO ETILBENZENO	50
FIGURA 12 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO XILENO	50
FIGURA 13 - PLUMA DA FASE RETIRADA DE CONTAMINAÇÃO - BENZENO	52
FIGURA 14 - PLUMA DA FASE RETIRADA DE CONTAMINAÇÃO - XILENOS	52
FIGURA 15 - TIPOS DE REMEDIAÇÃO MAIS UTILIZADOS NO ESTADO DE SÃO PAULO EM 2020.....	57

LISTA DE MAPAS

MAPA 1 – CARTOGRAMA DE LOCALIZAÇÃO TERRITORIAL DO MUNICÍPIO DE PALHOÇA - SC	33
MAPA 2 - RECURSOs HÍDRICOS PROVENIENTES NO MUNICÍPIO DE PALHOÇA - SC	34
MAPA 3 - INSTALAÇÃO DO SISTEMA MPE NA ÁREA DE CONTAMINAÇÃO.....	37

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA.....	25
TABELA 2 - FORMAS DE INGRESSO DOS CONTAMINANTES NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E RESPECTIVAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS.....	30
TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM OUTUBRO DE 2014 ($\mu\text{g/L}$).....	35
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM DEZEMBRO 2015 ($\mu\text{g/L}$)	35
TABELA 5 – VALORES UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO	38
TABELA 6 - CENÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO EM RELAÇÃO A TRABALHADORES COMERCIAIS/INDUSTRIAIS	39
TABELA 7 - CENÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO EM RELAÇÃO AOS RESIDENCIAIS URBANOS	40
TABELA 8 - PLANILHA DE ENTRADA DE DADOS EM RELAÇÃO AO TRABALHADOR COMERCIAL/INDUSTRIAL	41
TABELA 9 - CENÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO EM RELAÇÃO AOS RESIDENCIAIS URBANOS	42
TABELA 10 - RESULTADO DA AVALIAÇÃO DE RISCO PARA OS TRABALHADORES INDUSTRIAIS/COMERCIAIS, A PARTIR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS DESCRITAS	44
TABELA 11 - RESULTADO DA AVALIAÇÃO DE RISCO PARA OS RESIDENTE URBANOS (CRIANÇAS), A PARTIR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS DESCRITAS.....	45
TABELA 12 - RESULTADO DA AVALIAÇÃO DE RISCO PARA OS RESIDENTE URBANOS (ADULTOS), A PARTIR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS DESCRITAS.....	46
TABELA 13 - METODOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO MAIS UTILIZADAS NOS ÚLTIMOS ANOS	57
TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM JUNHO 2017 ($\mu\text{g/L}$)	64
TABELA 15 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM NOVEMBRO 2017 ($\mu\text{g/L}$).....	64

TABELA 16 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM MARÇO 2018 ($\mu g/L$)	64
TABELA 17 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM AGOSTO 2018 ($\mu g/L$)	65
TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM DEZEMBRO 2018 ($\mu g/L$)	65

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AC	- Área Contaminada
ACRi	- Área Contaminada com Risco Confirmado
BTEX	- Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CQI	- Compostos Químicos de Interesse
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
GAC	- Gerenciamento de Área Contaminada
IN	- Instrução Normativa
INMETRO	- Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial
ISCO	- Oxidação Química <i>In Situ</i>
PAH	- <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
PM	- Poço de Monitoramento
PCBs	- <i>Polychlorinated Biphenyls</i>
SASC	- Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis
SQI	- Substâncias Químicas de Interesse
TPH	- <i>Total Petroleum Hydrocarbon</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
1.2 METODOLOGIA.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 CARACTERÍSTICAS DOS HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS BTEX.....	17
2.2 LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS	19
2.3 GERENCIAMENTO DAS ÁREAS CONTAMINADAS.....	20
2.4 SISTEMAS E TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO.....	23
2.4.1 Sistema de Remediação por Extração Multifásica - MPE	23
2.4.2 Oxidação Química	27
2.4.2.1 Oxytech Plus	27
2.4.2.2 Dióxido de Cloro.....	27
2.5 AVALIAÇÃO DE RISCO.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 CARACTERÍSTICAS DA REGIÃO E O HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO	32
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	37
4.1 AVALIAÇÃO DE RISCO.....	37
4.2 DELIMITAÇÃO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO	48
4.3 DIÓXIDO DE CLORO.....	53
4.4 ANÁLISE DE CUSTOS	56
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
6 REFERÊNCIAS	61
7 ANEXOS	64

1 INTRODUÇÃO

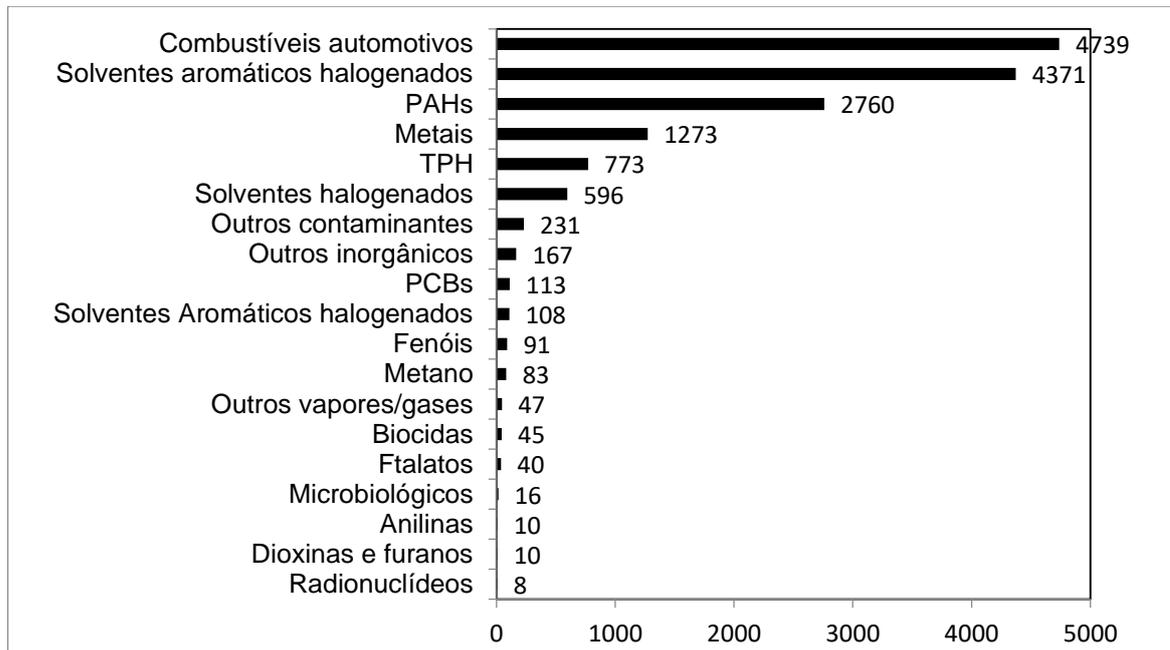
O desenvolvimento da economia mundial no século passado, fez com que a indústria petrolífera fosse pioneira nos quesitos de inovações dos diversos fatores industriais, sendo assim, a sociedade reconheceu no petróleo como a sua principal fonte de energia. O petróleo foi responsável por vários “*starts*” e grandes alterações nos cenários da época, como o combustível para iluminação e o crescimento do transporte motorizado a combustão, que em longo prazo modificam e ampliam toda a matriz energética mundial (ALVEAL, 2002).

A indústria petrolífera apresentou grande crescimento no período de explorações submarinas, surgimento de terminais de carga e descarga de petróleo e seus derivados, além do surgimento e crescimento de diversos processos industriais (SANTOS, 2008).

Um dos grandes problemas do setor petrolífero são os riscos ambientais causados pelos diferentes processos de refino do petróleo, como para a obtenção dos combustíveis automotivos. As diversas etapas da produção dos combustíveis derivados de petróleo, estão suscetíveis a acidentes ambientais, acarretando em diversos impactos negativos, como a contaminação do solo, águas subterrâneas, oceanos e a biota de forma geral, por meio de diversos contaminantes, tais como petróleo cru e combustíveis automotivos (ARAUJO, 2009).

A Figura 1 apresenta os grupos de contaminantes de maior incidência em contaminações no estado de São Paulo, no ano de 2020. Embora o estado de São Paulo não seja a região da localidade de interesse deste trabalho, a figura apresenta as maiores formas de contaminação, as quais podem ser espelhadas para demais regiões do Brasil.

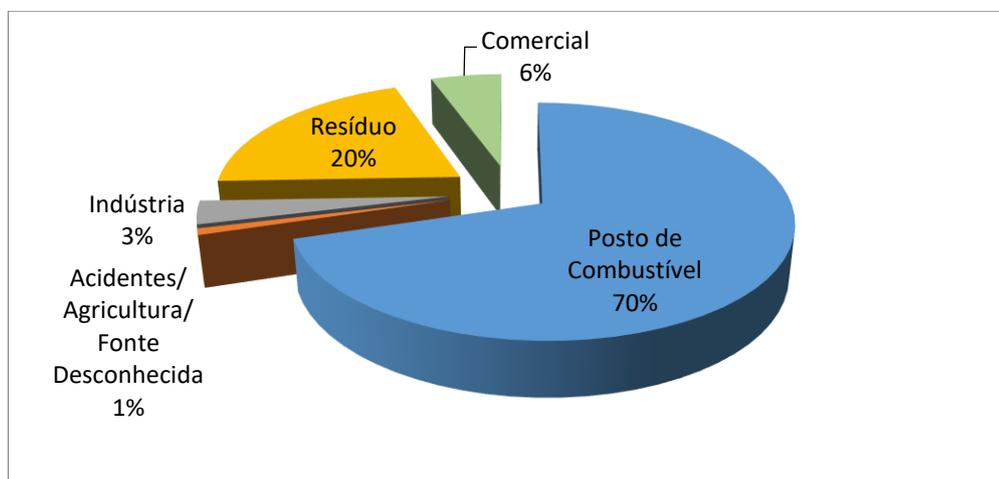
FIGURA 1 - CONSTATAÇÃO DOS GRUPOS CONTAMINANTES DE MAIOR INCIDÊNCIA EM LOCAIS CONTAMINADOS



FONTE: Adaptado, CETESB 2020.

A alta incidência de combustíveis automotivos em áreas comerciais, o amplo desenvolvimento econômico, as diversas formas de processos industriais e a alta geração de resíduos, são grandes fatores que contribuem na incidência de compostos contaminantes. Os postos de combustíveis apresentam atividades que contribuem significativamente nestes índices, como os vazamentos nas bombas de abastecimentos e nos tanques de armazenamento. A Figura 2 a seguir apresenta as maiores formas de contaminação de acordo com a atividade exercida em cada setor.

FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DOS DERIVADOS DE PETRÓLEO DE ACORDO COM A ATIVIDADE



FONTE: Adaptado, CETESB, 2020.

Dos vários compostos presentes nos derivados de petróleo, especialmente gasolina e óleo diesel, destaca-se o grupo com benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), como contaminantes de maior incidência (AMBROSIO, 2016).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), responsável pelo controle, monitoramento, fiscalização e licenciamento de atividades com potencial de poluição no estado de São Paulo, é um dos principais órgãos ambientais do Brasil, o qual serve como base para diversos outros órgãos ambientais nas diversas regiões do país. Visando a proteção do solo, da água subterrânea e demais ambientes, diversos órgãos ambientais, sejam municipais, estaduais e/ou federais, estão exigindo que nos postos revendedores de combustíveis seja realizada a avaliação do passivo ambiental, responsável pelo monitoramento dos hidrocarbonetos aromáticos presentes no solo e nas águas subterrâneas. Quando o monitoramento indica valores acima dos limites estabelecidos por estes órgãos ambientais, faz-se necessário a intervenção, que através de técnicas de remediação, buscam realizar a normalização dos compostos com os limites aceitáveis pelas legislações vigentes (CETESB, 2021).

Os postos revendedores de combustíveis são empreendimentos que possuem um alto potencial de contaminação ao meio ambiente, em virtude da alta possibilidade do vazamento desses compostos derivados do petróleo. Como solução de eventuais problemas como esses, existem diversas técnicas de remediação, cujo intuito é a realização da descontaminação total das áreas afetadas. Dentre as técnicas de remediação, destacam-se as mais utilizadas, como a oxidação química, extração de vapores, sistema de extração multifásica, biorremediação, entre outros (SANTOS, 2008).

A extração de vapores é uma tecnologia que promove a remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) da zona não saturada do solo, com a aplicação de vácuo nos poços próximos a área de contaminação. A biorremediação é caracterizada pela utilização de micro-organismos, os quais através da metabolização conseguem degradar alguns contaminantes, diminuindo a toxicidade (ARAUJO, 2009).

A oxidação química é uma técnica já utilizada a diversos anos, cuja característica é a injeção de oxidantes diretamente no local contaminado, implicando na decomposição, redução ou eliminação da toxicidade dos contaminantes em solos e águas subterrâneas (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

A técnica de remediação com a utilização do dióxido de cloro tem sido estudada nos processos de descontaminação de áreas contaminadas. O composto químico oxidante é utilizado há dezenas de anos, nos processos de tratamento de água para consumo humano e o elevado potencial oxidante despertou o interesse nos processos de remediação. A principal vantagem é o desempenho da substância nos diferentes valores de pH dos contaminantes, juntamente com o alto poder para realizar a degradação dos compostos (ANDRADE, 2010).

Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo apresentar o processo de remediação por extração multifásica utilizado em um posto de combustível localizado no estado de Santa Catarina e fazer um comparativo deste sistema com a possível remediação com a utilização do dióxido de cloro, cujos cálculos apresentados se baseiam na efetividade de 100% entre o reagente e o contaminante.

1.1 OBJETIVOS

De acordo com as considerações citadas, têm-se os objetivos a seguir para este trabalho.

1.1.1 Objetivo geral

Realizar o diagnóstico da área de um posto comercial de combustíveis localizada no litoral do estado de Santa Catarina, contaminada por compostos químicos do grupo BTEX e propor um projeto de remediação seguindo um método tradicional de descontaminação, com a aplicação e utilização do composto químico dióxido de cloro (ClO_2).

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter o nível de contaminação e risco através da comparação de valores analíticos com valores orientadores;
- Avaliar o risco à saúde humana de acordo com a presença de contaminantes na área investigada;
- Delimitar a pluma de contaminação relacionada aos compostos contaminantes incidentes na área;

- Realizar um comparativo de custos entre algumas técnicas de remediação, com ênfase no custo para a utilização do Dióxido de Cloro (ClO_2) no processo de oxidação química;

1.2 METODOLOGIA

A metodologia consiste na adoção de medidas para avaliação e gerenciamento de áreas contaminadas. A avaliação consiste inicialmente em uma investigação preliminar, com reconhecimento da área e análise técnica da área que apresenta indícios de contaminação. Sequencialmente, ocorre a etapa da investigação confirmatória, a qual consiste na confirmação ou não da contaminação, através de instalação de equipamentos e sondagens no local, para monitoramento da área. Caso confirmada a contaminação do local, faz-se uma investigação detalhada, com a avaliação de risco à saúde, decorrente da possível exposição aos contaminantes. Por fim, ocorre o planejamento para a remediação do local.

A área neste estudo de caso ocorreu através da seleção de um empreendimento com histórico de contaminação, localizado na cidade de Palhoça, no estado de Santa Catarina e que durante determinado período passou pelo processo de remediação, através da técnica do Sistema de Extração Multifásica e oxidação química.

Na área citada, eram desenvolvidas atividades de um posto revendedor de combustíveis automotivos, sendo que, os resultados laboratoriais e relatórios, foram disponibilizados por uma empresa de consultoria ambiental especializada em processos de remediação.

Através de estudos laboratoriais sobre a utilização de dióxido de cloro como composto remediador ocorreu à análise da viabilidade e efetividade do processo de remediação. Essa análise em paralelo ocorreu com o intuito de averiguar a eficiência do dióxido de cloro como composto de remediação, para uma possível proposição da utilização deste composto em futuros processos de remediação.

Também houve a realização de pesquisas bibliográficas a fim de adequar o projeto em atendimento as legislações ambientais do município onde a área está localizada.

