

XII-018 - COMPARAÇÃO ENTRE ENSAIO PILOTO E PILOTO EM ESCALA REAL DE PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ATRAVÉS DO SISTEMA DE OXIDAÇÃO QUÍMICA AVANÇADA IN SITU – ISCO - EM ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Rosa Maria Bosquê

Engenheira ambiental e mestrandona Universidade de Campinas – UNICAMP na área de Saneamento e ambiente. Email: rosabosque1@gmail.com.

Eglé Novaes Teixeira

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Campinas (1978), mestrado em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual de Campinas (1985) e doutorado em Engenharia Civil [Hidráulica e Saneamento] São Carlos pela Universidade de São Paulo (1993). Professora livre-docente pela UNICAMP na área de Resíduos Sólidos (2012). Atualmente é professora doutora I da Universidade Estadual de Campinas.

Endereço: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, arquitetura e urbanismo, Departamento de Saneamento e Ambiente. Av. Albert Einstein, 951, Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13083-852, Campinas, SP. Caixa postal 6021, telefone (019) 3521-2375.

RESUMO

A contaminação das águas naturais pelos hidrocarbonetos de petróleo é uma crescente preocupação dos órgãos reguladores devido à capacidade desses poluentes provocarem interferências nos sistemas de abastecimento e a saúde pública. As contaminações provenientes de benzeno, tolueno, xileno (BTEX) e hidrocarboneto total de petróleo (THP). O processo de remediação adotado na época da desativação do posto retirou aproximadamente 150 m³ de solo contaminado, que foi destinado como resíduo sólido contaminado e a cava preenchida com novo solo com Certificado de Origem. A Contaminação local atingiu tanto os aquíferos suspenso e freático e receberam a instalação de um sistema mutifases ou *Soil Vapor Extractions* (SVE), o qual permaneceu em operação por três meses. Durante campanha realizada para verificação da contaminação local, foi constatado que os limites de benzeno e TPH estavam acima dos limites de intervenção (CETESB, 2005), provavelmente pela ocorrência de rebote do contaminante entre o período decorrido da primeira remediação e a campanha de monitoramento.

Para correção do passivo, novo estudo foi solicitado para correção e remediação efetiva da área. Este estudo teve por objetivo verificar a eficiência do processo de remediação da área contaminada por hidrocarboneto de petróleo, ocorrido durante o tempo de atividade do posto de combustível que possuía seis tanques enterrados com capacidade nominal de 15m³, os quais mantinham as características anteriores a norma CETESB, que prevê tanques com parede dupla e sistema de monitoramento. O estudo tem por objetivo verificar o comportamento da pluma de contaminação diante da injeção da solução de peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio, inicialmente em concentrações de 17,5% e 15% respectivamente no centro de massa.

Antes e após cada injeção de oxidante, os parâmetros físico-químicos serão analisados para possíveis no projeto, a fim de garantir que os contaminantes, através do processo de Fenton consigam realizar a remediação da área e/ou no mínimo, atender aos parâmetros de intervenção CETESB. A princípio tanto o teste piloto realizado nos centro de massa das plumas de BTEX e TPH, poços de monitoramento PM3 e PM15 realizado diretamente na área contaminada do antigo posto de combustível e apresentou resultado de alta eficiência, onde a contaminação foi reduzida em aproximadamente 90% e que viabilizou a realização do teste piloto em escala total. O piloto em escala total apresentou de forma geral uma menor eficiência.

PALAVRAS CHAVES: Fenton, Peróxido de hidrogênio, Persulfato de Sódio, BTEX e TPH.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria e de seus produtos, cada vez mais solicitados pela sociedade em geral, contribuiu para que inúmeras empresas fossem instaladas em localidades onde a infraestrutura estivesse presente e, consequentemente, propiciou o progresso local e o crescimento demográfico. O crescimento desorganizado e a falta de preocupação com os subprodutos oriundos desses processos ocasionaram a contaminação de solos e águas, principalmente por hidrocarbonetos de petróleo que devido a derramamentos

acidentais durante o transporte ou vazamento de tanques enterrados. Independentemente das diferentes utilizações, em cada ponto de produção ou distribuição de petróleo e seus derivados são armazenado em tanques aéreos ou subterrâneos. O potencial de derramamento de óleo é significativo, inclusive no bocal do tanque durante seu abastecimento. Os efeitos do petróleo derramado muitas vezes representam sérias ameaças ao ambiente e em alguns dos locais contaminados não é possível chegar aos níveis de remediação exigidos pela legislação (Mancini, 2002).

As causas mais comuns de contaminação do solo e águas subterrâneas estão na ruptura de tubulações e vazamentos de tanques subterrâneos, os quais são utilizados em postos de gasolina ou aplicações industriais. A maioria das contaminações é antiga. A partir da Resolução CONAMA 273 (2000) e da norma brasileira NBR 13.786 (ABNT, 2005), os tanques dos postos de combustíveis devem possuir parede dupla, equipamento de monitoramento instalado e, para verificar falhas, é exigida também a instalação de dispositivo antitransbordante. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USA EPA, 1997) dá disposição quanto ao armazenamento subterrâneo e acrescenta a proteção catódica contra a corrosão e não permite que sejam projetados em parede dupla com fibra de vidro reforçado para resistir à subsidência do solo.

É importante considerar as águas subterrâneas no ciclo hidrológico, de modo que sua exploração para os diversos usos não altere o fluxo de base das águas superficiais. A Resolução nº 22 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH estabelece que os Planos de Recursos Hídricos devam promover a caracterização dos aquíferos e definir as inter-relações de cada aquífero com os demais corpos hídricos superficiais e subterrâneos e com o ambiente, visando à gestão sistêmica, integrada e participativa da água (CETESB, 2005).

A remediação de solo e águas subterrâneas contaminadas através da técnica de oxidação química “in situ” (ISCO) envolve a injeção de oxidantes diretamente no centro da pluma. O oxidante químico reage com as moléculas do contaminante, produzindo substâncias inócuas como dióxido de carbono (CO_2), água e, em alguns casos, substâncias à base de compostos clorados ou cloreto inorgânico. As duas vantagens principais dessa técnica sobre as tecnologias convencionais de tratamento são a geração de pequena quantidade de resíduo e o tempo de execução mais curto. Como todo sistema, o mesmo pode ser ineficiente em função dos contaminantes, dosagens utilizadas e condições hidrogeológicas locais (ITRC, 2005).

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é um posto de combustível desativado, localizado na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRH 5), região metropolitana de Campinas que é composta pelas bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, tendo 57 municípios e, de acordo com a projeção do IBGE para 2012, compreende mais de 12% da população do estado, sendo que 96% destes habitantes vivem em áreas urbanas. As águas subterrâneas dessa região já são utilizadas para abastecimento público em cerca de dois terços dos municípios na maioria como complementação às águas superficiais (CETESB, 2007).

O posto de distribuição de combustível foi desativado em janeiro de 2008 e com ele, os seis tanques de armazenamento existentes no local. Houve uma primeira remediação, onde foram substituídos os 150 m³ de solo das cavas (figura 1) e instalado um sistema de remoção de fase livre que permaneceu em funcionamento de janeiro a março do mesmo ano. Em outubro de 2008, durante campanha de monitoramento, foi verificado que os limites de BTEX e TPH haviam atingido os níveis de intervenção CETESB ocasionando um possível rebote.



Figura 1: Fotos da remediação local e constatação visual da contaminação do aquífero
(Fonte: CRA, 2008)

Em função da constatação dos limites de BTEX e PTH acima do padrão (CETESB, 2005) e Lista holandesa (VROM, 2000), novo processo de remediação foi proposto e desta vez utilizando-se a catálise heterogênea “in situ” em função dos prazos e valores envolvidos serem bastante restritos em decorrência dos resultados da primeira remediação não ter superado a expectativa de adequação da área.

COMPOSIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Petróleo bruto é composto por aromáticos mononucleares e que apresentam 6 a 8 carbonos na gasolina e de 9 a 11 no óleo diesel e possuem como característica o anel benzênico, (Fetter, 1993). O petróleo bruto é constituído por compostos aromáticos mononucleares, conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno e xileno), os quais são extremamente valorizados pelas suas aplicações nas indústrias petroquímicas, solventes e combustíveis de alta octanagem.

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente compostos tóxicos e possuem grande mobilidade em água, em função da sua alta solubilidade em água. Hidrocarbonetos aromáticos têm também alta mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água. Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, consequentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam toxicidade crônica significativa (Nakhla, A. G. et al., 2003).

DINAMICA DO HIDROCARBONETO NO SOLO

Os hidrocarbonetos ao serem liberados para o ambiente através de vazamentos ou derramamentos em tanques subterrâneos ou durante o seu abastecimento migram verticalmente pela zona não saturada sob a influência das forças gravitacionais e capilares. (Scott, 2000).

Forças capilares referem-se às forças que influenciam o movimento dos hidrocarbonetos em fase líquida pelos hidrocarbonetos em fase líquida ou características das propriedades físico-químicas desses compostos e ainda das características do solo (Guiger, 2000).

O escoamento dos hidrocarbonetos em meio saturado sempre é bifásico por serem compostos orgânicos que apresentam baixa miscibilidade em água. De acordo com a densidade os hidrocarbonetos recebem as denominações, (Vaz et al, 2008):

- LNAPL (“light non-aqueous phase liquid” ou fase líquida não aquosa leve) - caracterizada por possuir densidade menor que a água. Os hidrocarbonetos com esta característica estão geralmente associados com a produção, refino e distribuição de produtos de petróleo, como exemplo, a gasolina e o óleo diesel; e,
- DNAPL (“dense non-aqueous phase liquid” ou fase líquida não aquosa densa) - caracterizada por possuir densidade maior que a água. Os hidrocarbonetos com esta característica estão relacionados principalmente às atividades industriais, onde são utilizados os hidrocarbonetos clorados, fenol, etc.

De acordo com Boscov (2008), para se conhecer o movimento da água de um aquífero é necessário conhecer a sua geometria, as propriedades físicas da meio como permeabilidade, transmissividade, coeficiente de armazenamento, as leis que regem o movimento da água, as condições de contorno do sistema e as ações exteriores a que o sistema pode estar sujeito.

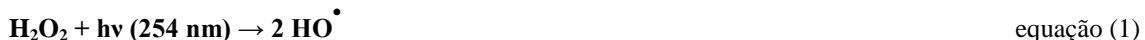
O transporte dos hidrocarbonetos no solo é caracterizado pela formação de quatro fases distintas que regulam o processo de migração do produto: (1) fase líquida residual ou fase líquida livre, que pode existir no solo como resíduos líquidos relativamente imóveis, adsorvidos ou retidos entre os sólidos do solo. A parte líquida livre não residual que passa pelo solo é chamada de fase líquida livre e quando atinge o nível d'água subterrâneo passa a flutuar sobre a mesma; (2) a fase dissolvida: pode estar presente na superfície sólida do solo formando películas, ou na água do solo e quando atinge o nível d'água subterrâneo forma a chamada

pluma de contaminação; e, (3) fase vapor: fase de vapor pode existir como componentes do vapor do solo, podendo também se condensar e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo.

OXIDAÇÃO QUÍMICA AVANÇADA IN SITU

A ISCO tem como principal característica a geração de radicais hidroxilas (HO^\bullet), que reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O . Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagente de Fenton (Freire et al, 2000).

O radical hidroxila, principal agente oxidante nos processos denominados “Oxidativos Avançados”, pode ser gerado com eficiência a partir de sistemas que envolvam a adição ultravioleta e peróxido de hidrogênio (equação 1).



Em sistemas de tratamento oxidativo, podem ocorrer numerosas reações, incluindo reações de ácido/base, adsorção e absorção, dissolução, hidrólise, troca de íons, oxidação/redução, precipitações, etc. Ambientalmente há uma grande variedade de reagentes e condições que influenciam nas taxas de reações e nas vias que variam de local para local.

De acordo com Rodriguez, 2006, o prévio conhecimento das características do solo, tais como, composição mineralógica, teor da fração da argila, teor de matéria orgânica e quantidade de Fe^{2+} , pode ajudar na otimização do processo oxidativo, envolvendo a escolha dos reagentes e as relações entre reagentes e catalisadores.

O conhecimento das características locais auxilia na definição do agente oxidante, da concentração e quantidade necessária para atender aos parâmetros definidos num determinado projeto. Entre as etapas de um projeto de remediação encontra-se o teste de bancada ou piloto que auxilia: (1) na relação das taxas de pressão em relação à taxa de injeção; (2) na avaliação de diferentes estratégias de injeção, avaliar o tempo de viagem; (3) distribuição vertical ou horizontal, persistência do oxidante e reagente, determinar se contaminante da água subterrânea são mobilizados ou são volatilizados; (4) avaliar a mobilização de metais, avaliar rebote da contaminação; e (5) avaliar a adequação do programa de monitorização, antecipar problemas de incrustação antes da aplicação dos agentes oxidantes no local de interesse para a realização do teste em escala real (Huling et al, 1996).

A fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas de “band gap”. A absorção de fótons com energia superior à energia do “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência.

Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5 eV. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas HO^\bullet , a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equações 2 e 3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (Jardim et al, 1998)



A oxidação química “in situ” (ISCO) envolve a introdução de um oxidante químico no subsolo com o propósito de transformar os contaminantes, das águas subterrâneas ou do solo, em espécies químicas menos nocivas. Existem várias formas diferentes de oxidantes utilizados na oxidação química “in-situ” como

permanganato (MnO_4^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ferro (Fe^{2+}) (“Fenton-driven” ou H_2O_2 e suas derivações), persulfato ($S_2O_8^{2-}$) e ozônio (O_3). O tipo e a forma física do oxidante indicam os requisitos de manuseio, transporte, injeção e persistência do oxidante, conforme indicado na tabela 1 e 2 (Huling et al, 1996).

Tabela 1: Características dos principais oxidantes utilizados na ISCO

Oxidante	Espécie reativa	Forma	Período de atividade
Permanganato	MnO_4^-	Pó / Líquido	> 3 meses
Fenton's	OH^- , O_2^- , HO_2 , HO_2^-	Líquido	Minutos / horas
Ozônio	O_3 , OH	Gás	Minutos / horas
Persulfato	SO_4^{2-}	Pó / Líquido	Horas / semanas

(Fonte: Huling, 1996)

Tabela 2: Principais reações e potencial eletroquímico dos oxidantes mais usuais no processo ISCO

Oxidante e reação	Potencial Elétrico (Eh)		
• Permanganato			
$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1.7 V (íon Permanganato)		equação (4)
• Fenton's (H_2O_2 – Reações derivadas)			
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1.8 V (peróxido de hidrogênio)		equação (5)
$2 OH^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2 H_2O$	2.8 V (radical hidroxila)		equação (6)
$OH^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1.7 V (radical peroxila)		equação (7)
$^{\bullet}O_2^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow 2 H_2O$	-2.4 V (radical superóxido)		equação (8)
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3 OH^-$	-0.88 V (anión hidroperoxido)		equação (9)
• Ozônio			
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2.1 V (ozônio)		equação (10)
$2O_3 + 3H_2O_2 \longrightarrow 4 O_2 + 2 OH^- + 2 H_2O$	2.7 V (Radical hidroxil)		equação (11)
• Persulfato			
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}$	2.1 V (Persulfato)		equação (12)
$^{\bullet}SO_4^- + SO_4^{2-} \longrightarrow 2 SO_4^{2-}$	2.6 V (radical sulfato)		equação (13)

(Fonte: Huling, 1996)

CARACTERÍSTICAS DO PERSULFATO DE SÓDIO

Persulfato é uma forma de oxidante sendo usado atualmente para ISCO. Os sais de persulfato dissociam em solução aquosa para formar ânions de persulfato ($S_2O_8^{2-}$), forte oxidante e com grande poder de degradação de contaminantes ambientais ou ainda pode ser catalisado por vários reagentes para formar um oxidante ainda mais forte, o radical sulfato ($^{\bullet}SO_4^-$). A catálise de persulfato pode ser alcançada a partir de elevadas temperaturas (35 a 60°C), através de Fe^{2+} , foto (UV) em pH elevado (Liang et al., 2004a).

Em soluções aquosas, o potencial padrão de oxirredução (E_o) para a semi-reação de persulfato é 2,1 V (equação 12, tabela 2), o qual é comparável ao do ozônio ($E_o = 2,7$ V, equação 11, tabela 2), do peróxido de hidrogênio ($E_o = 1,7$ V, equação 7, tabela 2) e o permanganato ($E_o = 1,70$ V, equação 4, tabela 2), (ITRC, 2005).

A oxidação de persulfato através do radical sulfeto ($^{\bullet}SO_4^-$) possui potencial de oxidação (2.6V) maior que persulfato ($S_2O_8^{2-}$) de 2,1 V, e pode degradar uma ampla gama de contaminantes ambientais em taxas mais rápidas. A formação do radical sulfeto pode ser iniciada a partir da formação do radical hidroxila (OH^-), bem como uma série de radicais de propagação e terminação da cadeia de reações, onde vários compostos podem ser transformados (Huang et al. 2.002).

Tabela 3 – Oxidação do persulfato e suas reações

Oxidante	Reação	
$S_2O_8^{2-}$	$\xrightarrow{\text{Aquecimento}}$ $2SO_4^{2-}$	equação (14)
$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{2-}$	equação (15)
$S_2O_8^{2-}$	$\xrightarrow{hv^1}$ $2SO_4^{2-}$	equação (16)
$SO_4^{2-} + H_2O$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $OH^{\cdot} + HSO_4^-$	equação (17)
$SO_4^{2-} + Fe^{2+}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{2-}$	equação (18)
Hv^1 – Comprimento de onda	Fonte: (Huang, et al., 2002)	

CARACTERÍSTICAS DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

As reações clássicas do sistema de Fenton, conforme indicado na tabela 4, envolvem especificamente as reações entre H_2O_2 e Fe^{2+} (íons ferrosos) produzindo o radical hidroxila OH^{\cdot} e Fe^{3+} (íon férrico) que produz íons hidroxila ($^{\cdot}O_2$) (equação 19). Fe^{3+} reage com H_2O_2 produzindo Fe^{2+} ou com radical superóxido ($^{\cdot}O_2$) (equação 20). Estas sequências de reações continuam ocorrendo até que o H_2O_2 seja totalmente consumido. O tratamento a partir desta técnica é mais complexo que em função das numerosas reações, reações competitivas e fases existentes no local de interesse (gasosas, líquidas, sólidas, entre outras).

O aumento da eficiência das reações é atribuído à geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, por fotorredução de íons férricos formados durante a reação de Fenton. A fotorredução leva à regeneração dos íons ferrosos, o qual fecha o ciclo catalítico.