2 REVISÃO DE LITERATURA

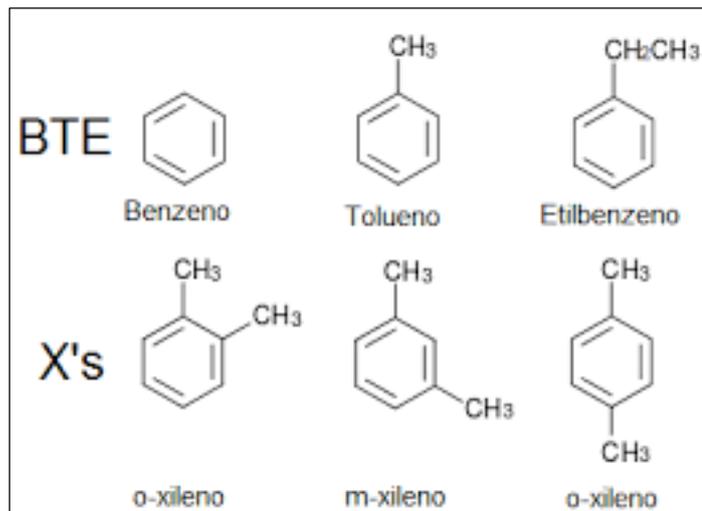
2.1 CARACTERÍSTICAS DOS HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS BTEX

Os hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros de xileno, conhecidos como compostos BTEX, são substâncias químicas dos derivados do petróleo que estão em maior incidência na contaminação das águas subterrâneas, devido a frequente ocorrência de acidentes com derramamentos, normalmente ocasionada por erros de operações, armazenamentos e transporte dos compostos provenientes da comercialização de combustíveis. (OLIVEIRA, 2017).

Tendo em vista que esses hidrocarbonetos são pertencentes à mesma classe, a toxicidade de cada componente poderá variar de acordo com a massa molar do contaminante, além da relação com o tipo de micro-organismo em exposição. Os hidrocarbonetos mais tóxicos são os que apresentam baixo ponto de ebulição, ou seja, menor massa molar, como é o caso dos compostos do grupo BTEX, os quais apresentam fácil solubilização na água. A presença desses compostos nas contaminações de águas subterrâneas fica nítido devido à facilidade de transporte que os compostos possuem em meio aquoso (OLIVEIRA, 2017).

Os hidrocarbonetos do grupo BTEX são poderosos agressores do sistema nervoso central, sendo o benzeno o composto mais tóxico do grupo citado (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996). A figura a seguir apresenta as fórmulas moleculares do benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos.

FIGURA 3 - ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS BTEX



FONTE: Oliveira (2017).

De acordo com a publicação de Santos e colaboradores na Revista Brasileira de Saúde Ocupacional, 2017, o benzeno pode ser absorvido pela ingestão, inalação ou contato dérmico. Este composto é o mais prejudicial à saúde humana dentre os pertencentes do grupo BTEX, pois é o único composto classificado como substância cancerígena aos humanos, além da presença de sintomas leves na saúde humana, em um curto período de exposição. Os demais compostos do grupo BTEX também apresentam características de inflamabilidade e pontos negativos a saúde, porém, em menor proporção quando comparados ao benzeno. Os sintomas apresentados variam de acordo com o grau de exposição às substâncias, podendo haver consequências no desenvolvimento do sistema nervoso central, irritação na pele e nos olhos, problemas respiratórios, tonturas, comprometimento na coordenação motora e aparecimento de tumores testiculares, o qual pode comprometer o sistema reprodutor masculino.

De acordo com a *International Agency for Research on Cancer* (IARC), o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos estão classificados nos grupos 01, 03, 2B e 03, respectivamente. Estes grupos especificam e quantificam quão prejudicial o composto é a saúde humana, em virtude da toxicidade e efeitos a saúde humana.

2.2 LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009 é a legislação em âmbito federal que “*dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminada por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas*”.

A partir desta resolução, são estabelecidos os valores orientadores para solos e águas subterrâneas, em diversos parâmetros de compostos químicos contaminantes. Para a avaliação das concentrações das substâncias químicas, é necessária a realização de ensaios laboratoriais, cujas análises avaliam parâmetros químicos, físicos e biológicos. Diretrizes para o gerenciamento ambiental das áreas contaminadas pelas substâncias listadas na resolução também são apresentadas. O município de Palhoça adota a Resolução CONAMA nº420/2009 como resolução diretriz e orientadora para análise da qualidade do solo e das águas subterrâneas.

Outra resolução de suma importância é a CONAMA nº 319 de 4 de dezembro de 2002, a qual dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Esta resolução é uma alteração da resolução CONAMA nº 273 de 29 de novembro de 2000, a qual determina que toda a instalação e sistemas de armazenamento de compostos derivados do petróleo enquadram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores, devido à alta possibilidade de acidentes e contaminações ambientais, seja em copos d'água, solo ou atmosfera (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

O desempenho das atividades exercidas nos postos de combustíveis depende dos equipamentos e das instalações necessárias, para que a distribuição e o armazenamento dos combustíveis automotivos não causem impactos negativos ao ambiente local, sendo assim, faz-se necessária a realização de testes e laudos com o intuito de verificar e comprovar a eficiência dos sistemas implantados. Conforme a Instrução Normativa nº 01 do IMA/SC, é obrigatório que os postos revendedores de combustíveis apresentem a instalação de sistemas de monitoramento para detecção de possíveis vazamentos, seja nos tanques de armazenamento e nas bombas de abastecimento. Caso os postos não possuam esses sistemas de monitoramento, os mesmos estão sujeitos a penalizações determinadas pelo órgão ambiental e também passível da não renovação e/ou aprovação da licença ambiental de operação.

A Norma NBR 13786/2005 é responsável pelas diretrizes e determinação dos parâmetros a serem seguidos pelos equipamentos do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC). Essa normativa avalia e enquadra os postos de acordo com as próprias características do empreendimento, como a localização e a região ao entorno. Além disso, os equipamentos a serem implantados em um posto de combustível necessitam da certificação do Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial – INMETRO.

Os postos de combustíveis necessitam de licenciamento do órgão ambiental competente do município localizado, para operação, construção, instalação e demais atividades necessárias. No estado de Santa Catarina, a principal resolução a ser seguida é a Instrução Normativa 01 (IN-01) de julho de 2017 do Instituto de Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA, a qual evidencia todos os procedimentos para o licenciamento ambiental do comércio de combustíveis líquidos e gasosos em postos revendedores, postos flutuantes e instalações de sistema retalhista, com ou sem lavagem ou lubrificação de veículos. Essa normativa detalha e evidencia todos os documentos necessários para as diversas fases de licenciamento, além de enfatizar normativas, resoluções, estudos e instruções que o empreendimento deve seguir.

Quando a área está contaminada ou com indícios de contaminação, a Instrução Normativa nº 74 (IN-74) do Instituto de Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA, define e instrui toda a documentação necessária na execução da Recuperação/Gerenciamento de áreas contaminada, além das diretrizes para os estudos de avaliações de riscos.

2.3 GERENCIAMENTO DAS ÁREAS CONTAMINADAS

A CETESB foi responsável pela criação de um manual de gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) que engloba diversas etapas e decisões a serem tomadas para verificação de possíveis locais contaminados, além de instruir e orientar os procedimentos para realização do passivo ambiental da área. O gerenciamento é caracterizado por diversas medidas que especificam as características da área contaminada.

Inicialmente, faz-se um estudo prévio a respeito da área e das atividades que são ou foram desenvolvidas, podendo ser classificada como local com potencial de contaminação, local com suspeita de contaminação ou local contaminado. Além disso,

é necessária a realização de um diagnóstico, através de conversas com a população local para análise da necessidade da adoção de medidas emergenciais no local. (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

Para o gerenciamento da área contaminada, o primeiro passo é realizar a identificação da contaminação, a qual engloba a avaliação preliminar e a investigação confirmatória. Em seguida, é necessária a realização da investigação detalhada, avaliação de risco, o plano de intervenção e por fim o monitoramento.

- A avaliação preliminar consiste em uma avaliação inicial, a qual se baseia em informações históricas sobre o local, cujo objetivo é obter evidências a respeito da presença de contaminação na área;
- A investigação confirmatória é uma etapa cujo intuito é a análise da presença ou não de contaminantes nas águas subterrâneas ou solos da área analisada, para a contaminação ser confirmada, é necessário que os contaminantes encontrados estejam com valores acima dos limites estabelecidos pelas legislações;
- A investigação detalhada é a etapa do processo cuja responsabilidade é a interpretação dos resultados obtidos na etapa anterior, para que possa ser elaborado cenários da contaminação e sejam tomadas decisões corretas a respeito do teor da contaminação ocasionada. Nesta fase também ocorre o dimensionamento da área afetada, baseando-se nas características geológicas e hidrológicas da região, determina-se a possível pluma do contaminante. Através desse passo, é determinado o plano de remediação a ser executado nos locais contaminados.

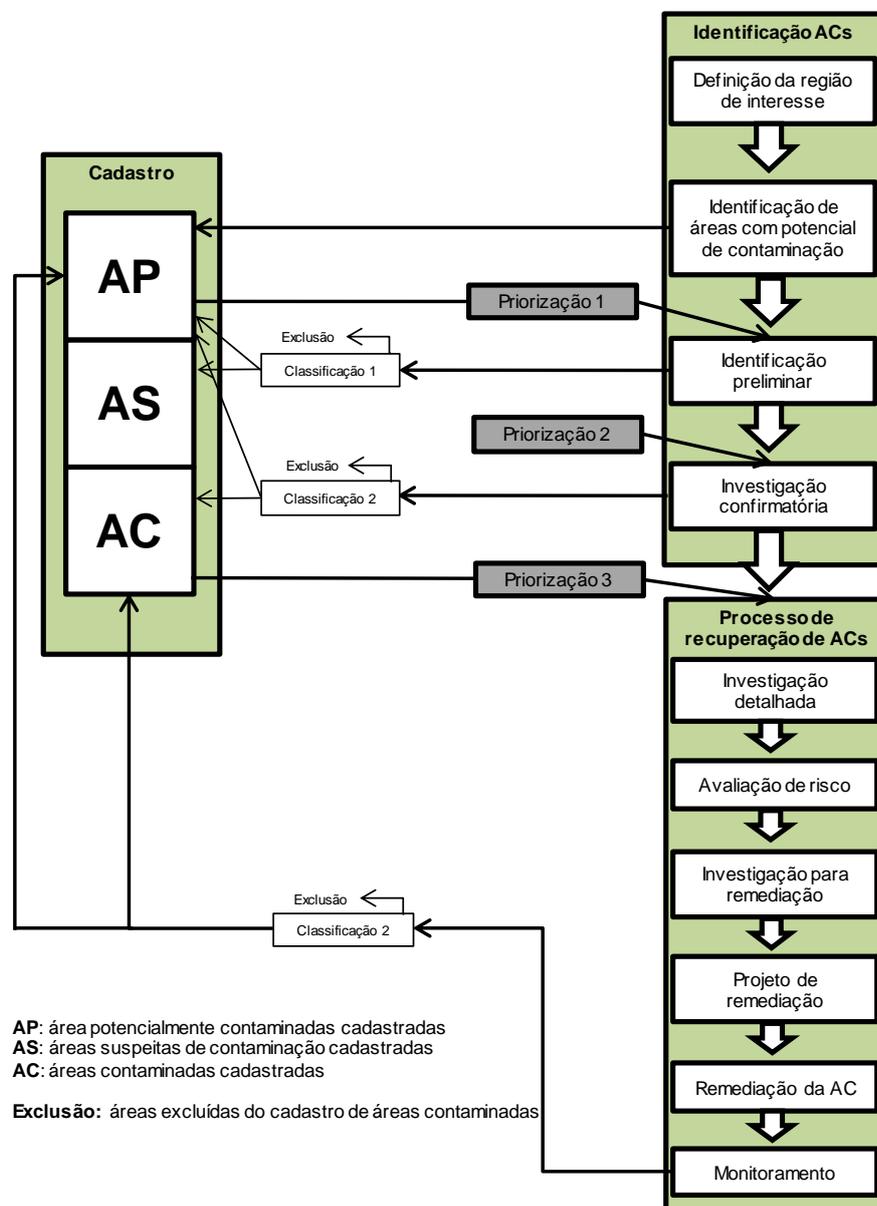
A área será identificada como área contaminada caso as análises na etapa de investigação detalhada, juntamente com os resultados laboratoriais a respeito das análises das águas subterrâneas e do solo, apresentem valores acima dos estabelecidos pelas legislações vigentes, sendo que esses valores podem se diferenciar de acordo com a localização da região contaminada. Em caso positivo, juntamente com o órgão ambiental competente, faz-se necessário definir as medidas a serem adotadas na área, para que seja evitado o avanço do nível de contaminação. Nesta fase ocorre a definição do plano de remediação, com as técnicas a serem

adotadas e os cronogramas de acompanhamento e monitoramento, para averiguar quão eficiente esta sendo a técnica utilizada (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

O processo de remediação só é finalizado quando os resultados apresentarem valores que se enquadram nos valores determinados pela legislação atribuída na região e o responsável técnico pelo monitoramento da contaminação apresentar um estudo relatando que a área se encontra descontaminada, para análise do órgão ambiental.

O fluxograma a seguir apresenta resumidamente as etapas que devem ser tomadas de acordo com o nível e as características de contaminação da área.

FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS



FONTE: Adaptado CETESB (2001).

2.4 SISTEMAS E TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Os sistemas e técnicas de remediação visam à realização da descontaminação das áreas afetadas por contaminantes, os quais podem ser caracterizados por remediação *in situ* ou *ex situ*. As técnicas que apresentam os procedimentos e aplicações para a descontaminação no próprio local são denominadas técnicas *in situ*, já as técnicas *ex situ*, realizam a descontaminação fora da área afetada, sendo necessária a realização da extração do solo contaminado, com destinação ao local escolhido para tratamento. (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

Os processos e técnicas de remediação propõem a redução dos teores de contaminantes a níveis seguros e compatíveis com a saúde humana, sendo que as técnicas mais utilizadas são as técnicas *in situ*, em virtude dos custos menores e a tendência de não apresentar contaminações secundárias. Essas técnicas envolvem tecnologias responsáveis pela redução dos poluentes à níveis aceitáveis e não comprometedores (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

A seguir, serão apresentadas duas técnicas de remediação *in situ*, a primeira técnica é a que foi utilizada para remediar a área de estudo (Sistema de Extração Multifásica) juntamente com a técnica de oxidação química, realizando a injeção de Persulfato de Sódio e Peróxido de Cálcio. Em paralelo, é relatada a utilização do dióxido de cloro como composto remediador, sendo que, sua eficiência e seu comportamento serão apresentados no decorrer deste estudo.

2.4.1 Sistema de Remediação por Extração Multifásica - MPE

O sistema de remediação por extração multifásica é uma técnica de remediação eficiente e segura, sendo ela uma das mais utilizadas para a descontaminação de áreas contaminadas por produtos do grupo BTEX. A técnica é uma tecnologia de remediação *in situ*. Funciona pela aplicação de vácuo em poços de remediação devidamente instalados e equipados e o sistema retira simultaneamente diversas fases de hidrocarbonetos, sendo efetiva na remoção das fases dissolvida, vapor e residual da contaminação (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

Na extração multifásica a aplicação é abaixo do nível de água, criando um gradiente de pressão no entorno do poço e trazendo vapores e líquidos contaminados

nessa direção. As fases líquida e gasosa são levadas para a superfície, separadas, tratadas e descartadas de acordo com a legislação (SISNANDO, 2018).

A extração multifásica ocorre por meio da instalação de um sistema de ventilação a vácuo, onde os poços de extração ficam distribuídos na área de interesse. Através da aplicação do vácuo nos poços de extração, cria-se um gradiente de pressão dirigido para estes pontos, de onde são extraídas a fase gasosa e dissolvida do contaminante. O gradiente de pressão é diretamente proporcional ao vácuo aplicado, logo, a eficiência na extração das diferentes fases do contaminante será função do dimensionamento do sistema a ser implantado (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

O gás extraído é direcionado para um sistema de carvão ativado e lançado na atmosfera. A mistura água-fase livre, separação visível entre contaminante e água subterrânea, é bombeada deve ser direcionada para uma caixa separadora de água e óleo, sendo que o combustível recuperado pelo sistema é armazenado em tambores e a água contaminada destinada para tratamento em filtro de carvão ativado para posterior descarte (GREGORCZYK; PICCIONI, 2011).

O sistema MPE foi à técnica de remediação adotada na área de estudo citada neste trabalho, com raio de influência superestimado de 5 metros, as vantagens e desvantagens do sistema podem ser observados na posterior Tabela 1. A operação do sistema de remediação ocorreu em período intermitente, com alguns intervalos de operação devido aos finais de semana e feriados. O protocolo de operação ocorre da seguinte maneira:

1. Ligação do equipamento e checagem de todos componentes do sistema;
2. Verificação do vácuo aplicado em cada poço de intervenção;
3. Verificação da presença ou não de fase livre nos poços de monitoramento, através dos respectivos equipamentos (*bailers*), evitando a contaminação cruzada;
4. Medição do nível da água dentro do poço;
5. Medição o nível de óleo presente no tambor do equipamento de remediação; e
6. Verificação da vazão de água acumulada.