Tabela 4: Reações entre peróxido de hidrogênio, Fe e contaminantes orgânicos do processo de Fenton

Oxidante	Reação	
$H_2O_2 + Fe^{2+}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^-$	equação (19)
$H_2O_2 + Fe^{3+}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $Fe^{2+} + O_2^- + 2H^+$	equação (20)
$O_2^- + Fe^{3+}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $Fe^{2+} + O_{2(g)} + 2H^+$	equação (21)
$OH^{\cdot} + \text{contaminante}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ Reação de subprodutos	equação (22)
$OH^{\cdot} + H_2O_2$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $^{\cdot}HO_2 + H_2O$	equação (23)
H_2O_2	$\xrightarrow{\text{ }}$ $O_2 + 2 H_2O$	equação (24)

Fonte: (Huling, 1996)

Em excesso de peróxido e com altas taxas de OH^{\cdot} , iniciam-se reações competitivas que produzem efeito inibidor para a degradação. Os OH^{\cdot} são suscetíveis em recombinar, ou de reacionar, de acordo com equação 25 a 28 (Baxendale et al, 1957), conforme tabela 5:

Tabela 5: Reações competitivas de peróxidos com altas taxas de OH^{\cdot} que produzem efeito inibidor durante o processo de degradação

Oxidante	Reação	
$OH^{\cdot} + H_2O_2$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $HO_2^{\cdot} + H_2O$	equação (25)
$HO_2^{\cdot} + H_2O_2$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $OH^{\cdot} + H_2O + O_2$	equação (26)
$2HO_2^{\cdot}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $H_2O_2 + O_2$	equação (27)
$2HO_2 + OH^{\cdot}$	$\xrightarrow{\text{ }}$ $H_2O + O_2$	equação (28)

(Fonte: Baxendale, 1957)

As reações 26 e 28 consumem OH^{\cdot} e diminuem a probabilidade de oxidação. Para tanto se deve determinar em cada caso a quantidade ótima de H_2O_2 evitando-se o excesso que poderia retardar a degradação dos contaminantes, haja vista a concorrência entre os radicais hidroxila ou seu consumo antes que os contaminantes tenham sido degradados ou mineralizados, ocasionando o alto consumo de solução e a baixa eficiência com relação aos resultados pelo pouco tempo de contato entre a solução e o contaminante. (Baxendale et al, 1957).

PADRÕES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE

Os resultados analíticos foram comparados aos padrões de qualidade ambientais vigentes descritos a seguir.

- **CETESB** (valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo)

A CETESB adota valores orientadores, aplicando-os tanto na prevenção da poluição de solos e águas subterrâneas, como no controle de áreas contaminadas. Esses valores foram aprovados em janeiro de 2001, e atualizados em 2005, estabelecidos seguindo a mesma metodologia da Lista Holandesa.

No presente trabalho, será utilizado para comparação das concentrações de águas subterrâneas o Valor de Intervenção, que indica o limite de impacto na água acima do qual existe risco potencial à saúde humana em áreas com esta ocupação.

- **Lista Holandesa**

Os padrões de referência holandeses (Groundwater and Soil Remediation Intervention Values, de Fevereiro/2000) emitidos pelo VRON (Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment) são baseados em riscos potenciais de exposição humana a solos e águas contaminadas. Existem 2 valores, denominados Target (T) e Intervention (I), os quais são empregados independentemente da utilização da área, isto é, tanto para áreas residenciais, industriais, reservas naturais, etc.

O Nível “I” (Intervention Value), utilizado no presente estudo, indica o nível acima do qual existe risco à saúde humana e aos ecossistemas, e considera várias rotas de exposição possíveis, ou seja, corresponde ao risco potencial máximo e não ao risco real de determinada área, assim, sua utilização deve ser considerada orientativa.

Esta referência foi utilizada somente para a comparação dos parâmetros TPHs, seguindo as recomendações do órgão ambiental de São Paulo (CETESB), uma vez que este não é referenciado na Lista da CETESB (2005).

METODOLOGIA

Na área do antigo posto de combustível desativado já existiam 21 poços instalados em 2008, construídos a partir da NBR 15.495-1 - Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares, parte 1 Projeto e construção (2009) e NBR 15.495-2 - Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 2: Desenvolvimento (2009), com raio de atuação hidráulico de aproximadamente 3 metros. Os poços atingiram os dois aquíferos locais, ou seja, freático e suspenso (1,5m e 4,4m respectivamente).

O método de amostragem de baixa vazão ou micro purga consiste na purga controlada do poço a partir do bombeamento com baixas vazões, ligeiramente inferiores à capacidade de produção do poço, causando o mínimo de rebaixamento e interferências possíveis. Durante a purga, parâmetros físico-químicos da água são monitorados com a finalidade de definir o momento da coleta, ou seja, quando a água a ser coletada for representativa do local sem que tenha havido distorções dos parâmetros durante a amostragem dos poços. O método de amostragem de baixa vazão ou micro purga é indicado para todos os parâmetros, em especial para coleta de voláteis, pois causa pouca interferência e turbulência na amostra.

Os equipamentos utilizados consistem de uma bomba bexiga com bexiga descartável, operada por um controlador lógico. À bomba foram acoplados um cilindro de gás carbônico, uma célula de fluxo e uma sonda com medidor multiparâmetros. Durante a operação, a água entra na bexiga por uma válvula inferior. O gás de arraste move a água para cima e por meio de uma válvula superior a água é transferida para a linha de descarte. A válvula superior evita que haja retorno da água para a bexiga.

Durante a purga, o nível de água (NA) é monitorado a fim de evitar que o rebaixamento dentro do poço não ultrapasse 0,2m do NA inicial, onde leitoras registram a cada 5 minutos por meio de uma sonda multiparâmetros calibrada e acoplada à célula de fluxo, os dados de: potencial de oxirredução, pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido. A célula é vedada e conectada em linha com o equipamento de purga e amostragem conforme figura 2.



Figura 2: Equipamentos para captação de dados

Após a purga, a coleta de água e a amostra são armazenadas em frascos adequados para evitar a turbulência no preenchimento dos mesmos. O fluxo da amostragem deve permanecer o mesmo da purga ou ser ligeiramente ajustado para evitar ou minimizar aeração, formação de bolhas, turbulência nos frascos ou perda de voláteis. Normalmente, é recomendável fluxo menor que 0,5 L/min.

As amostras foram coletadas de acordo com a ordem decrescente de sua susceptibilidade à volatilização, acondicionadas em frascos apropriados (figura 10), armazenadas em temperatura inferior a 4°C e enviadas ao laboratório para análise dos compostos de interesse, ou seja, BTEX e TPH.