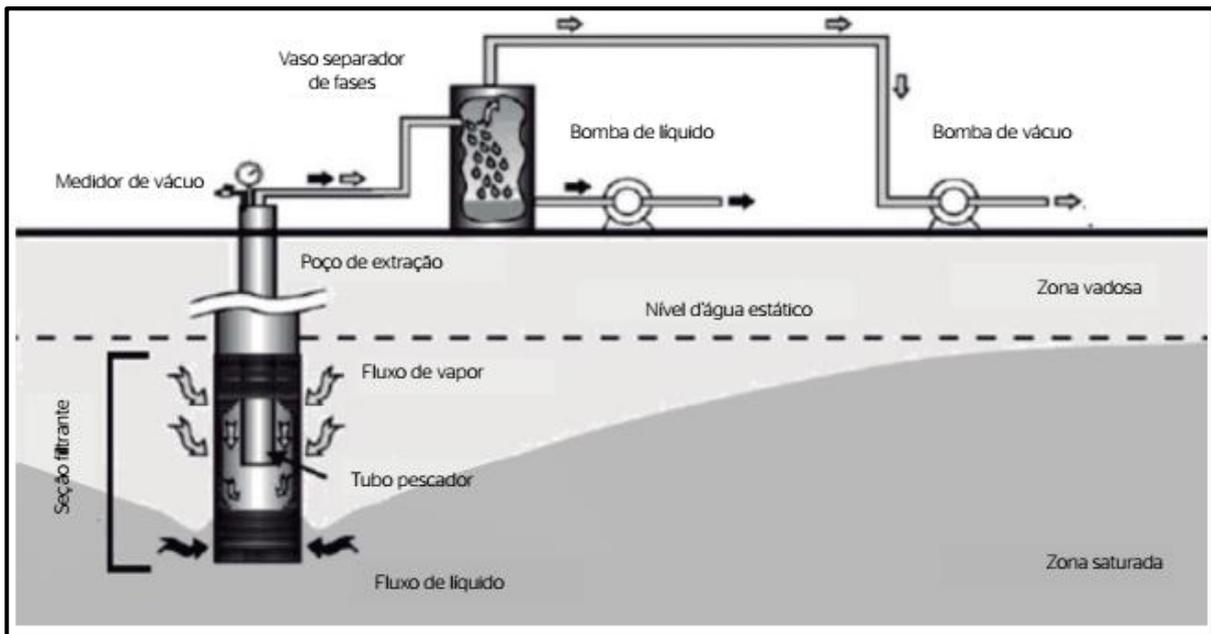
TABELA 1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA

Vantagens	Desvantagens
Alta taxa de extração de água em locais de baixa permeabilidade.	Custos de operação podem ser altos devido à potência do exaustor e exigências do tratamento das águas subterrâneas.
Aumenta a zona de influência para extração de vapor.	Possível curto circuito da vazão de ar podendo limitar a eficácia.
Apropriado para contaminação e solo saturado.	Em caso de contaminações muito profundas a técnica torna-se muito onerosa.
Aumenta remoção de fase livre e produto residual.	
Reduz potencialmente as necessidades de tratamento de águas subterrâneas por "air stripping".	

FONTE: Adaptado Cetesb (2016).

A Figura 5 apresenta o procedimento de operação do sistema MPE instalado na área contaminada, com caracterização dos procedimentos e direcionamento do processo.

FIGURA 5 - PROCEDIMENTOS DE OPERAÇÃO MPE



FONTE: Adaptado de Ruas, et al (2018).

As figuras a seguir apresentam o sistema de extração multifásica instalado na área de interesse, sendo que, a Figura 7 é referente ao sistema separador de água e óleo em operação presente no sistema MPE.

FIGURA 6 - SISTEMA DE REMEDIAÇÃO POR EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA



FONTE: Empresa Consultora (2017).

FIGURA 7 - SISTEMA DE REMEDIAÇÃO POR EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA EM OPERAÇÃO



FONTE: Empresa Consultora (2017).

2.4.2 Oxidação Química

A oxidação química *in situ* (ISCO) ocorre através da injeção de produtos oxidantes, em pontos específicos localizados, tendo como base as plumas de contaminação previamente identificadas no empreendimento.

2.4.2.1 Oxytech Plus

O Oxytech Plus é uma combinação do Persulfato de Sódio e Peróxido de Cálcio e promove a oxidação química dos contaminantes pelo poder oxidativo e ainda libera receptores de elétrons (oxigênio e sulfatos), permitindo a oxidação biológica de longa duração dos contaminantes (FERREIRA, 2018).

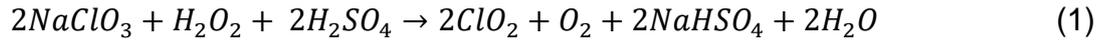
Este tipo de produto pode proporcionar a redução total ou próxima dos parâmetros legais destes compostos e a restauração da qualidade do meio contaminado, em um curto período de tempo. Esta técnica apresenta um investimento menor, com pouca operação e mínima perturbação no empreendimento, além de comprovada eficácia. (FERREIRA, 2018).

2.4.2.2 Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) é um composto que apresenta elevado potencial oxidante e desinfetante, com alta capacidade de destruição da estrutura celular, interferência no metabolismo e no crescimento celular. O composto é capaz de realizar o decaimento microbiano em processos de desinfecção. A principal equação para análise do tempo de decaimento dos microrganismos é o modelo de Chick-Watson (ANDRADE, 2010).

A substância é um gás com odor semelhante ao cloro e com coloração amarelada, sua solubilidade em água é alta. Quando em baixas pressões, o composto pode ser explosivo, implicando assim, na não recomendação do seu transporte. Visto isso, é recomendada a criação do composto apenas nos locais de aplicação. (ANDRADE, 2010).

Uma das principais formas de geração do dióxido de cloro *in loco* na sua forma gasosa é através da mistura entre ácido sulfúrico (H_2SO_4) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e clorato de sódio ($NaClO_3$) (ANDRADE, 2010).



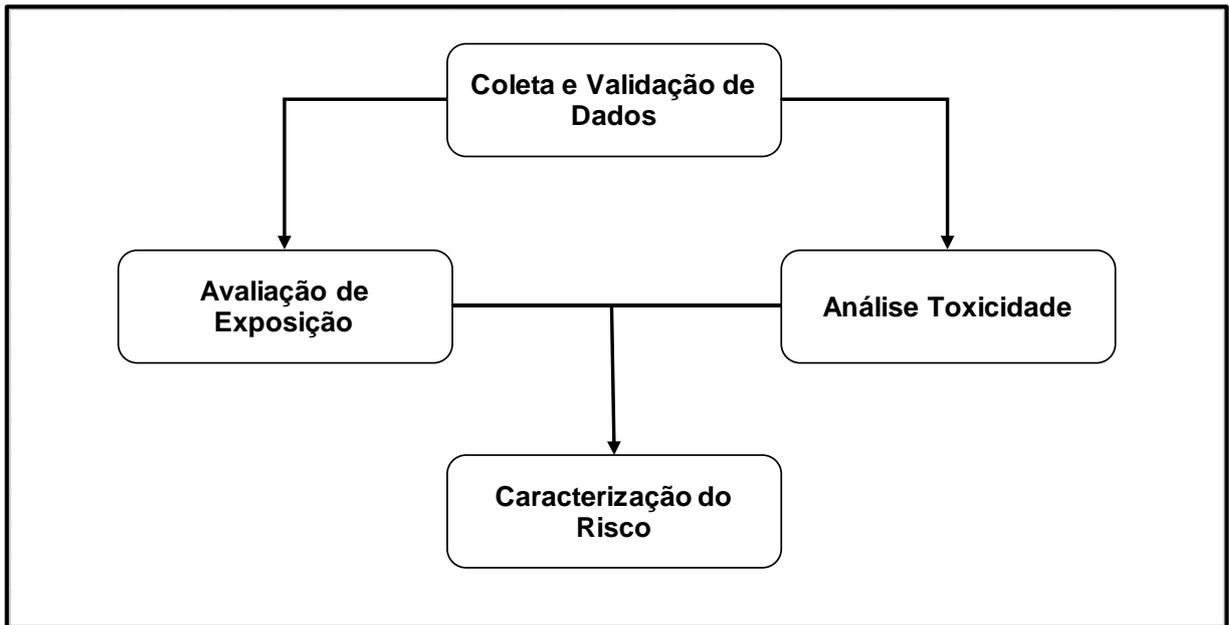
De acordo com a *Environmental Protection Agency – EPA*, o dióxido de cloro é classificado como substância que não apresenta risco de carcinogenicidade humana, enquadrando-se no grupo D, no entanto, em contato com esse composto, o indivíduo pode apresentar leves sintomas nas vias respiratórias.

2.5 AVALIAÇÃO DE RISCO

A constante exposição dos seres humanos com algumas substâncias químicas, podem acarretar em severos riscos à saúde humana, além de possíveis impactos ambientais. Com base nisso, para que esses riscos associados aos contaminantes sejam avaliados e quantificados, a CETESB desenvolveu metodologias com o intuito de prever medidas ao gerenciamento das áreas contaminadas, conforme apresentado pela 1ª edição do Gerenciamento de Áreas Contaminadas.

A avaliação de risco é responsável por quantificar as reais possibilidades de ocorrência de efeitos prejudiciais à saúde, quando exposto aos contaminantes, sendo definidas a partir de quatro principais etapas, como pode ser observado no fluxograma a seguir.

FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DA AVALIAÇÃO DE RISCO



FONTE: Adaptado USEPA (1989).

Conforme descrito na 1ª Edição do Guia de Elaboração e Planos de Intervenção para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas e apresentado no fluxograma anterior, inicialmente é necessária a realização do levantamento de dados e informações do local de interesse, normalmente já presentes nos estudos realizados, como na investigação confirmatória e na investigação detalhada, para que a avaliação de risco apresente dados suficientes para a obtenção dos resultados.

Para realizar a quantificação do grau de exposição dos organismos receptores em relação aos Compostos Químicos de Interesses (CQI), é necessário efetuar os cálculos de ingresso em relação aos compostos. De acordo com USEPA (1989), a dose de ingresso pode ser estimada através da equação matemática 2, a qual é evidenciada de forma genérica.

$$I = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW} \times \frac{1}{AT} \quad (2)$$

Sendo que:

I: Dose de ingresso (mg/kg);

C: Concentração média do composto químico presente (mg/L);

IR: Taxa de contato para o caminho de exposição (L/dia);

EF: Frequência de exposição (dias/ano);

ED: Duração da exposição (dias/ano);

BW: Peso corpóreo (kg);

AT: Tempo médio de exposição (dias).

Partindo das análises de risco para as contaminações em águas subterrâneas, as vias de ingressos devem ser analisadas separadamente, podendo ser através da ingestão ou do contato dérmico. Conforme apresentado por Franco (2017), a Tabela 2 apresenta as diferentes equações em relação as diferentes possíveis formas de ingressos.

TABELA 2 - FORMAS DE INGRESSO DOS CONTAMINANTES NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E RESPECTIVAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS

Via de ingresso	Equação matemática
Ingestão	$I = Ca \times \frac{IRw \times EF \times ED}{BW \times AT}$
Contato dérmico	$I = Ca \times \frac{AS \times EF \times ET \times ED \times PC \times CFd}{BW \times AT}$

FONTE: Adaptado Franco (2017).

Ca: Concentração da substância química de interesse na água subterrânea (mg/L);

IRw: Taxa de ingestão diária de água (L/dia);

AS: Área superficial da pele em disponível para contato (cm²);

ET: Tempo de exposição (h/dia);

PC: Coeficiente de permeabilidade (cm/h);

CFd: Fator de conversão (10⁻³ L/cm³);

Cada composto apresenta um potencial de toxicidade e efeitos para a saúde humana, os quais variam de acordo com a exposição a essas substâncias. Em relação ao potencial carcinogênico, avalia-se a toxicidade através da determinação do fator de Carcinogenicidade (*SF – slope factor*) juntamente com a evidência de câncer.

Os valores toxicológicos dos compostos carcinogênicos, relacionam-se com a concentração da substância no meio e o contato com o ser humano, resultando na unidade de risco efetiva (*UR*), a qual pode ser calculada através da equação 3 (MALUF, 2009).

$$UR = SF \times \frac{CR}{BW} \quad (3)$$

Sendo:

SF: Fator de carcinogenicidade (1/mg/kg-dia);

CR: Taxa de contato (kg-dia);

BW: Peso corpóreo (kg).

Em relação aos valores toxicológicos dos compostos que não são carcinogênicos, calcula-se as doses de referência (*RfD* – *Reference dose*), o qual pode variar de acordo com a forma de ingresso e da extensão de exposição (MALUF, 2019).

$$RfD = \frac{MNEN \text{ ou } MNEO}{UFI \times FM} \quad (4)$$

Onde:

RfD: Dose de ingresso de ingestão de água contaminada (mg/kg-dia);

MNEN: Maior nível de efeito adverso não observado (mg/kg-dia);

MNEO: Menor nível de efeito adverso observado (mg/kg-dia);

UFI: Fator de incerteza;

FM: Fator de modificação.

Para caracterizar e quantificar o risco da exposição às substâncias, relaciona-se os dados obtidos nas etapas anteriores, visando obter resultados de acordo com a carcinogenicidade ou não dos compostos. O risco estimado a partir da relação entre o *SF* e quantificação das doses de ingresso e a probabilidade do desenvolvimento de câncer, representa o risco estimado aos compostos carcinogênicos, podendo ser calculado pela equação 5.

$$Risco: I_n \times SF \quad (5)$$

Sendo que:

I_n: Dose de ingresso para o cenário de exposição (mg/kg-dia).

A probabilidade de ocorrência de efeitos adversos a saúde é a forma que se analisa o potencial de efeitos dos compostos não carcinogênicos, sendo que a avaliação ocorre através da comparação entre o nível de exposição em determinado período de tempos e a dose de referência para um tempo de exposição similar. Essa comparação é o perigo não carcinogênico (HG), o qual pode ser calculado de acordo com a 6. (MALUF, 2009).

$$HQ = \frac{I_n}{RfD} \quad (6)$$

Onde:

I_n : Dose de ingresso para o cenário de exposição (mg/kg-dia);

RfD : Dose de referência para a via de ingresso (mh/kg-dia).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O empreendimento selecionado para este estudo de caso está localizado no estado de Santa Catarina, no município de Palhoça e apresenta histórico de contaminação por contaminantes pertencentes ao grupo BTEX, sendo que durante um período, a área passou pelo processo de remediação pelo Sistema de Extração Multifásica juntamente com a oxidação química.

Durante o período de recuperação da área, houve diversas campanhas laboratoriais e apresentação dos resultados analíticos, os quais foram disponibilizados pela empresa consultora ambiental do empreendimento.

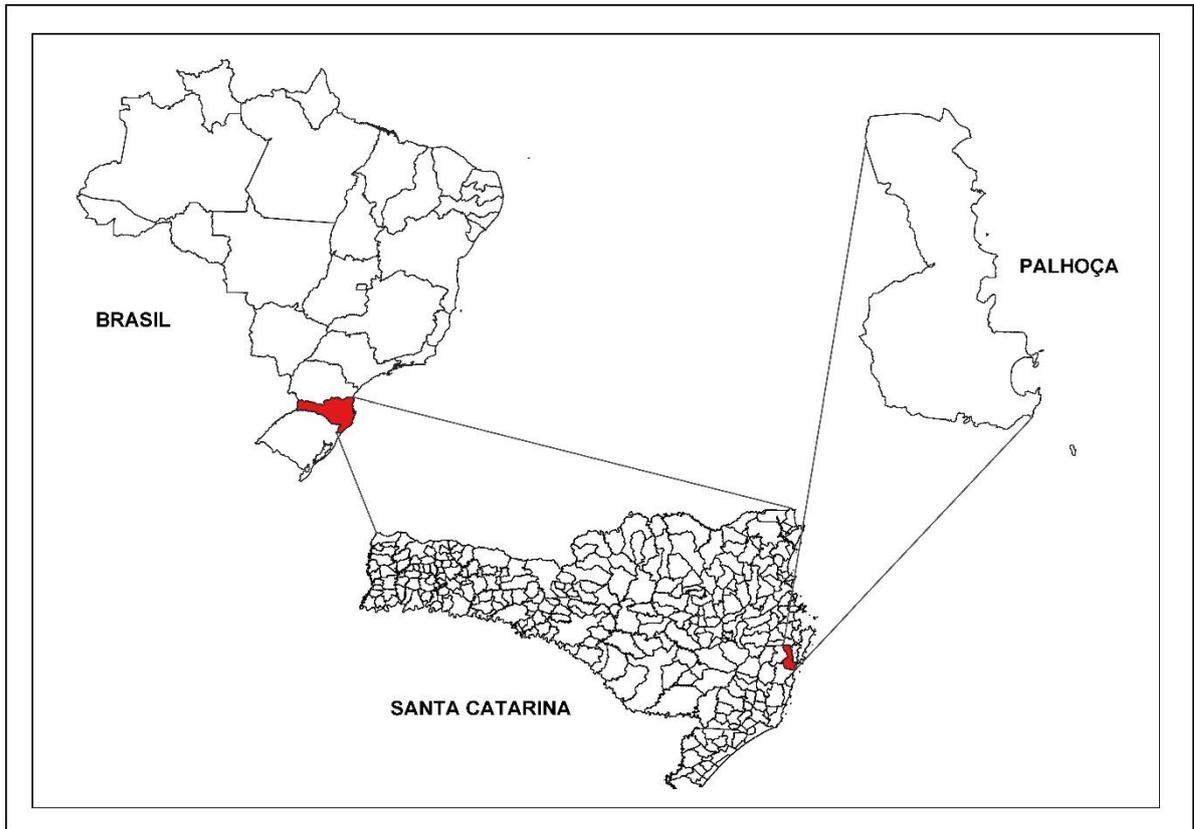
3.1 CARACTERÍSTICAS DA REGIÃO E O HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO

O Posto mencionado neste estudo está localizado na cidade de Palhoça, no estado de Santa Catarina e apresenta uma área de aproximadamente 2.500 m², sendo que na época de operação era dividido da seguinte forma: área de conveniência, pista de abastecimento com bombas de abastecimento, tanques de armazenamento de combustíveis, área para lavação, área para troca de óleo e algumas vagas para estacionamento.