Os procedimentos para o teste piloto assim como para a injeção em escala total consistem em:

- Medição da altura da fase livre de produto acima do nível do lençol freático, quando aplicável;
- Coleta de água dos poços (figura 2) através de bomba de baixa vazão com determinação em linha dos parâmetros chave das condições físicas e químicas “in situ” (temperatura, pH, condutividade e potencial de oxirredução, através da sonda multiparâmetros);
- Após estabilização dos parâmetros a amostragem é conduzida de forma garantir que essa é proveniente do aquífero e não de outra procedência (estagnada no poço, estagnada no pré-filtro, etc);
- A coleta de BTEX é realizada em 2 frascos vail de 40 ml e TPH em frascos âmbar de 1L;
- Após a coleta das amostras de água estas serão preservadas e acondicionadas em recipiente térmico, mantidas a 4°C e transportadas até o laboratório para execução das análises;
- Branco de Campo: quantidade de água destilada, desmineralizada ou deionizada em um frasco de coleta, transportada até o local de coleta, manuseada da mesma forma que uma amostra de água de poço de monitoramento e retornada ao laboratório para análise, com o objetivo de se identificarem possíveis interferências causadas pelo ambiente.
- O levantamento é realizado com o auxílio de medidor elétrico interface, que através de sensores indica a profundidade do aquífero freático;
- A purga é concluído quando se alcança a estabilidade do nível da água (NA) e de todos os parâmetros físico-químicos, ou seja, quando se obtém três leituras iguais e sucessivas. As amostras são enviadas para laboratório cadastrado e analisadas em cromatografia gasosa a partir das normas USEPA SEW 846 – 8015 (TPH), 1999 e USEPA VOC 846 – 8260C, 5021A, 2007.

ENSAIO PILOTO

- Lay-out e dados gerais

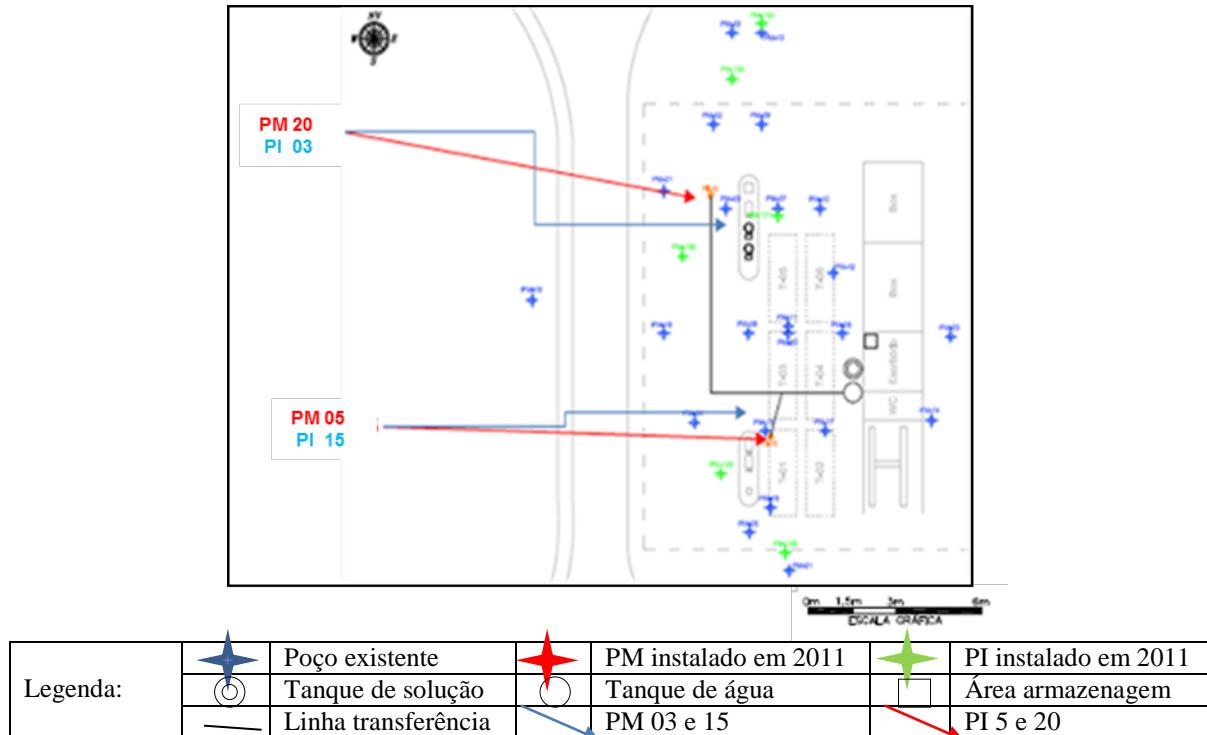


Figura 11: Lay out injeção piloto

(Fonte: CRA, 2011)

Os dados necessários para a realização da injeção piloto encontram-se identificados na tabela abaixo, bem como os limites de intervenção CETESB. Os parâmetros físico-químicos: pH com variação permitida de $\pm 0,1$ unidade; (2) condutividade elétrica (Eh) de $\pm 3\%$; (3) potencial de oxirredução de ± 10 mV, (4) oxigênio dissolvido (OD) de $\pm 10\%$ e os contaminantes serão verificados antes e após cada uma das etapas de injeção.

Tabela 6: Localização dos poços de injeção, identificação do contaminante e informações para a injeção piloto no centro de massa da pluma de contaminação.

PM com maior concentração de contaminante	PI no centro de massa	Composto de interesse ($\mu\text{g/L}$)		Valor identificado nos poços de monitoramento ($\mu\text{g/L}$)		Valor de intervenção CETESB ($\mu\text{g/L}$)		Volume do catalisador H_2O_2 (17,5%)	Volume do oxidante $\text{Na}_2\text{SO}_8^{2-}$ (20%)
		Benzeno	TPH	Benzeno	TPH	Benzeno	TPH	(L)	(L)
PM 03	PI 05	X	X	2,8	252.000	5	600	1.000	1.000
PM 15	PI 20	X	X	1.483,3	5.300			1.000	1.000

(Fonte: CRA, 2011)

ENSAIO PILOTO EM ESCALA TOTAL

- Lay-out e dados gerais



Legenda:		Poços amostrados		PM instalado em 2011		PI instalado em 2011
----------	--	------------------	--	----------------------	--	----------------------

Figura 12: Lay out injeção piloto
(Fonte: CRA, 2011)

Tabela 7: Localização dos poços de injeção, identificação do contaminante e informações para a injeção piloto no centro de massa da pluma de contaminação.