O município de Palhoça faz parte da região metropolitana de Florianópolis, com população de aproximadamente 175.272 habitantes, de acordo com o IBGE 2020. É uma cidade que na fração leste é banhada pela baía sul da Ilha de Santa Catarina e o oceano atlântico, fato este que evidencia a forte influência da parte hídrica local em todo município. A área do empreendimento está inserida na Região Hidrográfica Litoral Centro, a qual engloba importantes bacias hidrográficas, como a bacia dos rios Tijucas, Cubatão do Sul, Biguaçu e da Madre.

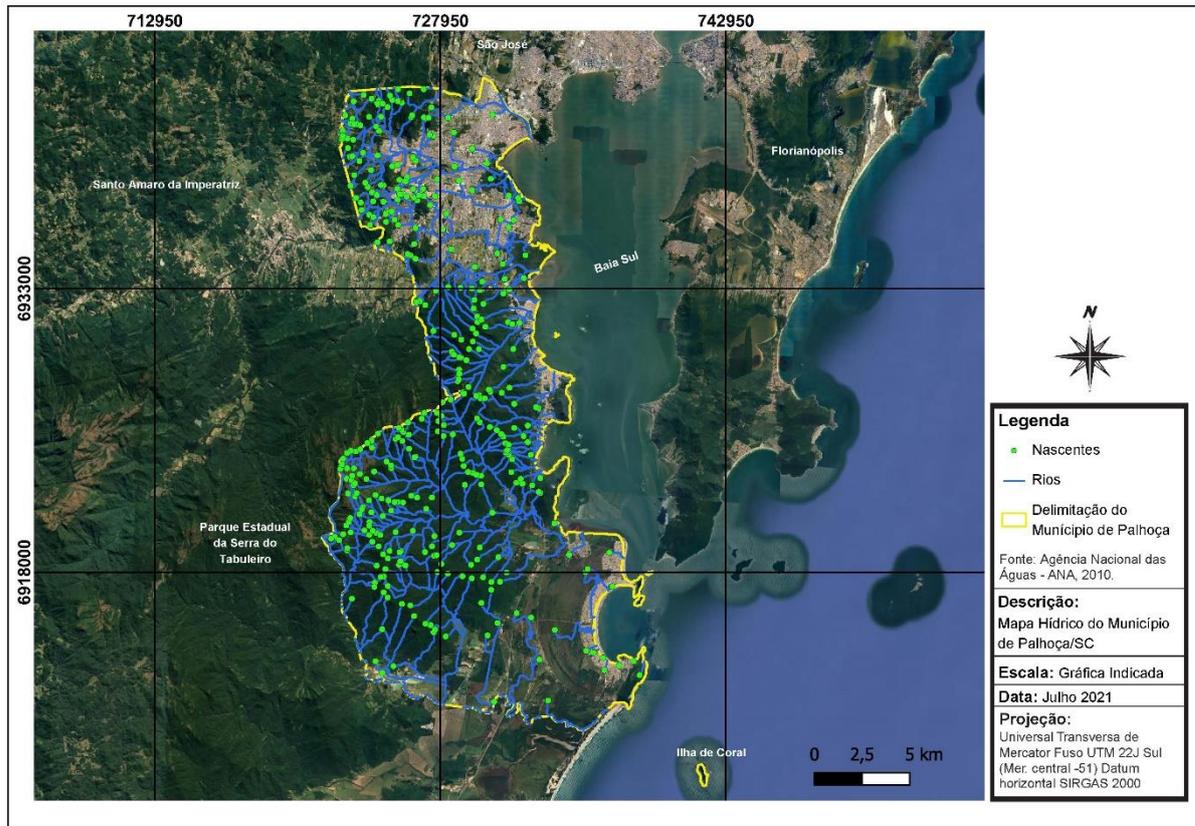
No Mapa 1, é possível observar o mapa de localização da cidade catarinense, além do Mapa 2 com os recursos hídricos presentes no município.

MAPA 1 – CARTOGRAMA DE LOCALIZAÇÃO TERRITORIAL DO MUNICÍPIO DE PALHOÇA - SC



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

MAPA 2 - RECURSOS HÍDRICOS PROVENIENTES NO MUNICÍPIO DE PALHOÇA - SC



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

Os principais rios que estão presentes no decorrer da extensão territorial de Palhoça são os Rio Cubatão, Rio Aririú, Rio Imaruim e Rio da Madre, este último responsável pela divisão entre os municípios de Palhoça e Paulo Lopes.

O histórico de contaminação do empreendimento consta que inicialmente foi evidenciada a presença de fase livre em diversos poços de monitoramentos alocados na área, possivelmente ocasionado pela falta de manutenção nos equipamentos e por uma pequena rachadura em um compartimento do tanque de armazenamento de combustível. Devido a isso, em diversos pontos das amostragens das águas subterrâneas, as concentrações analíticas obtidas foram acima dos limites aceitáveis para os compostos do grupo BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, de acordo com a Resolução Conama nº 420/2009. Com isso, a área passou a ser classificada como área contaminada e com risco confirmado (ACRi). A seguir, na Tabela 3, é possível observar os resultados das análises realizadas em outubro de 2014, sendo que os valores destacados são os resultados acima do limite permitido pela resolução.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM OUTUBRO DE 2014 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PMN-01	PMN-02
Benzeno	5	<u>42,2</u>	<u>2370</u>	<u>2580</u>	<u>133</u>	<u>92,8</u>	<1	Fase Livre	<1	<u>712</u>	<u>72,6</u>
Tolueno	700	17,5	<u>4880</u>	<u>1030</u>	174	404	<1		<1	<u>1480</u>	664
Etilbenzeno	300	8,88	<u>608</u>	<u>470</u>	71,7	196	<1		<1	<u>428</u>	253
Xilenos	500	46,6	<u>3390</u>	<u>2376</u>	289	<u>1228</u>	<3		<3	<u>2383</u>	<u>1631</u>

Após todas as etapas de investigação preliminar, investigação confirmatória e investigação detalhada, houve início no procedimento de remediação da área contaminada. Foi proposto o projeto de remediação e após aprovação do órgão ambiental competente, ocorreu a intervenção da área. Novos poços de monitoramento e de injeção foram alocados nas partes de maior concentração dos contaminantes.

Em fevereiro de 2015 houve a primeira campanha de intervenção *in situ*, por empresa X, através da aplicação de produto oxidante (Persulfato de Sódio e Peróxido de Cálcio) nos poços de injeção instalados previamente (PI-01, PI-02, PI-03).

Em julho de 2015 foi realizada a segunda campanha de intervenção pela mesma empresa X, a qual realizou uma nova injeção de produto oxidante, sendo que, ainda era possível constatar a fase livre através dos poços de monitoramento existente. Meses após as campanhas citadas, foi realizada uma nova análise laboratorial para verificação dos resultados, a partir dos parâmetros de maior interesse. Os resultados obtidos continuaram insatisfatórios e o laudo analítico permaneceu constatando a contaminação da área, sendo que de todos os poços analisados, 04 poços encontravam-se em fase livre. Devido a isso, era necessário e foi recomendada a continuação dos procedimentos para a remediação no local. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos, sendo identificados os poços com a presença de fase livre.

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM DEZEMBRO 2015 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PM-17	PMN-01	PMN-02	PI-01	PI-02	PI-03
Benzeno	5	<LQ	<u>1843</u>	Fase Livre	<u>554</u>	<u>8,4</u>	<LQ	<u>2220</u>	<u>204</u>	<u>1702</u>	<u>36</u>	<LQ	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
Tolueno	700	<LQ	<u>2377</u>		97	7,5	<LQ	<u>3725</u>	15	423	<LQ	<LQ			
Etilbenzeno	300	<LQ	<u>686</u>		77	16	<LQ	<u>881</u>	46	<u>431</u>	<LQ	<LQ			
Xilenos	500	<LQ	<u>943</u>		119	86	<LQ	<u>4189</u>	272	<u>1023</u>	<LQ	<LQ			

* LQ: Limite de quantificação do método;

* LD: Limite de detecção do método.

No ano de 2017 houve alteração da empresa responsável pelo sequenciamento do processo de remediação. A nova empresa assumiu a remediação e com base no histórico de contaminação e no mais recente laudo analítico realizado em junho de 2017, os quais estão como anexo neste estudo, a técnica de remediação recomendada pela nova empresa consultora, foi a remediação por Extração Multifásica em conjunto com a Oxidação Química *in situ*. Após alguns meses da implantação e do início da remediação pelo sistema de extração multifásica, em novembro de 2017 houve a realização de novos ensaios laboratoriais para análise da concentração dos contaminantes e posteriormente, analisar a eficiência inicial do sistema adotado e implantado para remediar a área.

Nesta primeira análise após a implantação do sistema, já foi possível verificar a não existência de fase livre em nenhum dos poços do monitoramento, fato este que é característico no sistema de Extração Multifásica. Em relação aos resultados obtidos, foi possível observar que os valores dos compostos de contaminação apresentaram grandes alterações, no entanto, a contaminação ainda estava presente.

Durante o ano de 2018 foram realizadas três campanhas laboratoriais, cujos resultados encontram-se nos anexos. É possível observar, que a contaminação ainda estava presente na região do empreendimento, no entanto, não havia mais a presença de fase livre em nenhum dos poços e as concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, estavam em proporções bem diferentes e menores do que estavam no início do processo de remediação, no ano de 2017.

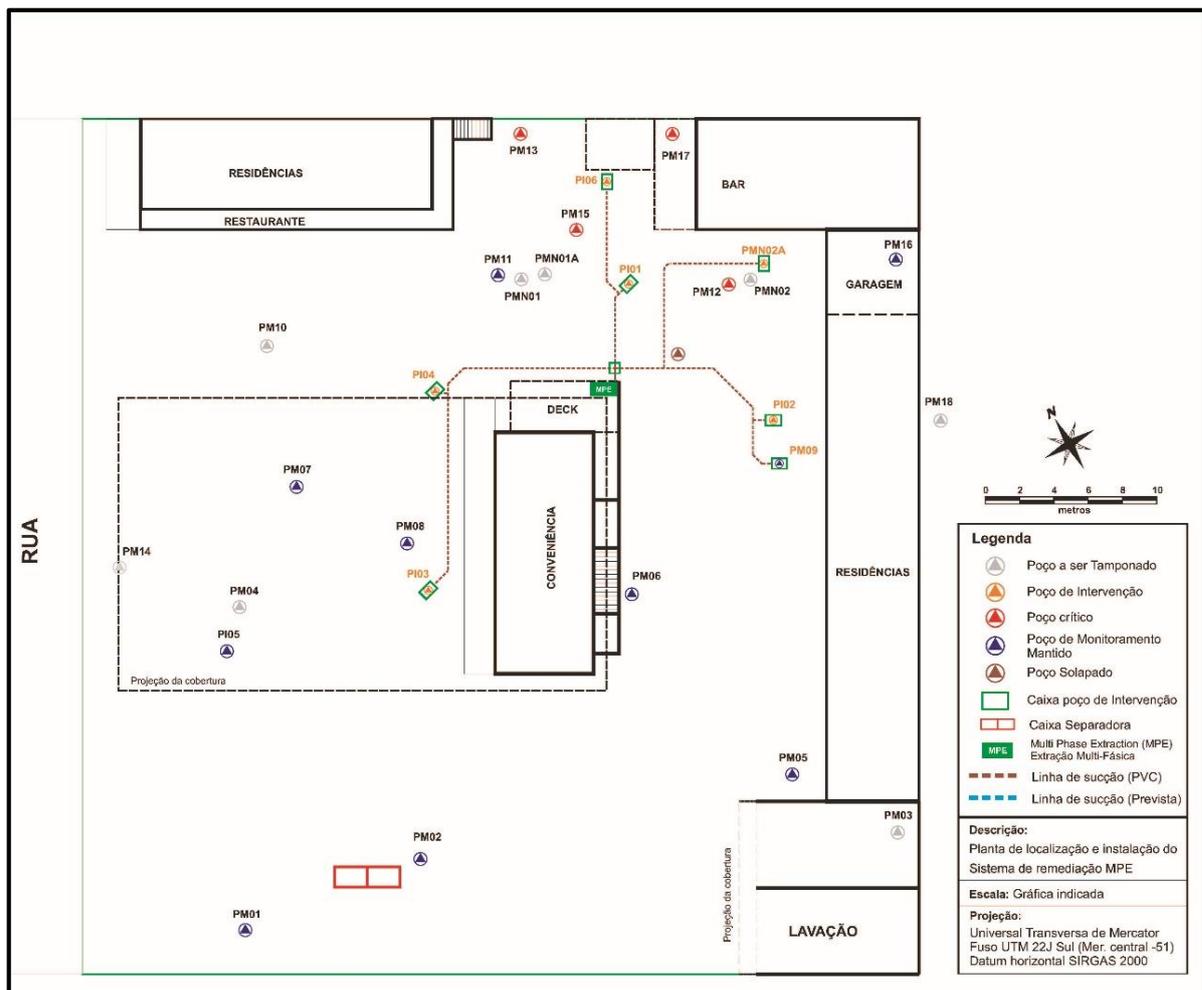
O sistema MPE foi escolhido devido à existência de fase livre na área do empreendimento. Essa técnica possui uma velocidade elevada de operação, e conseqüentemente, os resultados esperados são alcançados mais rapidamente, devido às características da forma de operação já citadas anteriormente. O raio de influência adotado foi de 5 metros, ocasionando na implantação de 05 poços de extração (PI-01, PI-02, PI-03, PI-04 E PM-09).

A remediação por extração multifásica ficou em pleno funcionamento no empreendimento juntamente com a técnica da oxidação química através da injeção de uma combinação entre o composto de Persulfato de Sódio com Peróxido de Cálcio. Ambas as técnicas foram realizadas entre o mês de agosto de 2017 até o final do ano de 2018.

Devido a questões judiciais e que não são o foco deste trabalho, a remediação neste local teve de ser interrompida, por isso, não foram apresentados às análises e demais informações a respeito dos anos seguintes a 2018.

A seguir, no Mapa 3, é possível observar a planta do posto de combustível, com o sistema MPE e toda a estrutura de tubulações conectadas aos poços instalados, desde os pontos de extração até os pontos de destinação dos efluentes.

MAPA 3 - INSTALAÇÃO DO SISTEMA MPE NA ÁREA DE CONTAMINAÇÃO



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 AVALIAÇÃO DE RISCO

Com base nos resultados laboratoriais obtidos no decorrer das amostragens efetuadas na área de contaminação, para água subterrânea e solo, foi utilizado como base para a realização da avaliação de risco deste estudo, a campanha de

amostragem que apresentou os valores de contaminação mais elevada para as análises da água subterrânea e análises de solo e compostos orgânicos voláteis, que foi realizada em agosto de 2018. A tabela 5, apresenta as concentrações utilizadas para obtenção da avaliação de risco a partir das planilhas disponibilizadas pela CETESB.

TABELA 5 – VALORES UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO

ÁGUA SUBTERRÂNEA		SOLO SUPERFICIAL (1m)
Parâmetros	PI01 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	PS02 (mg/kg)
Benzeno	1031,00	0,2703
Tolueno	1052,00	6,0195
Etilbenzeno	616,60	0,5406
Xilenos Totais	3033,10	11,0520

FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

Com o objetivo de otimizar e padronizar a elaboração e execução dos estudos ambientais para gerenciamento de risco no Estado de São Paulo, a CETESB elaborou planilhas para avaliação das áreas contaminadas (CETESB, 2009). A planilha apresenta cálculos baseados na RAGS – *Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I* (USEPA, 1989). Além da utilização no estado de São Paulo, as planilhas elaboradas pela CETESB são utilizadas em outros estados brasileiros e órgãos ambientais. Para a avaliação de risco da contaminação presente no empreendimento citado neste trabalho, o risco foi avaliado a partir das planilhas da CETESB, para dois diferentes casos, sendo residencial urbano e trabalho comercial/industrial.

A partir das características locais do empreendimento deste estudo, foi realizada a Avaliação de Risco através das planilhas da CETESB, para os cenários de exposição industrial/comercial e residencial urbano, visto que o empreendimento está localizado em uma área urbana e apresenta residências ao entorno.

Nas tabelas 6 e 7, é possível observar o modelo conceitual de exposição de acordo com os cenários estipulados para realização da análise de risco, dependente do meio físico, formas de ingresso e relação do receptor com a fonte. As vias de ingresso e a relação dos receptores com a fonte podem ser visualizadas nestas tabelas, para trabalhadores comerciais/ industriais e residentes urbanos, respectivamente.

TABELA 6 - CENÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO EM RELAÇÃO A TRABALHADORES COMERCIAIS/INDUSTRIAIS

		MODELO CONCEITUAL DE EXPOSIÇÃO						
		MEIO FÍSICO		VIAS DE INGRESSO			TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL	
							RECEPTOR NA FONTE	RECEPTOR FORA DA FONTE
CAMINHOS DE EXPOSIÇÃO	SOLO	SUPERFICIAL	CONTATO DIRETO	INALAÇÃO	VAPORES	<input checked="" type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	
					PARTÍCULAS	<input checked="" type="checkbox"/>		
			CONTATO DÉRMIICO			<input checked="" type="checkbox"/>		
			INGESTÃO			<input checked="" type="checkbox"/>		
			INGESTÃO DE VEGETAIS			NÃO APLICÁVEL		
		SUBSUPERFICIAL	INALAÇÃO		AMBIENTES ABERTOS	<input type="checkbox"/>		
			AMBIENTES FECHADOS	<input type="checkbox"/>				
	INGESTÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA A PARTIR DA LIXIVIAÇÃO			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
	ÁGUA	SUBTERRÂNEA	INALAÇÃO		AMBIENTES ABERTOS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
					AMBIENTES FECHADOS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
			CONTATO DIRETO		CONTATO DÉRMIICO	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
					INGESTÃO	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
		SUPERFICIAL	RECREAÇÃO	INALAÇÃO		NÃO APLICÁVEL		
AR		INALAÇÃO			<input type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL		
SEDIMENTO	INGESTÃO				NÃO APLICÁVEL			
	CONTATO DÉRMIICO				<input type="checkbox"/>			

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

TABELA 7 - CENÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO EM RELAÇÃO AOS RESIDENCIAIS URBANOS

		MODELO CONCEITUAL DE EXPOSIÇÃO							
		MEIO FÍSICO	VIAS DE INGRESSO			RESIDENCIAL URBANO			
						CRIANÇA		ADULTO	
						RECEPTOR NA FONTE	RECEPTOR FORA DA FONTE	RECEPTOR NA FONTE	RECEPTOR FORA DA FONTE
CAMINHOS DE EXPOSIÇÃO	SOLO	SUPERFICIAL	CONTATO DIRETO	INALAÇÃO	VAPORES	<input checked="" type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	<input checked="" type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL
					PARTÍCULAS	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>	
					CONTATO DÉRMICO	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>	
			INGESTÃO	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>				
			INGESTÃO DE VEGETAIS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>				
		SUBSUPERFICIAL		INALAÇÃO	AMBIENTES ABERTOS	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
				AMBIENTES FECHADOS	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		
				INGESTÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA A PARTIR DA LIXIVAÇÃO	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
	ÁGUA	SUBTERRÂNEA		INALAÇÃO	AMBIENTES ABERTOS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
					AMBIENTES FECHADOS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				CONTATO DIRETO	CONTATO DÉRMICO	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
INGESTÃO					<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
SUPERFICIAL		RECREAÇÃO	INALAÇÃO		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
			INGESTÃO	NÃO APLICÁVEL	<input type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	<input type="checkbox"/>		
		CONTATO DÉRMICO		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		
AR			INALAÇÃO		<input type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	<input type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	
SEDIMENTO			INGESTÃO			<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
			CONTATO DÉRMICO			<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

A forma de exposição entre o receptor e o contaminante ocorre de acordo com o meio físico de incidência. Neste estudo, foi averiguado dois possíveis casos, a exposição através do solo superficial e através da água subterrânea.

Para a quantificação do risco, a planilha possui uma aba para entrada de dados, os quais são associados ao real cenário da área de contaminação. Os valores de entrada podem ser ajustados de acordo com o caso real, no entanto, a própria planilha já possui valores orientadores que podem ser utilizados nos cálculos, caso o elaborador não conheça ou não apresente os valores específicos da área. As tabelas 8 e 9 mostram os dados de entrada utilizados, bem como, os valores que não foram informados, ocasionando a utilização dos valores padrões da CETESB. Os valores informados na coluna em amarelo, valores específicos, são os valores da área de interesse, os quais se diferenciam dos de referência informado pela CETESB.

TABELA 8 - PLANILHA DE ENTRADA DE DADOS EM RELAÇÃO AO TRABALHADOR COMERCIAL/INDUSTRIAL

PARÂMETROS	DESCRIÇÃO	UNIDADE	TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL			ESPECÍFICO
			REFERÊNCIA CETESB	VALORES ESPECÍFICOS	VALORES DE CÁLCULO	
IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA		DATA:				
0		0				
PLANILHA DE ENTRADA DE DADOS						
Cenários Associados a Intrusão de Vapores						
Ab	Área das Fundações	cm ²	200.000		200.000	
Lb	Pé Direito	cm	300		300	
Lcrk	Espessura das fundações/paredes de construções	cm	15,00		15,00	
α	Fator de atenuação	-	0,03		0,03	
Cenários Associados a Inalação de Vapores a partir do Solo e Água Subterrânea						
Lss	Profundidade da Fonte no Solo Subsuperficial	cm	100		100	
dss	Espessura do Solo Subsuperficial Impactado	cm	345		345	
Wss	Largura do solo subsuperficial impactado	cm	4.500	2500	2.500	s
Lgw	Profundidade do Nível d'Água	cm	450	91	91	s
T	Temperatura da Água Subterrânea	K	298		298	
Ww	Largura da área fonte na direção paralela ao fluxo da água subterrânea	cm	1.000	1600	1.600	s
δgw	Espessura da pluma dissolvida na água subterrânea	cm	200		200	
θT	Porosidade Total	-	0,460		0,460	
ps	Densidade do Solo	g/cm ³	1,300		1,300	
foc	Fração de Carbono Orgânico no Solo	g-C/g-solo	0,003		0,003	
Cenários Associados a Lixiviação do Solo Subsuperficial para Água Subterrânea						
SIR	Taxa de infiltração no Solo	cm/ano	66,10		66,10	
Cenários Associados ao Contato Direto com Solo superficial						
Ls	Espessura do Solo Superficial Impactado	cm	100		100	
A	Área de Emissão de Vapores	cm ²	20.250.000		20.250.000	
Ws	Largura do solo superficial impactado	cm	4.500		4.500	
Cenários Associados ao Transporte de Contaminante em Meio Saturado						
Sd	Espessura da Fonte na Água Subterrânea	cm	200	150	150	s
Sw	Largura da Fonte	cm	4.500	1000,000	1.000	s
i	Gradiente Hidráulico	-	0,050		0,050	
K	Condutividade Hidráulica	cm/dia	11,23		11,23	
x	Distância entre a área fonte na água subterrânea e o Ponto de Exposição	cm	4.500	1600	1.600	s
θef	Porosidade Efetiva	cm ³ /cm ³	0,120		0,120	

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

TABELA 9 - CENÁRIOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO EM RELAÇÃO AOS RESIDENCIAIS URBANOS

PARÂMETROS	DESCRIÇÃO	UNIDADE	RESIDENCIAL URBANO			ESPECÍFICO
			REFERÊNCIA CETESB	VALORES ESPECÍFICOS	VALORES DE CÁLCULO	
Cenários Associados a Intrusão de Vapores						
Ab	Área das Fundações	cm ²	200.000		200.000	
Lb	Pé Direito	cm	250		250	
Lcrk	Espessura das fundações/paredes de construções	cm	10,00		10,00	
α	Fator de atenuação	-	0,03		0,03	
Cenários Associados a Inalação de Vapores a partir do Solo e Água Subterrânea						
Lss	Profundidade da Fonte no Solo Subsuperficial	cm	100		100	
dss	Espessura do Solo Subsuperficial Impactado	cm	345		345	
Wss	Largura do solo subsuperficial impactado	cm	4.500	2500	2.500	s
Lgw	Profundidade do Nível d'Água	cm	450	91	91	s
T	Temperatura da Água Subterrânea	K	298		298	
Ww	Largura da área fonte na direção paralela ao fluxo da água subterrânea	cm	4.500	1600	1.600	s
δgw	Espessura da pluma dissolvida na água subterrânea	cm	200		200	
θT	Porosidade Total	-	0,460		0,460	
ps	Densidade do Solo	g/cm ³	1,300		1,300	
foc	Fração de Carbono Orgânico no Solo	g-C/g-solo	0,003		0,003	
Cenários Associados a Lixiviação do Solo Subsuperficial para Água Subterrânea						
SIR	Taxa de infiltração no Solo	cm/ano	66,10		66,10	
Cenários Associados ao Contato Direto com Solo superficial						
Ls	Espessura do Solo Superficial Impactado	cm	100		100	
A	Área de Emissão de Vapores	cm ²	20.250.000		20.250.000	
Ws	Largura do solo superficial impactado	cm	4.500		4.500	
Cenários Associados ao Transporte de Contaminante em Meio Saturado						
Sd	Espessura da Fonte na Água Subterrânea	cm	200	150	150	s
Sw	Largura da Fonte	cm	4.500	1000,000	1.000	s
i	Gradiente Hidráulico	-	0,050		0,050	
K	Condutividade Hidráulica	cm/dia	11,23		11,23	
x	Distância entre a área fonte na água subterrânea e o Ponto de Exposição	cm	4.500	1600	1.600	s
θef	Porosidade Efetiva	cm ³ /cm ³	0,120		0,120	

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

É possível observar que o nível da água é de 0,91 metros, acarretando numa maior proximidade entre a fonte e o receptor. Em relação a distância do receptor e a área fonte, foi utilizado 16 metros em ambos casos, pois coincidentemente a distância entre a área central dos trabalhadores com a fonte e os moradores com a fonte, foi a mesma metragem.

Após a descrição da entrada de dados, é necessário informar as substâncias a serem analisadas, bem como, as concentrações presentes na área. Para isso, foram informados os parâmetros e os resultados já descritos na tabela 5, e conseqüentemente, foi possível observar os resultados em relação ao risco de exposição, visto que, a própria planilha já possui as características específicas dos compostos descritos.

Nas Tabelas 10, 11 e 12, são observados os resultados obtidos a partir da avaliação de risco em relação aos compostos químicos descritos anteriormente e suas respectivas concentrações. São apresentados apenas os riscos relacionados com a exposição a água subterrânea, pois em relação as concentrações presentes no solo superficial, informado nas etapas anteriores, nenhum risco foi evidenciado. Ressalta-se que conforme as características do composto, carcinogênico ou não carcinogênico, o risco está atrelado a proporções diferentes, como as substâncias carcinogênicas que possuem um risco máximo aceitável de 10^{-5} e as substâncias não carcinogênicas que possuem um quociente de perigo máximo aceitável é 1 (CETESB, 2021)..

TABELA 10 - RESULTADO DA AVALIAÇÃO DE RISCO PARA OS TRABALHADORES INDUSTRIAIS/COMERCIAIS, A PARTIR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS DESCRITAS

DATA: 0		IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA 0		RISCO CARCINOGENICO E NÃO CARCINOGENICO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA								RISCO CUMULATIVO POR Sqi PARA RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	RISCO CUMULATIVO POR Sqi PARA RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO
 CETESB	CONTAMINANTE	EFEITO	TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL										
			RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO				RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO						
			INALAÇÃO		CONTATO DIRETO		INALAÇÃO		CONTATO DIRETO				
CAS Nº			AMBIENTES ABERTOS	AMBIENTES FECHADOS	CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO	AMBIENTES ABERTOS	AMBIENTES FECHADOS	CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO			
1	71-43-2	Benzene	C	9,58E-05	4,37E-03	2,38E-02	5,66E-01	9,54E-06	4,36E-04	2,37E-03	5,64E-02	5,95E-01	5,92E-02
			NC	1,28E+00	5,86E+01	3,39E+02	8,07E+03	1,28E-01	5,84E+00	3,38E+01	8,04E+02	8,47E+03	8,44E+02
2	108-88-3	Toluene	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			NC	8,73E-03	4,11E-01	4,09E+01	4,66E+02	7,91E-13	3,73E-11	3,70E-09	4,22E-08	5,07E+02	4,60E-08
3	100-41-4	Ethylbenzene	C	1,43E-05	6,88E-04	7,47E-03	5,37E-02	1,27E-09	6,14E-08	6,67E-07	4,79E-06	6,18E-02	5,52E-06
			NC	1,79E-02	8,62E-01	2,13E+01	1,53E+02	1,60E-06	7,70E-05	1,90E-03	1,37E-02	1,75E+02	1,56E-02
4	1330-20-7	Xylenes	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			NC	7,89E-01	3,68E+01	5,31E+01	3,76E+02	1,48E-03	6,90E-02	9,96E-02	7,06E-01	4,67E+02	8,76E-01
5			C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RISCO CUMULATIVO POR CENÁRIO		SUBSTÂNCIAS CARCINOGENICAS	1,10E-04	5,06E-03	3,13E-02	6,20E-01	9,54E-06	4,36E-04	2,37E-03	5,64E-02			
		SUBSTÂNCIAS NÃO CARCINOGENICAS	2,10E+00	9,67E+01	4,56E+02	9,07E+03	1,29E-01	5,91E+00	3,39E+01	8,05E+02			
Risco Máximo Aceitável para Substâncias Carcinogênicas			1,00E-05										
Quociente de Perigo Máximo Aceitável para Substâncias não Carcinogênicas			1										

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

TABELA 11 - RESULTADO DA AVALIAÇÃO DE RISCO PARA OS RESIDENTE URBANOS (CRIANÇAS), A PARTIR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS DESCRITAS

DATA: 0		IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA: 0												RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	
	CONTAMINANTE	EFEITO	RISCO CARCINOGENICO E NÃO CARCINOGENICO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA													
			RESIDENCIAL URBANO						CRIANÇA							
			RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO						RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO							
			INALAÇÃO			CONTATO DIRETO			INALAÇÃO			CONTATO DIRETO				
CAS Nº	AMBIENTES ABERTOS	AMBIENTES FECHADOS	CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO	AMBIENTES ABERTOS	AMBIENTES FECHADOS	CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO	AMBIENTES ABERTOS	AMBIENTES FECHADOS	CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO				
1	71-43-2	Benzene	C	8,97E-05	2,56E-02	1,67E-02	2,54E-01	8,93E-06	2,55E-03	1,66E-03	2,53E-02	2,97E-01	2,96E-02			
			NC	5,01E+00	1,43E+03	9,92E+02	1,51E+04	4,99E-01	1,42E+02	9,88E+01	1,50E+03	1,75E+04	1,75E+03			
2	108-88-3	Toluene	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
			NC	3,41E-02	9,97E+00	1,20E+02	8,72E+02	3,09E-12	9,04E-10	1,08E-08	7,90E-08	1,00E+03	9,08E-08			
3	100-41-4	Ethylbenzene	C	1,33E-05	3,98E-03	5,24E-03	2,41E-02	1,19E-09	3,56E-07	4,68E-07	2,15E-06	3,33E-02	2,98E-06			
			NC	6,97E-02	2,08E+01	6,22E+01	2,86E+02	6,23E-06	1,86E-03	5,56E-03	2,56E-02	3,70E+02	3,30E-02			
4	1330-20-7	Xylenes	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
			NC	3,08E+00	8,94E+02	1,55E+02	7,05E+02	5,77E-03	1,68E+00	2,91E-01	1,32E+00	1,76E+03	3,29E+00			
5			C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
			NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
RISCO CUMULATIVO POR CENÁRIO	SUBSTÂNCIAS CARCINOGENICAS			1,03E-04	2,96E-02	2,19E-02	2,79E-01	8,93E-06	2,55E-03	1,66E-03	2,53E-02					
	SUBSTÂNCIAS NÃO CARCINOGENICAS			8,19E+00	2,35E+03	1,33E+03	1,70E+04	5,04E-01	1,44E+02	9,91E+01	1,51E+03					
Risco Máximo Aceitável para Substâncias Carcinogênicas				1,00E-05												
Quociente de Perigo Máximo Aceitável para Substâncias não Carcinogênicas				1												

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

TABELA 12 - RESULTADO DA AVALIAÇÃO DE RISCO PARA OS RESIDENTE URBANOS (ADULTOS), A PARTIR DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS DESCRITAS

DATA:		0		IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA:												0	
 CAS N°	CONTAMINANTE	EFEITO	RISCO CARCINOGENICO E NÃO CARCINOGENICO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA												RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	
			RESIDENCIAL URBANO						ADULTO								
			RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO						RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO								
			INALAÇÃO			CONTATO DIRETO			INALAÇÃO			CONTATO DIRETO					
AMBIENTES ABERTOS		AMBIENTES FECHADOS		CONTATO DÉRMICO		INGESTÃO		AMBIENTES ABERTOS		AMBIENTES FECHADOS		CONTATO DÉRMICO		INGESTÃO			
1	71-43-2	Benzene	C	1,61E-04	4,58E-02	7,91E-02	9,51E-01	1,60E-05	4,56E-03	7,88E-03	9,47E-02	1,08E+00	1,07E-01				
			NC	1,80E+00	5,11E+02	9,40E+02	1,13E+04	1,79E-01	5,09E+01	9,36E+01	1,13E+03	1,28E+04	1,27E+03				
2	108-88-3	Toluene	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			NC	1,22E-02	3,57E+00	1,13E+02	6,52E+02	1,11E-12	3,23E-10	1,03E-08	5,91E-08	7,69E+02	6,97E-08				
3	100-41-4	Ethylbenzene	C	2,40E-05	7,12E-03	2,48E-02	9,02E-02	2,14E-09	6,36E-07	2,22E-06	8,05E-06	1,22E-01	1,09E-05				
			NC	2,50E-02	7,44E+00	5,89E+01	2,14E+02	2,24E-06	6,65E-04	5,26E-03	1,91E-02	2,81E+02	2,51E-02				
4	1330-20-7	Xylenes	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			NC	1,10E+00	3,20E+02	1,47E+02	5,27E+02	2,07E-03	5,99E-01	2,76E-01	9,88E-01	9,95E+02	1,87E+00				
5			C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
			NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
RISCO CUMULATIVO POR CENÁRIO		SUBSTÂNCIAS CARCINOGENICAS		1,85E-04	5,29E-02	1,04E-01	1,04E+00	1,60E-05	4,56E-03	7,88E-03	9,47E-02						
		SUBSTÂNCIAS NÃO CARCINOGENICAS		2,94E+00	8,42E+02	1,26E+03	1,27E+04	1,81E-01	5,15E+01	9,39E+01	1,13E+03						
Risco Máximo Aceitável para Substâncias Carcinogênicas				1,00E-05													
Quociente de Perigo Máximo Aceitável para Substâncias não Carcinogênicas				1													

FONTE: Adaptado Cetesb (2021).

A tabela 10 apresenta os valores dos riscos obtidos a partir das concentrações apresentadas em relação aos trabalhadores comerciais/industriais que estão expostos na área contaminada. O benzeno está incidente na área em grande proporção e seu risco é evidenciado nos variados cenários de exposição. Quando analisado como substância cancerígena, o risco cumulativo para o receptor na fonte de contaminação é de $5,95 \times 10^{-1}$ e $5,92 \times 10^{-2}$ quando o receptor encontra-se fora da fonte. Os demais compostos, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também apresentam risco cumulativo para o receptor na fonte de contaminação, no entanto, em menores proporções quando comparados ao benzeno. Já quando avaliado o risco cumulativo para receptor fora da fonte de contaminação, esses compostos não apresentam risco nenhum, visto que os resultados obtidos são inferiores aos valores base.

Quando o trabalhador está em contato direto com a substância, na fonte de contaminação, seja através do contato dérmico ou ingestão, o risco está presente em ambos cenários e para todas as substâncias químicas de interesse.

Em relação a exposição dos residentes urbanos da área citada, a tabela 11 apresenta a avaliação em relação as crianças residentes da região e a tabela 12 demonstra os resultados para os residentes urbanos adultos. Novamente, o risco cumulativo para o receptor na fonte de contaminação é evidente para todas as substâncias de interesse e para o receptor fora da fonte o risco presente é apenas para o benzeno e o xileno. Quando as crianças estão expostas fora da fonte de contaminação, não é evidenciado nenhum risco a elas, seja através de inalação ou contato dérmico, mas o mesmo não ocorre quando estão na fonte de contaminação, pois todas substâncias apresentam valores acima do aceitável.

Fazendo um comparativo entre o risco causado pela substância carcinogênica benzeno, para os trabalhadores comerciais/industriais e residentes urbanos, diante dos cenários apresentados, o risco cumulativo na fonte para os trabalhadores é cerca de $8,47 \times 10^8$ vezes maior que o aceitável. Já aos residentes urbanos adulto, esse valor é $1,28 \times 10^9$ vezes maior e as crianças é cerca de $1,75 \times 10^9$ vezes maior que o risco máximo aceitável para a substância.

4.2 DELIMITAÇÃO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO

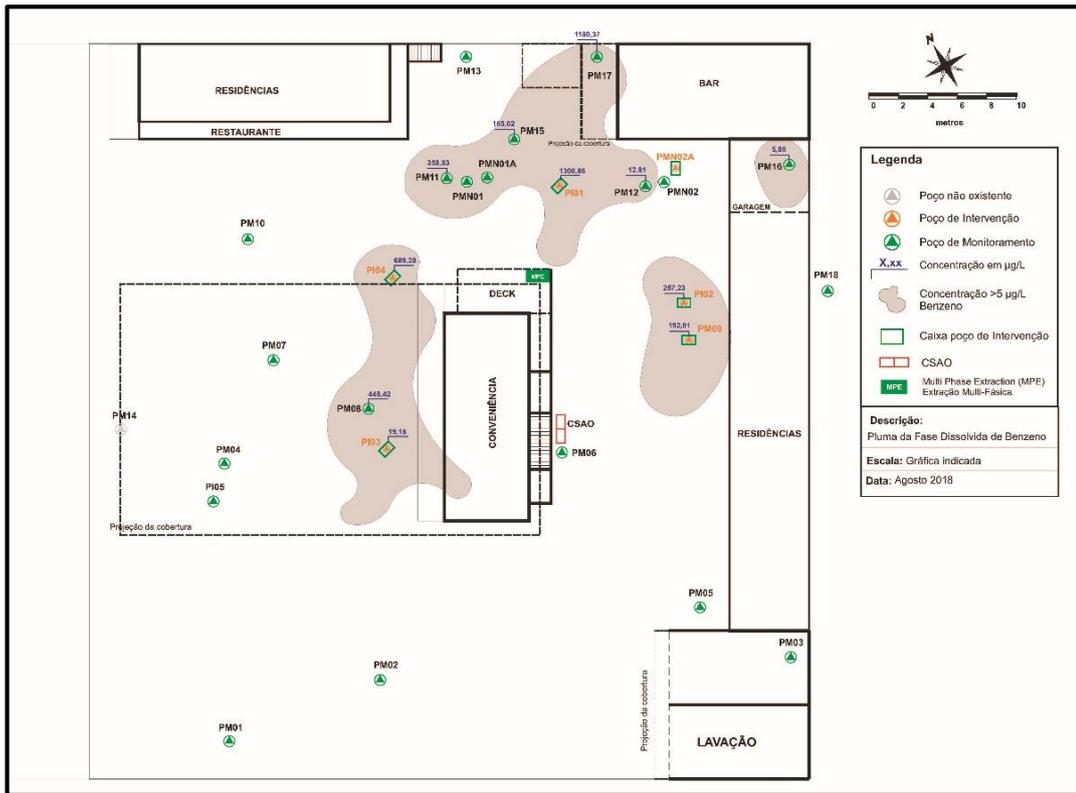
Conforme citado pela Resolução CONAMA nº 420/2009, as áreas que apresentam indícios de contaminação por substâncias químicas precisam realizar estudos e investigações a respeito do estágio da contaminação incidente, conforme já descrito anteriormente neste trabalho. Quando confirmado que a contaminação está acima dos limites previstos pela Resolução, um dos procedimentos é o mapeamento da extensão da pluma de contaminação.

A Instrução Normativa Nº 74, do Instituto de Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA/SC, evidencia que durante a realização da Investigação Detalhada da área, a delimitação da pluma de contaminação deve ocorrer, sendo que, a extensão da contaminação será determinada de acordo com os resultados laboratoriais obtidos através das coletas de águas subterrâneas realizadas em todos os poços de monitoramento instalados.

A IN 74 prevê que o mapeamento horizontal da pluma de contaminação em águas subterrâneas ocorra individualmente para cada contaminante, sendo que o limite da pluma deve ser determinado com distanciamento de $\frac{3}{4}$ do poço de monitoramento com concentrações acima do limite estabelecido em relação ao poço de monitoramento com valores abaixo das concentrações permitidas pela Resolução CONAMA nº420/2009. A partir dessas evidências, foi realizado o mapeamento da pluma de contaminação presente nas águas subterrâneas, em relação aos resultados com maior incidência dos contaminantes, neste caso, agosto de 2018.

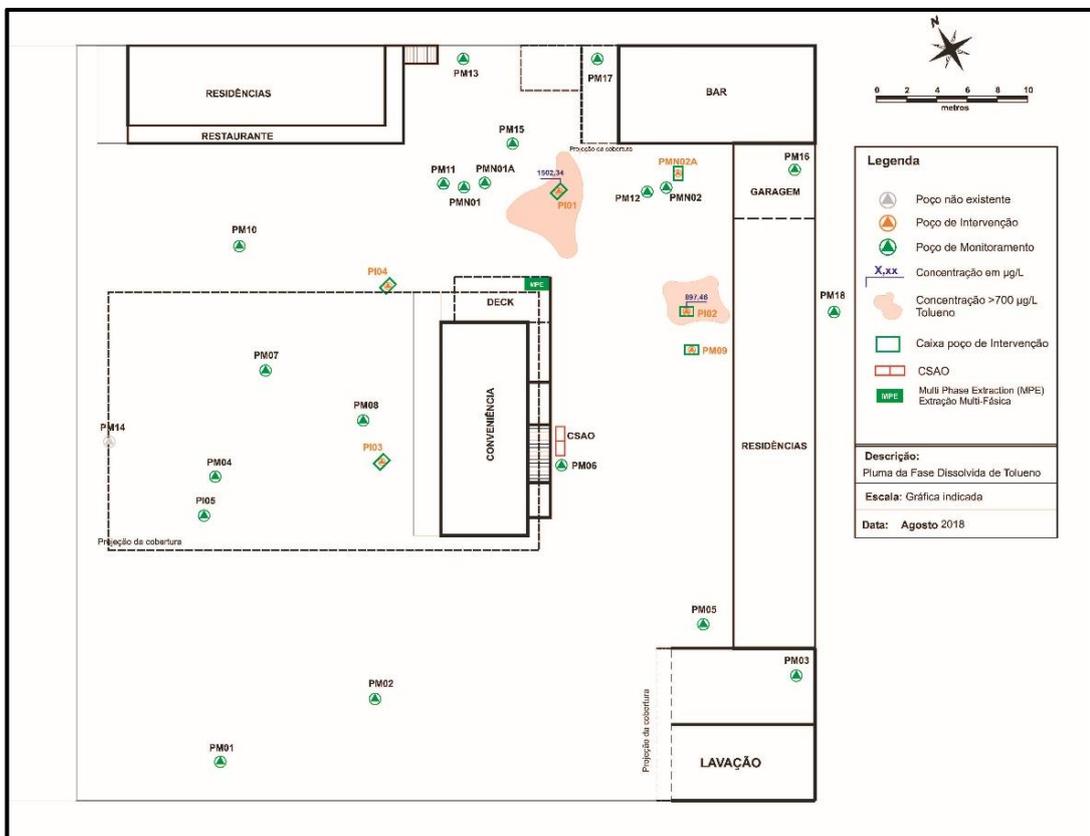
As Figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam as plumas de contaminação horizontal da área do empreendimento, relacionando-se com o contaminante presente, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente.

FIGURA 9 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO BENZENO



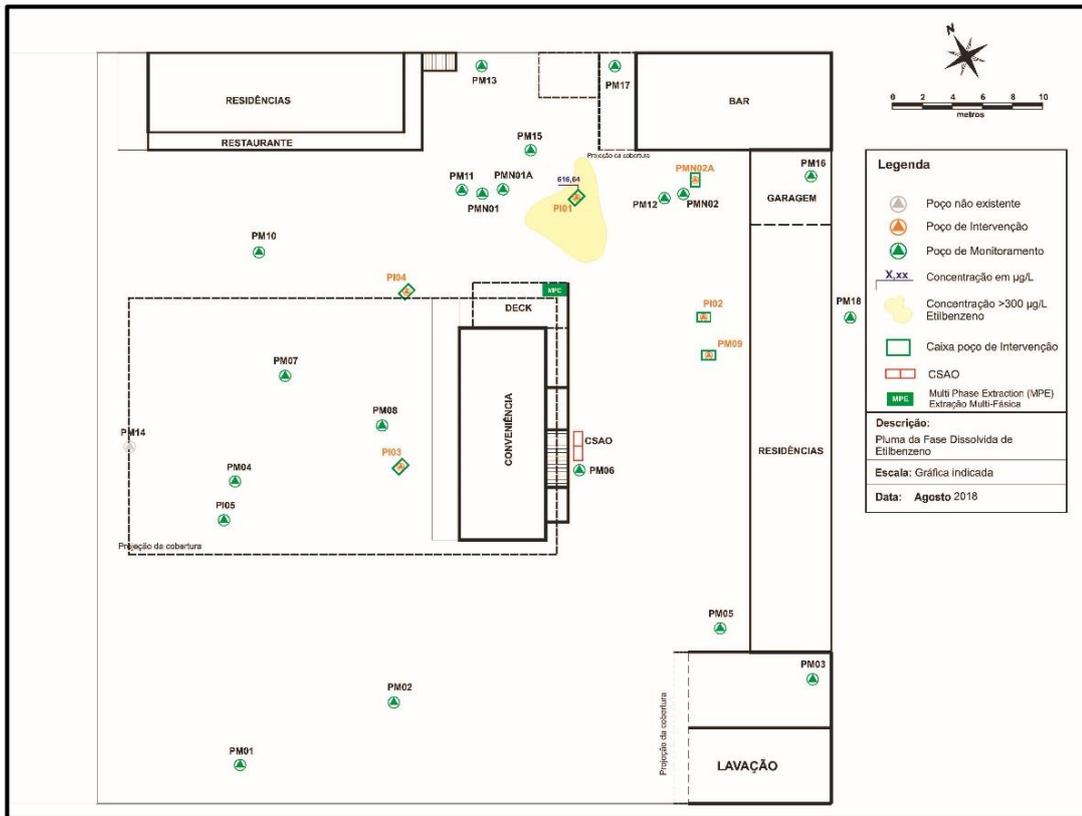
FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

FIGURA 10 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO TOLUENO



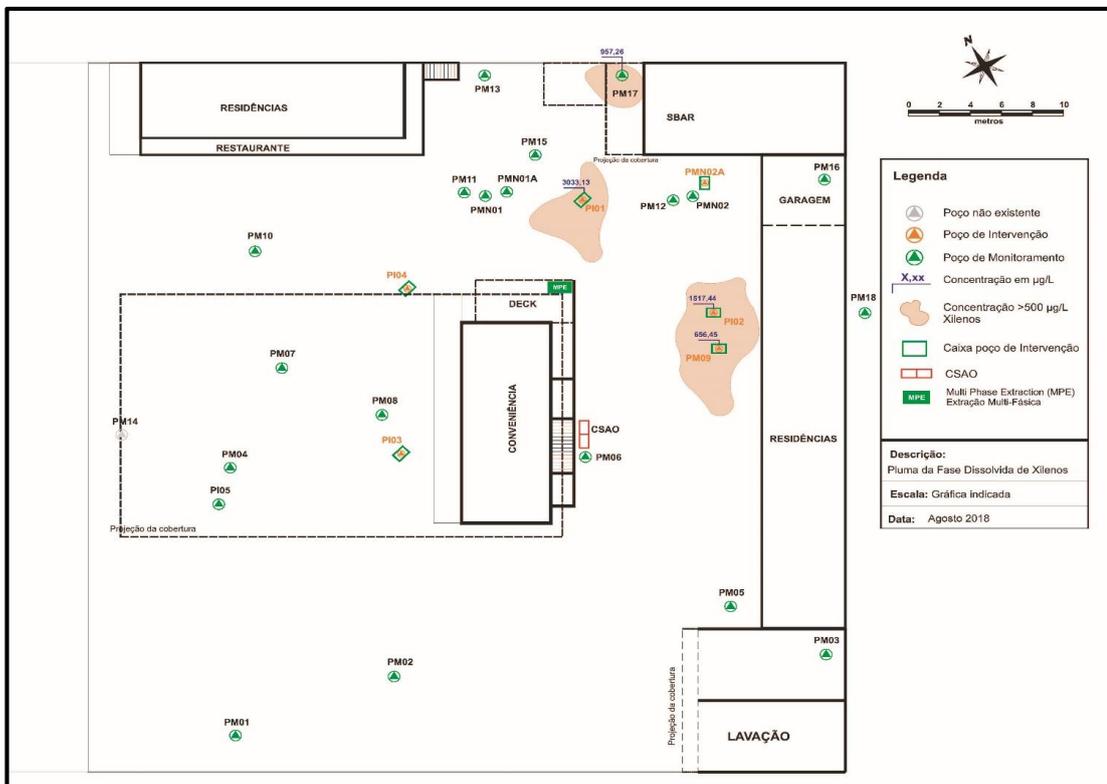
FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

FIGURA 11 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO ETILBENZENO



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

FIGURA 12 - DELIMITAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO COMPOSTO XILENO



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

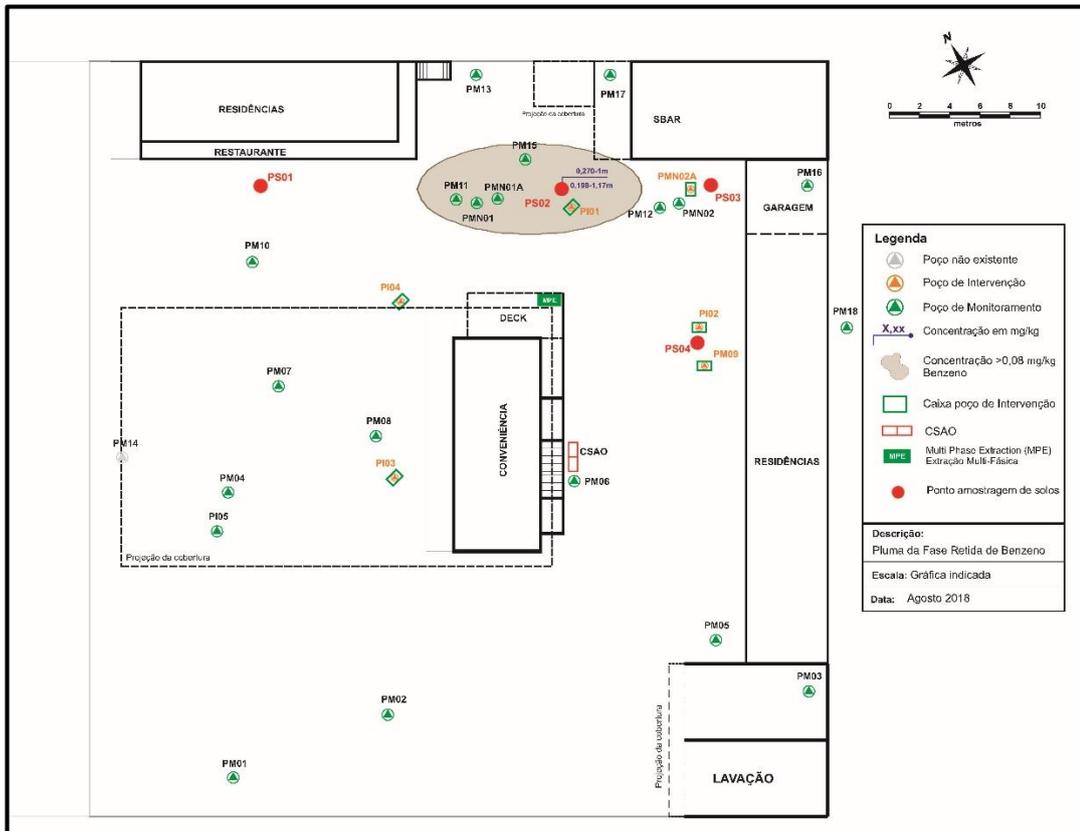
Pode-se observar que o poço de intervenção (PI01) é o ponto que possui a presença de todos os contaminantes do grupo BTEX, sendo que a contaminação predomina na fração nordeste da área do empreendimento. A presença do PI01 nesta região não é por acaso. De acordo com o quadro histórico da área, ficou evidente que nesta região do empreendimento predominava os contaminantes, por isso, houve a instalação de um poço de intervenção bem ao centro da contaminação, visando acelerar o processo de remediação.

O poço de intervenção instalado nesta localização foi uma estratégia adotada, pois como a contaminação predominante está nesta área, o monitoramento e injeção de compostos químicos no processo de remediação, apresenta uma melhor eficácia, visto que, a análise está sendo realizada na principal fonte da contaminação.

Conforme orientado pela IN nº 74 do IMA/SC, para verificação e determinação dos limites da contaminação em fase retida no solo, é necessária a realização de uma malha de amostragem de 5x5 metros, com o intuito de verificar a área de maior incidência dos compostos orgânicos voláteis (COVs), para posterior análise de solo de acordo com o plano vertical. Pelo menos quatro análises do solo em diferentes pontos são necessárias para a verificação da existência de contaminação no local e presença dos contaminantes no solo. Essas análises ocorrem de acordo com a amostragem vertical do ponto, sendo que, ao menos 3 amostras de solo devem ser coletas no ponto especificado, variando a profundidade.

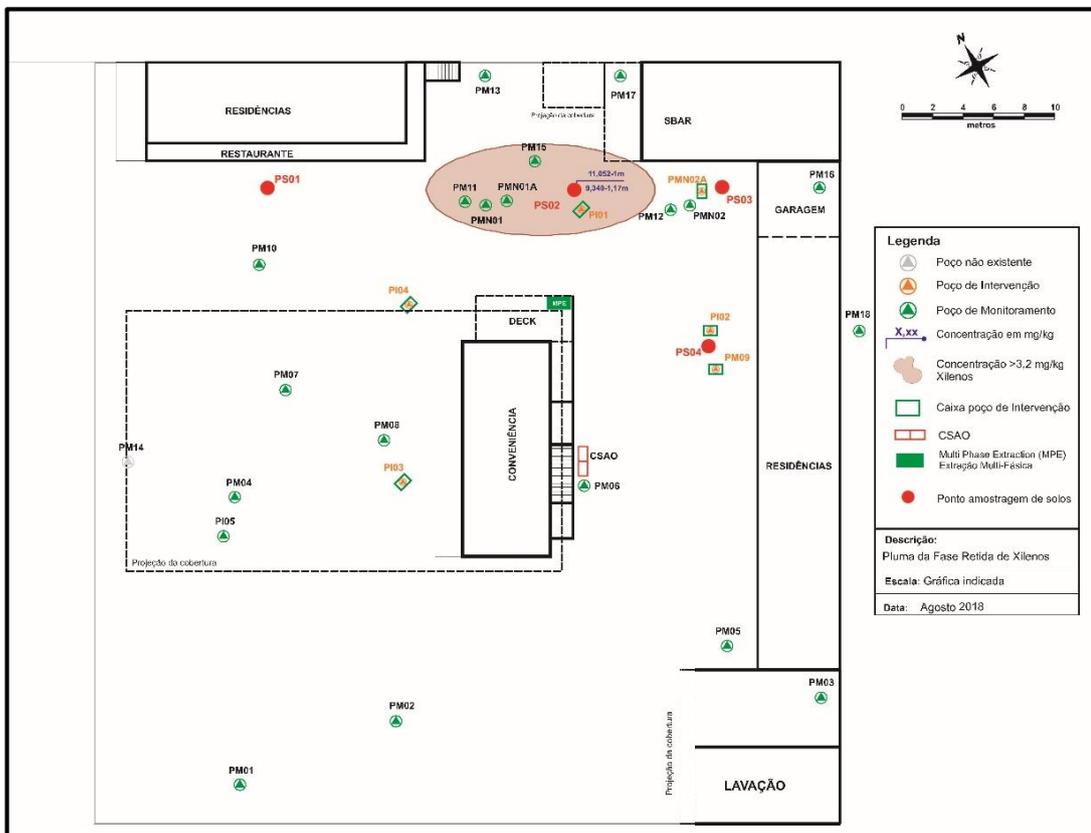
Seguindo as determinações da Instrução Normativa, houve a coleta de solo em 4 diferentes pontos (PS01 à PS04), sendo constatado que a contaminação estava presente na região do PS02. Conforme apresentado nas Figuras 13 e 14, pode-se verificar a dimensão da pluma da fase retida das duas substâncias químicas presentes na área (benzeno e xileno), as quais apresentam limite interpolado na metade da distância entre o ponto de contaminação e o ponto que apresenta concentrações abaixo do permitido, conforme resultado apresentado pelo laboratório responsável pela amostragem, o qual é certificado pelo órgão ambiental. A legislação que apresenta os valores orientadores para amostras de solo e que foi utilizada neste estudo, é a Decisão de Diretoria nº 256/2016/E da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

FIGURA 13 - PLUMA DA FASE RETIRADA DE CONTAMINAÇÃO - BENZENO



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

FIGURA 14 - PLUMA DA FASE RETIRADA DE CONTAMINAÇÃO - XILENOS



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

É possível identificar que a contaminação no solo se encontra presente na mesma região de maior incidência dos contaminantes nas águas subterrâneas (BTEX), fato este que evidencia a área de maior incidência das substâncias químicas e que provavelmente, nesta fração do terreno houve o início da contaminação, o qual pode ser oriundo da falta de manutenção dos equipamentos.

4.3 DIÓXIDO DE CLORO

A capacidade de oxidação do dióxido de cloro é extremamente significativa, sendo que em relação ao benzeno, tolueno e etilbenzeno as porcentagens são de 71,4%, 83,0% e 91,1%, respectivamente. (KUN, et al., 1997).

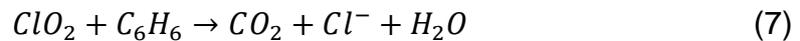
O procedimento de estequiometria em reações químicas visa calcular a quantidade de reagentes e produtos que estão envolvidos na determinada reação química. Este procedimento se baseia em algumas leis, como a lei das proporções fixas e conservação das massas (CAZZARO, 1999).

Através da estequiometria e o desenvolvimento de seus cálculos estequiométricos, é possível calcular a quantidade de substâncias que estão participando de uma reação, sempre considerando a proporção entre elas (CAZZARO, 1999).

De acordo com Kun et al., um estudo realizado em laboratório testou a eficácia de reagentes, como o dióxido de cloro no processo de remoção de compostos derivados de petróleo. O resultado demonstra que o ClO_2 é uma excelente alternativa em remediação de aquíferos freáticos, embora exista uma variação na efetividade decorrente do pH encontrado no meio, visto que quanto mais ácido o meio aquoso maior é a eficiência.

A partir do conhecimento nos processos estequiométricos de reações químicas, foi realizada a estequiometria das substâncias presentes no processo de reação entre o dióxido de cloro e os demais compostos pertencentes ao grupo BTEX, visto que o ClO_2 apresenta um alto potencial em processos de remediação de derivados de petróleo. Nas descrições a seguir, pode-se observar os procedimentos para as reações individuais das substâncias benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

Equação e relação entre o Dióxido de Cloro com Benzeno:



A estequiometria da reação de dióxido de cloro com benzeno, apresenta proporção de $7,5ClO_2$ para $1C_6H_6$. Com o balanceamento e as proporções definidas, é possível completar o processo de estequiometria, o qual fornece a massa total de Dióxido de Cloro necessária para neutralizar a ação do benzeno na área de contaminação. A seguir, é apresentado os cálculos para obtenção da massa de ClO_2 em relação ao C_6H_6 .

Concentração de Benzeno: $1031 \mu g/L$

Massa Molar do Benzeno: $78,11 g$

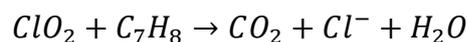
Massa Molar do Dióxido de Cloro: $67,45 g$

A conversão da base mássica do benzeno para base molar ocorreu da seguinte forma:

$$1031 \times 10^{-6} \left[\frac{g}{L} \right] \times \frac{1}{78,11} \left[\frac{mol}{g} \right] = 1,32 \times 10^{-5} \left[\frac{mol}{L} \right]$$

Em relação a proporção dos dois compostos (7,5:1) e a massa molar do dióxido de cloro, $67,45 g$ é obtida a concentração de ClO_2 necessária para neutralizar o benzeno ($6,68 \frac{mg}{L}$).

Em relação ao tolueno, outro composto presente na área contaminada, a equação a seguir apresenta a reação entre o Dióxido de Cloro com o Tolueno.



O balanceamento da reação resulta em 9 moléculas de dióxido de cloro para 1 molécula de tolueno. Com a definição da proporção entre os dois compostos, é possível realizar os cálculos para a obtenção da concentração necessária de ClO_2 , conforme apresentado a seguir.

Concentração de Tolueno: $1052 \mu\text{g}/\text{L}$

Massa Molar do Tolueno: $92,14 \text{ g}$

Massa Molar do Dióxido de Cloro: $67,45 \text{ g}$

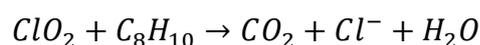
A conversão da base mássica do tolueno para base molar ocorreu da seguinte forma:

$$1052 \times 10^{-6} \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] \times \frac{1}{92,14} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] = 1,14 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

A partir da proporção pré-estabelecida e apresentada, é realizado os cálculos para obtenção da concentração final de ClO_2 necessária para neutralizar a ação do tolueno. O valor obtido para o composto neutralizador é $(6,92 \frac{\text{mg}}{\text{L}})$.

As demais substâncias químicas incidentes na área contaminada, são o etilbenzeno e os xilenos totais. A reação entre as substâncias com o dióxido de cloro são as mesmas, visto que possuem a mesma massa molar. O etilbenzeno e os xilenos são identificados por ser C_8H_{10} . A seguir pode ser observada a reação entre as substâncias citadas e o dióxido de cloro. A equação e cálculos são realizados para cada reação individualmente.

Equação e relação entre o Dióxido de Cloro com o Etilbenzeno / Xilenos:



O balanceamento entre as reações apresenta a seguinte proporção:

- 1 molécula de etilbenzeno para 10,5 moléculas de dióxido de cloro;
- 1 molécula de xileno para 10,5 moléculas de dióxido de cloro;

Concentração de Etilbenzeno: $616,6 \mu\text{g}/\text{L}$

Massa Molar do Etilbenzeno: $106,167 \text{ g}$

Concentração de Xileno: $3033,1 \mu\text{g}/\text{L}$

Massa Molar do Xileno: $106,167 \text{ g}$

Massa Molar do Dióxido de Cloro: $67,45 \text{ g}$

A conversão da base mássica do etilbenzeno para base molar ocorreu da seguinte forma:

$$616,6 \times 10^{-6} \left[\frac{g}{L} \right] \times \frac{1}{106,167} \left[\frac{mol}{g} \right] = 5,80 \times 10^{-6} \left[\frac{mol}{L} \right]$$

Já a conversão da base mássica do xileno para base molar pode ocorrer conforme apresentado a seguir:

$$3033,1 \times 10^{-6} \left[\frac{g}{L} \right] \times \frac{1}{106,167} \left[\frac{mol}{g} \right] = 2,87 \times 10^{-5} \left[\frac{mol}{L} \right]$$

A obtenção da concentração necessária de dióxido de cloro em relação ao contaminante, ocorre da mesma forma que apresentada aos compostos anteriores. Sendo assim, a concentração do dióxido de cloro em relação ao etilbenzeno e ao xileno, é $(4,12 \frac{mg}{L})$ e $(20,30 \frac{mg}{L})$, respectivamente.

Como as reações apresentadas foram em relação ao dióxido de cloro e os compostos individuais do grupo BTEX, para obter a concentração total necessária da substância remediadora, é necessário realizar o somatório da concentração de todas as reações apresentadas, totalizando $0,03802 \frac{g}{L}$ de dióxido de cloro.

Fazendo uma análise da extensão da pluma de contaminação, com largura de aproximadamente 10 metros, comprimento de 16 metros e espessura de 2 metros, o volume total aproximado a ser remediado é de $320 m^3$, equivalente a 320.000 litros.

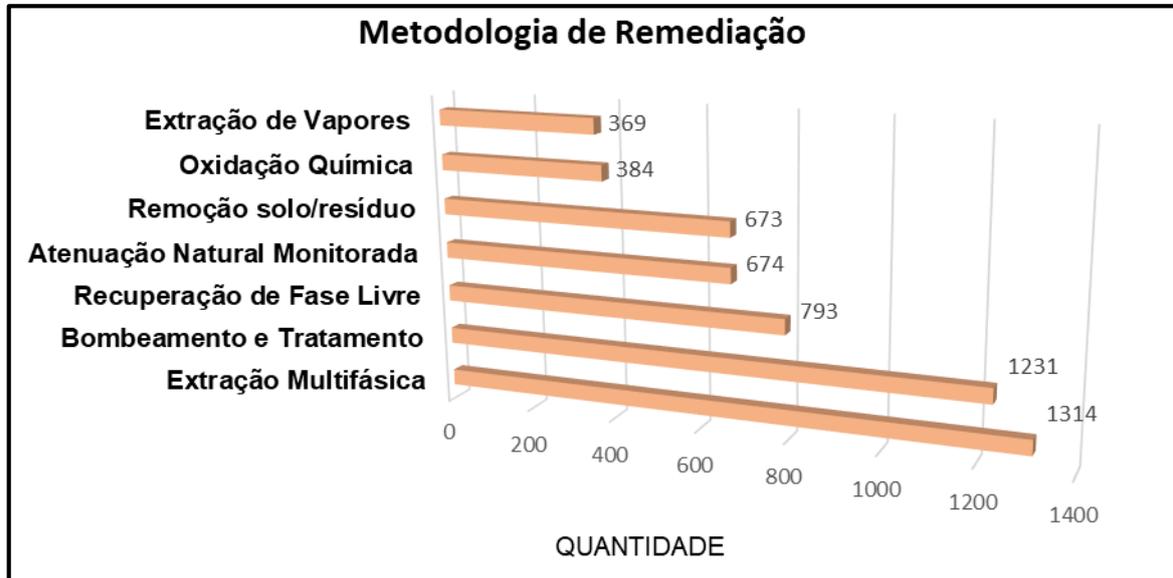
Sabendo que a concentração de dióxido de cloro necessário para um litro é de aproximadamente 0,03802 gramas, a massa total necessária do composto remediador, para neutralizar a ação dos contaminantes apresentados, é de aproximadamente 12,20 quilos.

4.4 ANÁLISE DE CUSTOS

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, publica anualmente um Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no estado de São Paulo, cujo objetivo é apresentar todas as áreas cadastradas do estado que estão passando pelo processo de remediação, sendo que, o relatório contempla diversas informações, como as fontes de contaminação e as medidas de remediação implantadas (CETESB, 2020). Embora esse relatório contemple apenas as áreas contaminadas no estado de São Paulo, ele pode ser usado como comparativo nos

demais estados do Brasil, pois as diferentes metodologias de remediação são quantificadas e apresentadas de acordo com os contaminantes. A figura 15, apresenta as técnicas de remediação que vem sendo mais utilizadas nos locais contaminados.

FIGURA 15 - TIPOS DE REMEDIAÇÃO MAIS UTILIZADOS NO ESTADO DE SÃO PAULO EM 2020



FONTE: Adaptado Cetesb, 2021.

Considerando que esses relatórios são atualizados anualmente, a Tabela 13 apresenta a quantificação dos métodos mais utilizados no ano de 2020 e 2017, para comparativo do crescimento das metodologias utilizadas. Sequencialmente será apresentado custos para algumas das metodologias de remediação apresentadas a seguir, os quais foram obtidos através da literatura, sites de comercialização e contato direto com empresas responsáveis pela venda e aplicação destes produtos.

TABELA 13 - METODOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO MAIS UTILIZADAS NOS ÚLTIMOS ANOS

Metodologia	Ano		Relação Percentual
	2017	2020	
Extração Multifásica	1.213	1.314	+8,33%
Bombeamento e Tratamento	1.169	1.231	+5,30%
Recuperação de Fase Livre	767	793	+3,40%
Atenuação Natural Monitorada	700	674	-3,71%
Remoção solo/resíduo	591	673	+13,87%
Oxidação Química	307	384	+25,08%
Extração de Vapores	331	369	+11,48%

FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

A metodologia de remediação do Sistema de Extração Multifásica – MPE apresenta custos elevados em comparativo com outras metodologias, em virtude do equipamento responsável pela extração, o qual utiliza tecnologias mais complexas que as eventuais metodologias. De acordo com Santos, Ungari e Santos (2008), o custo para implantação do sistema apresenta um custo de elaboração de projeto de aproximadamente R\$15.000,00 e para implantação o custo é aproximado à R\$40.000,00. Já a operação tem um custo estimado em R\$6.500,00. O valor pode variar de acordo com a dimensão da área contaminada.

A tecnologia de bombeamento e tratamento apresenta custo semelhante a remediação pelo Sistema de Extração Multifásica, no entanto, a operação possui custo estimado de R\$3.500,00 (SANTOS, UNGARI E SANTOS, 2008).

A remediação através da remoção do solo/resíduo também possui valor estimado em R\$15.000,00 para elaboração de projeto e de R\$20.000,00 para implantação. Referente a remoção do solo/resíduo contaminado, o valor varia de acordo com a carga retirada, sendo que o valor por tonelada estimado é de R\$450,00. (SANTOS, UNGARI E SANTOS, 2008).

Já a remediação das áreas contaminadas através da metodologia de oxidação química irá variar de acordo com a substância química de injeção na área, bem como, a quantidade necessária para remediar a área de interesse. Para o caso de utilização de dióxido de cloro como agente remediador, o custo por quilo da substância é de aproximadamente R\$110,00, conforme disponível em sites de compra. Em relação a área contaminada apresentada neste trabalho, o custo total estimado é de R\$1.400,00, visto que a quantidade necessária e calculada é de 12,20 kg.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do presente estudo, foi possível observar que o Sistema de Extração Multifásica – MPE, o qual foi implantado como principal técnica de remediação, apresentou boa eficiência em relação a remoção da fase livre que estava presente na área, no entanto, os resultados mostram que as concentrações dos compostos BTEX estavam variando de acordo com as diferentes campanhas laboratoriais realizadas, sendo que o último laudo apresentou valores acima dos limites estabelecidos pela legislação, necessitando realizar novas etapas de remediação afim de se enquadrar na legislação.

A frequente exposição aos hidrocarbonetos BTEX podem implicar em sérios riscos à saúde humana, por isso, através da avaliação de risco apresentada, ficou evidente que as concentrações da área de interesse podem afetar diretamente a saúde dos residentes próximos ao local e também aos trabalhadores que sempre estavam presentes no empreendimento. Dos compostos BTEX, ressalta-se o risco apresentado pelo benzeno, o qual apresenta potencial carcinogênico de acordo com o teor de exposição, embora as demais substâncias citadas também necessitem de cuidados.

A remediação por oxidação química com a utilização de dióxido de cloro, pode ser efetiva e interessante para que as concentrações dos compostos apresentem redução em um curto prazo de tempo, visto que a oxidação do dióxido de cloro nas águas subterrâneas em relação aos compostos de interesse é alta, sendo que apresenta variação em relação ao pH do meio incidente. Além disso, a substância remediadora não apresenta alto valor de mercado, o que é um fato economicamente interessante ao empreendedor.

Para diminuir os problemas relacionado as questões ambientais e a saúde humana, a remediação da área de estudo deve ser retomada o mais breve possível, podendo ser através da oxidação química com a utilização do dióxido de cloro e/ou outra substância química, ou então, outra forma de remediação que seja eficaz no processo de descontaminação da área, com o intuito de reduzir as concentrações dos contaminantes ali presentes o mais rápido possível.

6 REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. C. **Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano: desinfecção para controle de oocistos de *Cryptosporidium sp.*, formação de subprodutos e manutenção de residuais desinfetantes em sistemas de distribuição**, 2010. Universidade Federal de Viçosa.

ALVEAL, C. O Brasil e os novos rumos da indústria mundial de petróleo. **Revista Brasileira de Energia**, v. 9, p. 1–7, 2004.

AMBRÓSIO, E. **Eficiência no uso do método MPE - Multi Phase Extraction para remediação de solo e água contaminados com hidrocarbonetos em um posto de combustíveis na região de Assis**, 2016. Cetesb.

ANDRADE, R. C. D. E. **Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano : desinfecção para controle de oocistos de *Cryptosporidium sp.*, formação de subprodutos e manutenção de residuais desinfetantes em sistemas**, 2010. Universidade Federal de Viçosa.

ARAUJO, G. S. **Tecnologias de remediação em áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso em posto de combustível por extração multifásica**, 2009. Universidade Federal de Santa Catarina.

CAZZARO, F. **Um experimento envolvendo estequiometria**. *Revista Química Nova na Escola*, n.10, nov., p. 53-54, 1999.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de Áreas Contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em 22 de abril de 2021.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica: Etilbenzeno**. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em 03 de maio de 2021.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria nº 253/2016/E, Dispõe sobre a aprovação dos "Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo - 2016"**. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em 22 de novembro de 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n.º: 319/2004 - Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços**. Disponível em <www.mma.gov.br> Acesso em 25 de abril de 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n.º: 420/2009 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo**. Disponível em <www.mma.gov.br> Acesso em 25 de abril de 2021.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. **Natural bioremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol**. *Water Science and Technology*, v. 34, p.311-318, 1996.

FATMA - FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. **Instrução Normativa nº.: 01 - Dispõe do comércio de combustíveis líquidos e gasosos em postos revendedores, postos flutuantes e instalação de sistema retalhista, com ou sem lavagem ou lubrificação de veículos.** Disponível em <www.ima.sc.gov.br> Acesso em 15 de abril de 2021.

FERREIRA, A. F. F. **Utilização de persulfato de sódio para tratamento de água subterrânea contaminada por mistura de diesel e biodiesel,** 2018. Universidade Federal de Minas Gerais.

FIGUEIREDO, V. O. **Avaliação da exposição ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (btex) em trabalhadores expostos ocupacionalmente, no município do rio de janeiro,** 2018. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca.

FIGUEIREDO, V. O.; SYDNEIA, A.; ARCURI, A.; et al. **Aspectos toxicológicos do benzeno, biomarcadores de exposição e conflitos de interesses.** , v. 6369, n. supl 1, p. 1–6, 2017.

FRANCO, L. C. **Avaliação da quantificação de risco à saúde humana a partir de taxa de dose potencial variável com o modelo matemático SCBR para um estudo de caso em área contaminada por combustíveis.** Universidade Federal do Estado de Santa Catarina - UFSC.

GREGORCZYK, G.; PICCIONI, W. J. **Análise de eficiência da remediação por sistema extração multifásica em postos de combustíveis,** 2011. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

IMA - INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. **Instruções Normativas N.º:74 - Dispõe sobre Resuperação de Áreas Contaminadas.** Disponível em <www.ima.sc.gov.br> Acesso em 16 de abril de 2021.

KUN, Z.; HUI, C.; GUANGHE, L.; et al. ***In situ* remediation of petroleum compounds in groundwater aquifer with chlorine dioxine.** Pergamon, 1997.

MALUF, C. D. **Diagnóstico Geoambiental e Avaliação de Risco à Saúde Humana para uma Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos Localizada no Município De Paulínia (SP),** 2009. Instituto de Feociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro.

MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. DE S. **Gerenciamento de áreas contaminadas.** 1º ed. São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, L. **Avaliação da capacidade de biodegradação de benzeno , tolueno , etilbenzeno e isômeros de xileno por bactérias isoladas de área contaminada,** 2017. Universidade de São Paulo.

SANTOS, E.; UNGARI, H. C. N.; SANTOS, M. B. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no estado de são paulo,** 2008. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

SISNANDO, L. B. **Proposta de remediação de área contaminada por derivados de hidrocarbonetos – estudo de caso para um posto de abastecimento no distrito federal**, 2018. Universidade de Brasília - UNB.

USEPA. U.S. **Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)**. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/540/1- 89/003. Washington, D.C., 1989.

7 ANEXOS

TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM JUNHO 2017 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PM-17	PMN-01	PMN-02	PI-01	PI-02	PI-03	PI-04	PI-05
Benzeno	5	<u>5,1</u>	<u>280,1</u>	Fase Livre	<0,9	<u>106,1</u>	<u>225,6</u>	<u>420,9</u>	<0,9	<u>619,2</u>	Não Coletado	Não Coletado	Fase Livre	Fase Livre	<u>348,2</u>	<u>1469</u>	Não Coletado
Tolueno	700	<0,9	7,8		<0,9	88,45	32,06	53,13	<0,9	186,2					319,6	35,81	
Etilbenzeno	300	<0,9	63		<0,9	61,64	41,34	93,45	<0,9	142,1					98,39	223,4	
Xilenos	500	<0,9	176,4		<0,9	<u>550,4</u>	247,3	248,1	<0,9	<u>614,8</u>					<u>1264,0</u>	209,6	

TABELA 15 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM NOVEMBRO 2017 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PM-17	PMN-01	PMN-02	PI-01	PI-02	PI-03	PI-04	PI-05
Benzeno	5	<0,5	<0,5	4,7	<0,5	<0,5	<0,5	2,7	<0,5	<0,5	Não Coletado	<0,5	<u>14,4</u>	4,9	<0,5	<0,5	<0,5
Tolueno	700	<0,5	<0,5	1,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		<0,5	9,0	5,2	<0,5	<0,5	<0,5
Etilbenzeno	300	<0,5	<0,5	11,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		<0,5	1,8	3,7	<0,5	<0,5	<0,5
Xilenos	500	<1,5	<1,5	15,2	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5		<1,5	23,5	3,6	<1,5	<1,5	<1,5

TABELA 16 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM MARÇO 2018 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PM-17	PMN-01	PMN-02	PI-01	PI-02	PI-03	PI-04	PI-05
Benzeno	5	<0,5	<u>506,0</u>	<u>739,8</u>	<u>33,2</u>	<u>36,2</u>	5,0	<u>235,2</u>	<0,5	<u>11,6</u>	<0,5	1,3	<u>654,1</u>	<u>672,6</u>	<u>114,7</u>	<u>429,8</u>	<0,5
Tolueno	700	<0,5	594,0	66,8	1,1	16,2	6,7	69,3	<0,5	1,1	<0,5	1,0	650,3	80,1	111,3	51,2	<0,5
Etilbenzeno	300	<0,5	148,0	284,4	1,0	2,5	3,9	33,8	<0,5	1,0	<0,5	1,1	194,8	53,4	4,6	94,0	<0,5
Xilenos	500	<1,5	<u>567,0</u>	<u>536,4</u>	4,3	59,9	24,8	117,0	<1,5	1,9	<1,5	<1,5	494,0	<u>530,4</u>	123,8	101,4	<1,5

TABELA 17 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM AGOSTO 2018 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PM-17	PMN-01	PMN-02	PI-01	PI-02	PI-03	PI-04	PI-05
Benzeno	5	Não Coletado	<u>448,4</u>	<u>192,0</u>	<u>358,9</u>	<u>12,8</u>	1,6	<u>165,0</u>	<u>5,9</u>	<u>1180,4</u>	0,8	2,9	<u>1301,0</u>	<u>267,2</u>	<u>19,2</u>	<u>689,3</u>	Não Coletado
Tolueno	700		11,0	240,8	6,1	13,2	2,3	20,9	4,6	435,5	<0,5	4,7	<u>1502,3</u>	<u>897,5</u>	30,4	110,8	
Etilbenzeno	300		142,0	57,5	5,8	9,3	0,9	133,1	5,0	77,0	0,6	1,5	<u>616,6</u>	166,0	7,2	168,9	
Xilenos	500		383,1	<u>656,5</u>	10,2	39,8	15,0	78,8	6,3	<u>957,3</u>	<1,5	12,6	<u>3033,1</u>	<u>1517,4</u>	44,8	199,8	

TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA ESTUDADA EM DEZEMBRO 2018 ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	Conama 420/2009	PM-06	PM-08	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-16	PM-17	PMN-01	PMN-02	PI-01	PI-02	PI-03	PI-04	PI-05
Benzeno	5	<u>13,9</u>	<u>1070,2</u>	<u>1705,0</u>	<u>35,8</u>	<u>13,4</u>	<0,5	<u>906,0</u>	<0,5	<u>8,3</u>	<0,5	<0,5	<u>725,4</u>	<u>97,1</u>	<u>1083</u>	<u>646,3</u>	2,0
Tolueno	700	5,9	10,6	<u>2747,5</u>	6,0	9,3	<0,5	41,1	<0,5	1,2	<0,5	<0,5	<u>764,9</u>	361,3	<u>1566</u>	25,3	<0,5
Etilbenzeno	300	6,9	232,6	<u>4323,3</u>	7,7	18,1	<0,5	293,5	<0,5	5,3	<0,5	<0,5	<u>345,6</u>	196,5	293,7	165,8	<0,5
Xilenos	500	17,1	189,3	<u>3889,4</u>	18	55	<1,5	145,2	<1,5	6,2	<1,5	<1,5	<u>1781,2</u>	228,8	<u>676,6</u>	<u>113,7</u>	<1,5