PI	Composto de interesse ($\mu\text{g}\text{L}^{-1}$)		Valor identificado nos poços de monitoramento ($\mu\text{g}\text{L}^{-1}$)		Valor de intervenção CETESB 2006 ($\mu\text{g}\text{L}^{-1}$)		Volume do catalisador H_2O_2 (17,5%) (L)	Volume do oxidante $\text{Na}_2\text{SO}_8^{2-}$ (20%) (L)
	Benzeno	TPH	Benzeno	TPH	Benzeno	TPH		
PI 1								
2								
3			12,3	13200				
4					ND			
5			ND	ND				
6				640				
7			12,8	3200				
8			ND					
9			ND					
10			1,6	600				
11			1075,7					
12			ND	680				
13								
14			ND	ND				
15			537,2	1200				
16			18,9	900				
17			110,4	520				
18			ND					
19								
20			ND	7600				
21								
22								
23			ND					

(Fonte: CRA, 2011, modificada)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados abaixo identificados, tanto nos teste piloto quanto no piloto em escala total, demonstram a evolução do processo até a estabilização dos parâmetros de oxidação química “in situ”, onde foi possível observar sua evolução através dos parâmetros definidos (tabelas 8 e 9), realizados antes e após cada uma das injeções planejadas, rastrear eventuais desvios relacionados aos procedimentos de coleta, análise laboratorial e para verificar a representatividades dos resultados, foi também coletada a amostra de banco de campo.

Tabela 8: Resultados dos parâmetros físico químicos do teste piloto antes e 60 dias após a injeção das soluções de peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio (Nov_2011 à Jan_2012)

Poço amostrado	pH		Temperatura (°C)		Conduтивidade (µS/cm)		OD (mg/L)		ORP (mV)	
Análise	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
PM 02	6,29	5,75	24,4	25,4	680	680	1,05	0,34	-98,1	-138,2
PM 03	5,93	5,76	23,3	25,3	630	630	0,25	0,58	-135,6	-130,8
PM 04	5,73	5,83	22,2	23,8	84	157	2,75	0,46	-37,2	-82,9
PM 07	6,10	6,53	23,1	24,5	830	1160	0,70	0,13	-90,4	-189,4
PM 08	5,53	4,54	23,0	23,8	107	1200	1,98	0,23	-9,6	35,1
PM 15	6,01	2,47	22,5	24,7	700	2438	0,47	0,06	-139,9	438,5
Bco de campo	5,67	6,93	30,8	25,1	60	177	3,10	3,84	184,2	-85,6

(Fonte: CRA, 2011, modificada)

Tabela 9: Resultados dos parâmetros físico químicos do teste piloto em escala total antes e 60 dias após a injeção das soluções de peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio (MAI à JUL_12)

PM	pH		Temperatura (°C)		Conduтивidade (µS/cm)		OD (mg/L)		ORP (mV)		Turbidez (NTU)	
Nº	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
02	6,56	6,47	26,0	24,2	0,640	0,690	0,26	1,06	-91,6	-135,1	21,04	7,03
04	6,41	5,75	25,5	21,8	0,095	0,790	0,41	1,21	-22,5	-8,0	6,40	0,00
05	6,45	*	24,1	*	0,223	*	0,74	*	-110,1	*	43	*
06	6,67	4,50	23,8	22,8	0,790	5,030	0,17	1,31	-166,7	396,6	9,24	213
07	6,75	3,60	25,1	24,7	1,230	29,520	0,17	1,44	-166,5	541,6	9,59	265
08	5,65	5,99	24,5	22,9	0,343	0,296	0,33	0,93	70,4	16,9	2,69	13,78
10	6,81	3,65	25,0	24,6	1,190	25,470	0,13	0,81	-169,0	547,6	1,75	35,87
12	6,71	4,13	23,9	23,1	0,800	26,83	0,19	1,18	-130,1	316,7	21,1	11,36
15	6,32	3,72	23,4	22,8	7,700	29,930	0,18	1,52	-142,8	352,7	54,8	236
16	3,82	3,78	24,3	22,2	15,570	20,400	0,21	1,26	360,3	353,8	30,56	815
17	6,58	6,22	24,3	22,9	0,780	2,930	0,18	0,79	-140,2	-124,7	5,45	49,85
20	5,80	3,98	25,6	24,4	0,980	6,110	0,29	1,03	24,1	580,1	6,01	521
21	6,61	5,45	23,5	22,4	0,215	3,100	0,28	2,66	-120,8	293,0	3,51	100
Bco de campo	6,95	7,52	17,8	20,7	0,148	0,007	4,96	3,02	70,4	138,7	0,00	1,38

(*) posto não amostrado, apresentou fase livre durante a amostragem

(Fonte: CRA, 2012, modificada)

A tabela 10 apresenta as concentrações de benzeno detectadas nas campanhas de monitoramento realizadas desde novembro/11 até a atual campanha (julho/12) para os poços selecionados, conforme segue:

Tabela 10: Evolução da concentração de Benzeno e TPH

Poço de monitoramento	Piloto BTEX		Piloto em escala total		Piloto TPH		Piloto em escala total	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
PM 02	< 1	< 1,0			< 0,2	< 0,2	< 200	< 200
PM 03	2,8	< 1,0			25200	< 0,2		
PM 04	< 1,0	< 1,0			< 0,2	< 0,2	< 200	< 200
PM 05							< 0,2	NA
PM 06			3,36	7,4			640	470
PM 07	20,8	3,57	12,3	7,3	11900	470	3200	10000
PM 08	8,12	< 1,0	< 1	< 1	< 0,2	< 0,2	< 200	350
PM 10			1,6	< 1			600	1100
PM 12			< 1	2,2			600	2600
PM 15	1483,3	20,3	537,2	108	5300	1800	1200	3700
PM 16			18,9	43,5			900	2100
PM 17			110,4	30,3			520	370
PM 20			< 1	< 1			7600	< 200
PM 21			< 1	< 1			< 200	< 200

Limite intervenção BTEX = 5 µg/L (CETESB, 2005) e

Limite intervenção TPH = 600 µg/L (Lista Holandesa (VROM, 2000)

(Fonte: CRA, 2012, modificada)

- **BTEX**

Com base nos resultados obtidos durante as aplicações das soluções oxidantes no ensaio piloto e em escala total, e nos resultados analíticos das campanhas de monitoramento, antes e após as injeções, pode-se concluir que:

- Dentre os BTXE analisados, foram detectadas concentrações de benzeno em valores acima do padrão de qualidade adotado (CETESB, 2005) na campanha *base line* (dezembro/11) nos poços PMs 07, 15, 16 e 17.
- Na 1ª campanha eficácia e eficiência, verificaram-se concentrações de benzeno em valores acima do padrão de qualidade adotado (CETESB, 2005) nos poços PMs 06, 07, 15, 16 e 17.
- Os resultados analíticos obtidos na 1ª campanha de eficácia e eficiência indicaram uma redução da massa de benzeno, de até 79,9%, que no ponto de maior concentração (PM-15), detectado antes da injeção, passou de 537,2 µg/L para 108 µg/L.
- Nos poços PMs 07 e 17 as concentrações de benzeno se apresentaram superiores ao padrão de referência adotado (CETESB, 2005), porém apresentaram redução de 40,6% e 72,5%, respectivamente.
- Os poços PMs 06 e 16, apresentaram um aumento nas concentrações de benzeno, possivelmente, devido à liberação de produto no solo em fase adsorvida, em consequência da aplicação do persulfato de sódio. Os demais poços amostrados (PMs 02, 04, 08, 10, 20 e 21) não apresentaram concentrações de benzeno (figura 13).

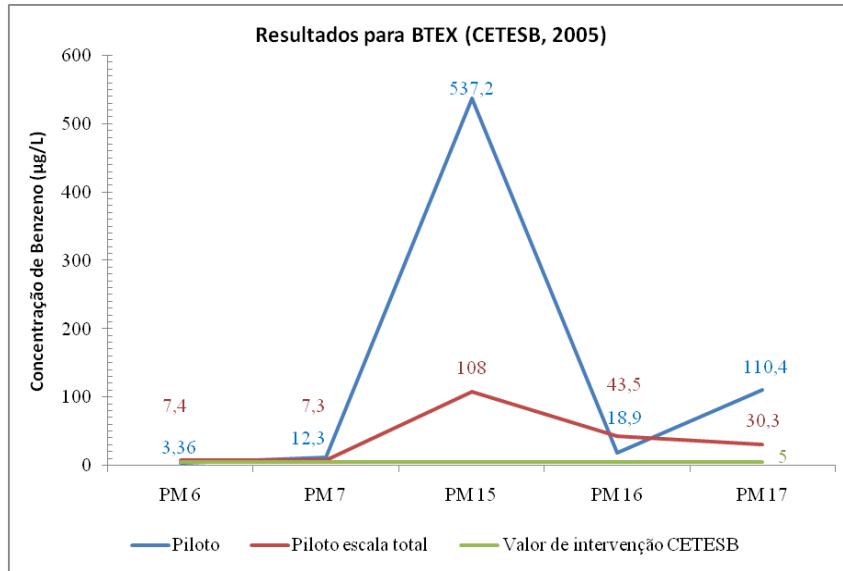


Figura 13: Resultados finais de BTEX entre teste piloto e piloto em escala total
(Fonte: CRA, jul_2012)

- **TPH**

Com base nos resultados obtidos durante as aplicações das soluções oxidantes no ensaio piloto e em escala total, e nos resultados analíticos das campanhas de monitoramento (figura 14), antes e após as injeções, pode-se concluir que:

- Após a injeção em escala total, observou-se uma redução das concentrações de TPHs de até 79,9% (PM-15). Nos poços PMS 07 e 17, as concentrações de benzeno se apresentaram superiores ao padrão de referência adotado (CETESB, 2005), porém apresentaram redução de 40,6% e 72,5%,
- Os poços PMs 06 e 16, apresentaram um aumento nas concentrações de benzeno, e os poços PMs 07, 08, 10, 15 e 16 apresentaram um aumento nas concentrações de TPH possivelmente, devido à liberação de produto no solo em fase adsorvida, em consequência da aplicação do persulfato de sódio. Os demais poços não apresentaram concentrações de TPH;
- Durante o monitoramento houve a constatação de fase livre no PM-05.

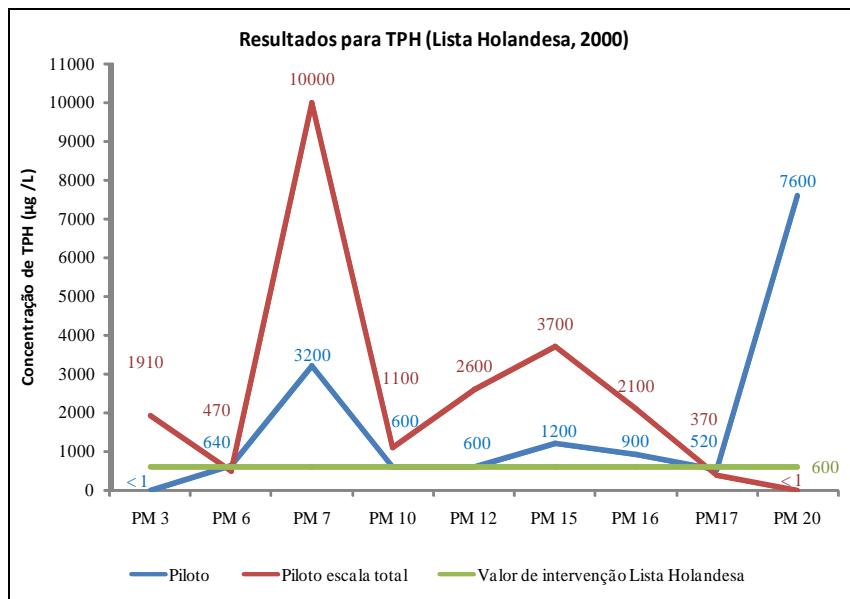


Figura 14: Resultados finais de TPH entre teste piloto e piloto em escala total
(Fonte: CRA, jul_2012)

CONCLUSÃO

Conforme resultados apresentados nas figuras 13 e 14, os testes demonstraram resultados satisfatórios, principalmente pelo fato de se tratar de trabalho realizado diretamente em área contaminada, em escala real e fora das condições controladas de laboratório, onde foi possível encontrar diversos obstáculos como o solo de preenchimento da cava, temperatura, características diferentes no solo em função da presença de dois níveis e com base nos resultados obtidos após a aplicação do peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio nas duas injeções, foi possível concluir que:

Após a verificação dos resultados obtidos durante as duas fases do piloto e piloto em escala total, fica claro que, durante o piloto houve maior redução dos parâmetros avaliados tanto para BTEX como TPH, sendo que após a injeção em escala total ocorreram aumentos das concentrações dos contaminantes em alguns poços de monitoramento, possivelmente devido a liberação do contaminante no solo em fase adsorvida em consequência da aplicação do persulfato de sódio. As demais reduções com base nos resultados demonstram que houve redução nas concentrações dos contaminantes, comprovando que o piloto demonstra a eficiência do processo, mas não a sua eficácia, haja vista as demais ocorrências em função das inúmeras interferências sejam provenientes do local como das reações ocorridas no piloto, que neste caso, influenciou na dinâmica local e propiciou considerável elevação do valor dos contaminantes em alguns pontos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a professora Dra Eglé Novaes Teixeira da UNICAMP, Carlos Ferreira Manaia, João Carlos Matheus, Maria Heloisa Manfrenato e Rodrigo Sousa da Mercedes-Benz do Brasil, Cibele Salvador e José Luiz de J. S. Vieira da Tetra, que disponibilizaram dados, medições e conhecimento técnico para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 15.495-1: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 1 – Projeto e Construção, 2000.
2. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 15.495-2: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 2 – Projeto e Construção, 2009.
3. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 13.786: Posto de serviço – Seleção dos equipamentos para sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis, (cancelada em 16/04/2009 e substituída por: ABNT NBR 13786:2005 Versão Corrigida: 2009), 2005.
4. BAXENDALE, J. K., JARDIM, J. H., WILSON, J. S.: The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, Trans. Faraday Soc., P. 344-356, 1957.
5. BOSCOV, M. E.; Geotécnica Ambiental, P. 63–7, 2008.
6. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL: Decisão da Diretoria nº 010/2006/C, anexos IV e VII, 2006.
7. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL: Relatório de estabelecimento de Valores Orientativos para Solos e Águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria nº 195/2005-E, 2005.
8. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL: Guia Técnico de Coleta de Amostras de Água, 1977.
9. CRA – CONESTOGA-ROVERS E ASSOCIADOS ENGENHARIA LTDA: Aplicação e avaliação da Tecnologia ISCO com injeção de persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para oxidação “in situ” dos compostos TPH e de BTEX na área do antigo posto de combustíveis. Documento de acesso restrito, 2008.
10. CRA – CONESTOGA-ROVERS E ASSOCIADOS ENGENHARIA LTDA: Aplicação e avaliação da Tecnologia ISCO com injeção de persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para oxidação “in situ” dos compostos TPH e de BTEX na área do antigo posto de combustíveis. Documento de acesso restrito, 2011.
11. CRA – CONESTOGA-ROVERS E ASSOCIADOS ENGENHARIA LTDA: Aplicação e avaliação da Tecnologia ISCO com injeção de persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para oxidação “in situ” dos compostos TPH e de BTEX na área do antigo posto de combustíveis. Documento de acesso restrito, 2012.
12. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE: Resolução 273 de 29.11.00: Fornece estrutura reguladora para licenciamento de sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis e procedimentos operacionais padrão, 2000.
13. DUTCH STANDARDS - Groundwater and soil remediation Intervention Values, 2000.
14. EPA – ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY: 540/5-95/504 Low Flow (minimal drawdown) Groundwater Sampling Procedures, 1996.
15. EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Office of Underground Storage Tanks, Expedited Site Assessment Tools for USTs: A Guide for Regulators, EPA-510-B97-001, 1997.
16. EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: (1999). VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs), SW-846 Method 8260, Table 1A. Summary of Holding Times and Preservation for Volatile Organic Compounds by Gas chromatography/Mass Spectrometry, 1999.
17. EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: SEMI VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, SW-846 Method 8270, Semi volatile Organic Compounds by Gas chromatography/Mass Spectrometry, 2007.
18. FEITOSA, FERNANDO A CARNEIRO, JOÃO MANOEL FILHO: Hidrologia: Conceitos e Aplicações, 1997.
19. FREEZE, R.A. & CHERRY, J. A.: Groundwater – Prentice Hall Inc., New Jersey USA, P. 69, 1979.
20. FREIRE, S.R; PELEGRI, R; KUBOTA, L; DURAN, N; PERALTA ZAMORA, P; Química Nova, P. 23, 504, 2000.
21. GUIGUER, N., Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento. Waterloo Hydrogeologic, Inc. P. 356, 2000.
22. HUANG, K.C., R.A. COUTTENYE., HOAG, G.E.: Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). Chemosphere, 2002
23. HULING, S.G, JONES, P. K., ELA, P. W., ARNOLD, R. G.: Fenton-Driven chemical regeneration of MBTE-Spent GAC: Water Research, P. 2145-2153, 2004.
24. HULING, S.G., CHIU, C., HRISTOVSKI, K., WESTERHOFF, P.: In-situ regeneration of saturated granular activated: Water Research, P. 1596-1603, 2013.
25. HULING, S.G, JONES, ARNOLD, R.G., SIERKA, R.A., MILLER, M. R.: Influence of peat on Fenton oxidation, Water Research, P. 1687-1694, 2001.

26. HULING, S. G, PIVET, B. E.: *In Situ Chemical Oxidation*, P. 1-56, ND
27. ITCR, INTERSTATE TECHNOLOGY REGULATORY COUNCIL: *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, Second Edition, 2005.
28. JARDIM, F. W.; NOGUEIRA, P. F. R.; *Química. Nova* 1998, 21, 69.
29. LIANG, C., C. J. BRUELL, M. C. MARLEY, AND K. L. SPERRY: *Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE.I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple*, 2004A.
30. MANCINI, T. M.: *Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo*. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Geociências e Ciências exatas, UNESP – Rio Claro, 2002.
31. MAZZUCO, L. M.: *Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel*: Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
32. NAKHLA, G., AL-SABAWI, M., BASSI, A., and LIU, V., "Anaerobic Treatability of High Oil and Grease Rendering Wastewater," *Journal of Hazardous Materials* B102, p. 243-255, 2003.
33. NANDIM, F., HOAG, G. E., LIU, S., CARLEY, R. J., ZACK, P.: *Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview*. *Journal of petroleum, Science and Engineering*, P. 169-178, 2000.
34. PENNER, G. C.: *Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detector de Fotoionização* (Mestrado) – programa de Pós graduação em Engenharia – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.
35. RODRIGUEZ, CARLOS PAULINO MENDEZ, GONÇALVES, E. GAUER. F. E TOMBESI, G.: *A influência das características dos solos na remediação de solos contaminados através de processos oxidativo avançados com persulfato e reagente de Fenton* (Graduação em Bioquímica) – Programa de Pós-graduação em Ciência Ambiental, PROCAM – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
36. SCOT, H. DOM: *Soil Physics: agricultural and environmental applications*, First Edition, 2000.
37. VAZ, E. A. C. et al.: *Bioremediação de solos*. TCC () – Programa de graduação da Engenharia Química e de Alimentos da Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis,