

VI-009 - UMA ALTERNATIVA PARA ESTIMAR O TEMPO DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR BTEX

Giovanni Chaves Penner⁽¹⁾

Engenheiro sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Professor Adjunto da Universidade Federal do Pará.

Daniel Locoselli Garcez

Biólogo pela Universidade Estadual Paulista. Mestre em Geociências e Meio Ambiente pela Universidade Estadual Paulista.

Endereço⁽¹⁾: Rua Augusto Corrêa 01 Cidade Universitária, CEP 66075-110 Guamá - Caixa postal 479, Belém-PA-Brasil - e-mail: penner@ufpa.br

RESUMO

O desenvolvimento da economia brasileira aliado à ausência do entendimento e aplicação de procedimentos de gestão ambiental propiciou um imenso número de áreas impactadas por substâncias tóxicas à saúde humana e ao meio ambiente. Neste contexto, o gerenciamento de sítios contaminados tem sido objeto de estudo e desenvolvimento de legislações por parte dos órgãos ambientais, sendo a etapa de remediação de uma área contaminada um momento decisivo para recuperação da qualidade ambiental. Neste trabalho são apresentados os resultados da remediação de uma área onde foi constatada fase livre de gasolina e uma extensa pluma de fase dissolvida de compostos orgânicos aromáticos. Os dados de monitoramento da água subterrânea permitiram elaborar uma forma de estimar o tempo para o encerramento da remediação. Neste caso, em função da tendência dos dados, partiu-se de um modelo exponencial usando o método dos mínimos quadrados e um algoritmo de minimização sendo obtidos os valores para os parâmetros de ajuste. Com o modelo exponencial ajustado aos dados fez-se a projeção das concentrações até que fosse atingida a meta de remediação. Os resultados permitiram estimar o tempo necessário para o término de remediação e o início do monitoramento para encerramento do caso.

PALAVRAS-CHAVE: Áreas Contaminadas, Encerramento da Remediação, Benzeno, Água Subterrânea.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o desenvolvimento do setor industrial e de serviços, ocorrido principalmente em uma época anterior a aplicação da gestão ambiental, quando não eram adotadas medidas preventivas, implicou no aumento do número de áreas impactadas por diversos contaminantes. Ênfase é dada ao estado de São Paulo, pela industrialização ocorrida nas décadas de 1950 e 1960, culminando hoje em grande especulação imobiliária, por áreas que eram unicamente industriais e passaram a ser residenciais.

Neste contexto, o desconhecimento ou descaso em relação aos impactos ambientais oriundos dos processos produtivos, incluindo a incorreta gestão da matéria prima e falta de gestão dos resíduos gerados, contribuiu significativamente para geração de áreas contendo compostos e substâncias tóxicas à saúde humana e ao ambiente (GUERRA; ARAUJO; ALMEIDA, 2010). Tal fato se aplica também as atividades agrárias, ao setor de resíduos e de serviços, tendo destaque neste setor os postos e sistemas retalhistas de combustíveis.

Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, publicado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), uma área contaminada (AC) é definida como uma área onde foi comprovada a existência de poluição, oriunda de substâncias ou resíduos que nela tenham sido dispostos, gerando impactos negativos sobre o meio. Em 2007, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E, a qual revia o conceito de área contaminada, dando ênfase ao efetivo risco à saúde humana oriundo da contaminação presente na área. Assim, na D.D. nº 103, o termo é definido como área com presença de compostos ou substâncias em condições que causem, ou possam causar, danos à saúde humana (CETESB, 2007).

A questão da contaminação do solo e da água subterrânea tem sido objeto de grande discussão, tanto em âmbito federal, no Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), com publicação da Resolução CONAMA nº 420/2009, que trata do gerenciamento ambiental de áreas contaminadas, quanto em âmbito estadual, em razão da Lei Estadual nº 13.577/2009, que dispõe sobre os procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.

Desta forma, observa-se que no Brasil a questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas e o gerenciamento de sítios contaminados, tem sido objeto de estudo e desenvolvimento de legislações por parte dos órgãos ambientais, embora a cerca de poucas décadas.

Com efeito, durante o processo de gerenciamento do risco de um sítio que esteja contaminado, a remediação surge como alternativa para remoção da massa de contaminante, isto é, a minimização da concentração do contaminante no meio afetado (SHARMA e REDDY, 2004). A remediação consiste na aplicação de técnicas isoladas ou em conjunto, que possibilitem a remoção da massa de contaminante até que sejam obtidos níveis de risco que sejam aceitáveis ao uso e ocupação da área (KAHN; HUSAIN; HEJAZI, 2004). Estes níveis ou limites são definidos através de estudos de avaliação de risco à saúde humana, considerando os cenários de exposição para os receptores humanos, quer sejam estes cenários reais ou potenciais.

Durante a etapa de remediação, a área contaminada deve ser monitorada no tocante ao compartimento ambiental impactado, com o objetivo de verificar a eficiência e eficácia do método de remediação aplicado (RAST, 1997). Em casos de o compartimento remediado ser a água subterrânea, sendo esta o escopo deste trabalho, o monitoramento deve ser realizado através da coleta e análise da água, para as substâncias químicas de interesse (SQIs).

Uma vez iniciada a remediação, emerge a necessidade de estimar o tempo necessário para que as metas de remediação sejam atendidas e, com isso, conduzir o sítio contaminado ao estágio de monitoramento para encerramento. Assim que o monitoramento da remediação indique que as concentrações das SQIs permanecem abaixo das metas de remediação, deve ser iniciado o encerramento da remediação (CETESB, 2007).

Considerando que o prazo máximo definido pela CETESB -para o gerenciamento de uma área contaminada é de 5 anos, após a confirmação da existência de contaminação através da etapa de investigação confirmatória, a estimativa do tempo de remediação é de extrema importância para as correções e adequações necessárias no projeto e método de remediação selecionado. Há de se destacar que os custos envolvidos no processo de remediação são elevados, e a estimativa do tempo de remediação permite aos envolvidos no gerenciamento do sítio planejarem ações conjuntas para a redução do tempo de remediação e custos envolvidos.

Este trabalho discute e aplica uma forma para se estimar o tempo necessário para que as metas de remediação sejam atendidas, através de ajuste de linha de tendência aos dados de concentração de um ponto de conformidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho são abordados os resultados da remediação de um Posto de Revenda de Combustíveis, localizado na cidade de Ribeirão Pires, onde foi constatada a presença de fase livre de gasolina em 02 poços de monitoramento de água subterrânea. A pluma de fase livre contribuiu para a formação de uma extensa pluma de fase dissolvida dos compostos orgânicos aromáticos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), sendo a pluma de fase dissolvida de Benzeno a mais extensa.

Conforme o modelo de gerenciamento de áreas contaminadas para o estado de São Paulo, para definição das metas de remediação da área de estudo, foi realizada uma avaliação de riscos à saúde humana. Tal avaliação considerou os modelos de risco e fluxo de transporte, os princípios de toxicologia humana, o comportamento dos contaminantes nos meios afetados e suas características físico-químicas. Foi calculada uma meta de remediação para o cenário hipotético mais restritivo (cenário ingestão de água subterrânea), sendo este valor aprovado pela CETESB à época dos estudos. Os resultados obtidos indicaram uma meta de remediação de 310,00µg/L para o composto Benzeno, no poço de monitoramento de água subterrânea PM-22. Destaca-se que a utilização de tal procedimento se deve ao fato dos estudos ambientais ocorridos na área serem anteriores à

publicação da Decisão de Diretoria 263/2009/P da CETESB, a qual define as concentrações máximas aceitáveis (metas de remediação), exclusivamente para as áreas contaminadas de postos e sistemas retalhistas de combustíveis.

Dado o cenário de contaminação da área, em agosto de 2008 foi instalado um sistema de remediação por Extração Multifásica (*Multi-Phase Extraction* - MPE), como ação emergencial. O sistema foi interligado aos poços de monitoramento: 03,15, 17, 18, 19 e 24.

Durante o processo de remediação do referido Posto de Revenda de Combustíveis, foi realizado o monitoramento da eficiência e eficácia da remediação, contando com a amostragem e análise da água subterrânea para as substâncias químicas de interesse (SQIs), dentre estas o grupo BTEX. Este tipo de monitoramento também permite verificar quando as metas de remediação estabelecidas para o caso foram atingidas, e assim quando o sistema de remediação poderá ser desativado e iniciado o monitoramento para encerramento. No entanto, o simples monitoramento das concentrações das SQIs em água subterrânea, não permite estimar qual será a duração do tempo de remediação.

Pelo exposto, foram ajustados os dados de monitoramento do ponto de conformidade (PM-22), possibilitando assim estabelecer uma previsão do tempo de remediação para o sítio em questão. Segundo Chapra (1997) e Mihelcic (1999), diversas reações ou eventos na área ambiental podem ser descritos por reações de ordem zero, um ou dois. Todavia são muito frequentes as reações de primeira ordem, sendo caracterizada por uma função exponencial.

Para o modelo de primeira ordem ($n = 1$), a equação a ser integrada é a seguinte:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (1)$$

Onde k possui unidade em $1/T$.

Se $c = c_0$ em $t = 0$, a equação pode ser integrada pela separação das variáveis fornecendo:

$$\ln c - \ln c_0 = -k \cdot t \quad (2)$$

Empregando a exponencial em ambos os lados se obtêm:

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3)$$

A análise da Eq. 1.3, sugere que este modelo especifica uma taxa de redução exponencial; isto é, a concentração decai em função do tempo, aproximando-se assintoticamente do valor zero.

O Método dos Mínimos Quadrados é amplamente utilizado para a solução deste tipo de equação. Nesta abordagem, são sugeridos valores iniciais para os parâmetros (c_0 e k) e a Eq. 1.3 é resolvida para $c(t)$. Então, a solução é resolvida numericamente. A solução consiste de uma tabela de concentrações medidas com correspondentes concentrações calculadas. Deve ser calculada a soma dos quadrados dos resíduos entre as concentrações medidas e previstas. Os valores supostos para c_0 e k são ajustados até ser atingido um mínimo ou uma condição de mínimos quadrados. Isto pode ser feito por tentativa e erro. Entretanto, (*softwares* de uso comum) ferramentas de programas para computadores modernos, tais como planilhas eletrônicas, possuem algoritmos não lineares de aperfeiçoamento que fornecem uma maneira automática para realizar a mesma função, como a ferramenta Solver do Excel. Os valores finais dos parâmetros c_0 e k representam o melhor ajuste correspondente aos dados.

RESULTADOS

Os registros históricos, da área objeto de estudo, revelaram a presença de produto em fase livre, com características de gasolina, nos poços de monitoramento PM-15 e PM-17, e plumas de BTEX abrangentes. Na região do Posto de Combustíveis ocorre um aquífero livre raso, com uma profundidade média de 1,66 m, obtida através das medições do nível d'água estático realizadas entre agosto de 2008 e setembro de 2010. À

exceção dos poços interligados ao sistema de remediação PM-17, PM-19 e PM-24, à época das medições do nível d'água, os demais poços de monitoramento apresentaram comportamento homogêneo, com rebaixamento do aquífero na estação seca e posterior recuperação no período chuvoso. Já os poços ligados ao sistema apresentaram comportamento divergente devido à extração realizada pelo sistema. Contudo, após a interrupção no processo de extração destes poços, foi constatada a normalização do nível d'água estático do aquífero.

O escoamento da água subterrânea na área de estudo segue orientado entre as direções sudoeste (SO) para nordeste (NE) e sul (S) para norte (N), conforme exibido no mapa potenciométrico (Figura 1), referente ao monitoramento de setembro de 2010.

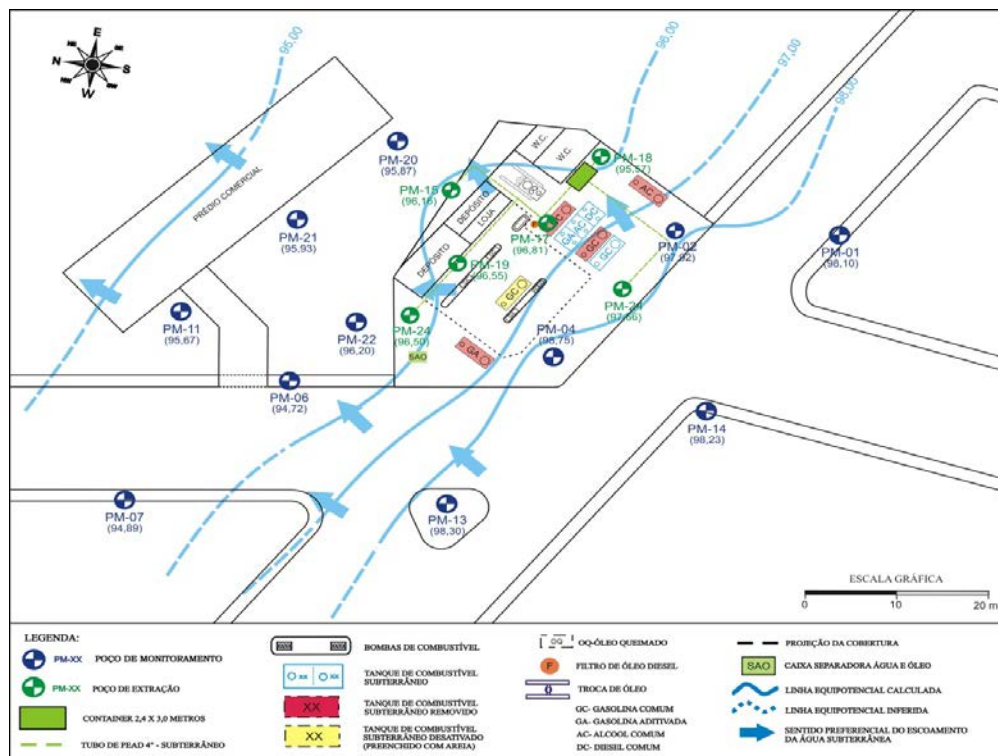


Figura 1 – Mapa potenciométrico referente ao monitoramento de setembro de 2010.

As porcentagens de redução das concentrações das SQIs Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos, presentes na água subterrânea, são exibidas nas Figuras 2-a a 5-b. Os dados apresentados referem-se à primeira amostragem realizada após a instalação do sistema de remediação MPE, em janeiro de 2009, e da amostragem realizada após 19 meses de operação do sistema, em agosto de 2010.

Os resultados apresentados apontam reduções significativas das concentrações de Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos, no decorrer da operação sistema de remediação. Os compostos que não foram detectados nos dois monitoramentos, não são ilustrados nas figuras. A concentração de Tolueno no PM-24 aumentou no segundo monitoramento e, assim, também não é ilustrada nas figuras.

No intervalo de tempo avaliado (19 meses), foram observadas reduções nas concentrações de Benzeno de até 100% (PM-17 e 18), ou seja, abaixo do limite de detecção do método analítico (1 µg/L). Entretanto, não houve a completa remoção deste composto nos demais poços de monitoramento avaliados. Para os compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, o mesmo comportamento foi observado, com redução das concentrações destes compostos variando de 11 até 100%.

Assim, apesar da evidente redução das concentrações dos compostos BTEX, em especial o Benzeno, tais informações não permitem prever até quando a remediação deve ser mantida para que as metas de remediação sejam atendidas.

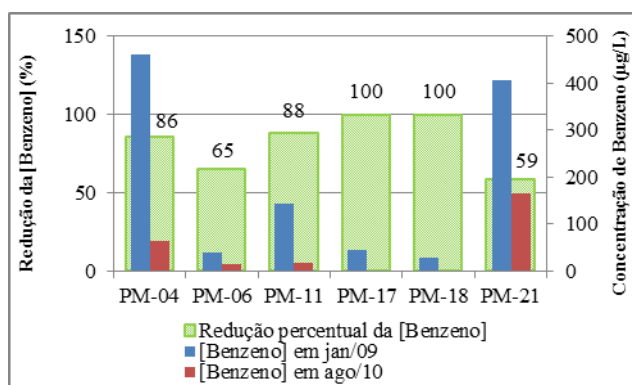


Figura 2-a. Variação das concentrações de Benzeno (jan-2009 e ago-2010).

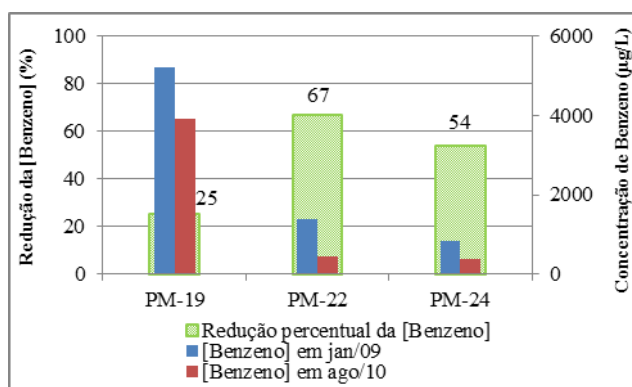


Figura 2-b. Variação das concentrações de Benzeno (jan-2009 e ago-2010).

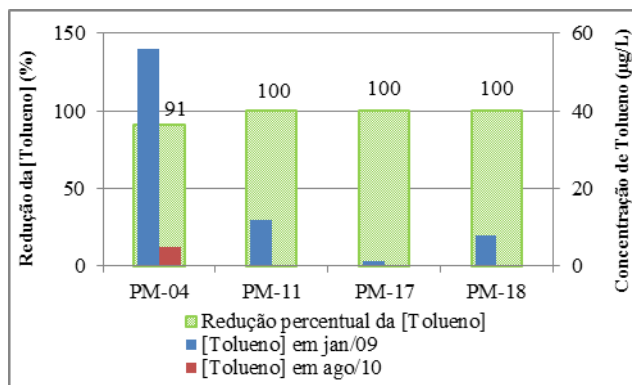


Figura 3-a. Variação das concentrações de Tolueno (jan-2009 e ago-2010).

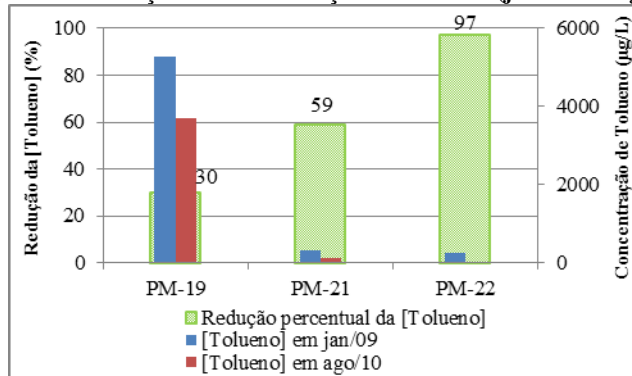


Figura 3-b. Variação das concentrações de Tolueno (jan-2009 e ago-2010).

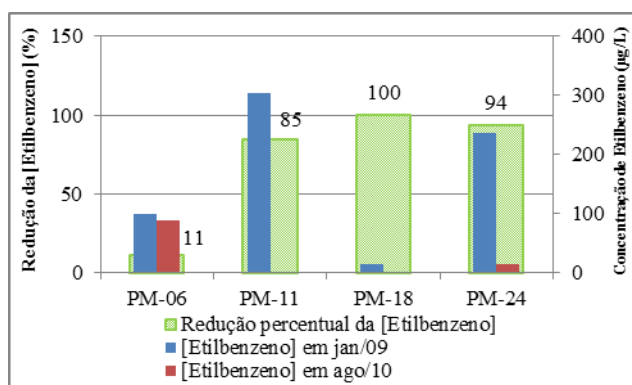


Figura 4-a. Variação das concentrações de Etilbenzeno (jan-2009 e ago-2010).

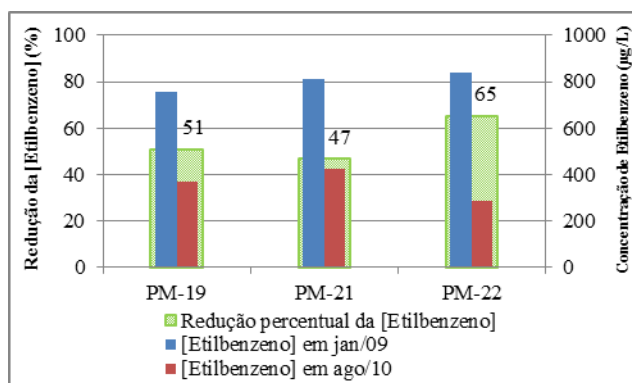


Figura 4-b. Variação das concentrações de Etilbenzeno (jan-2009 e ago-2010).

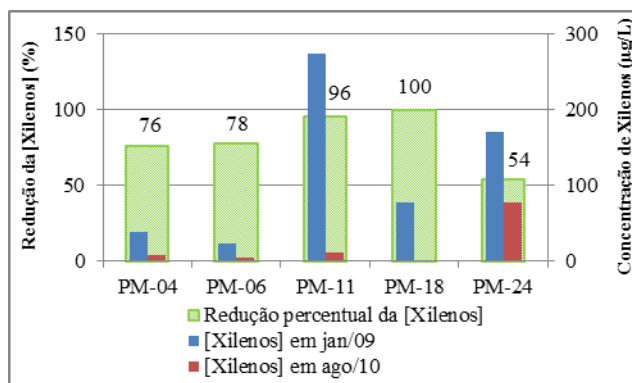


Figura 5-a. Variação das concentrações de Xilenos (jan-2009 e ago-2010).

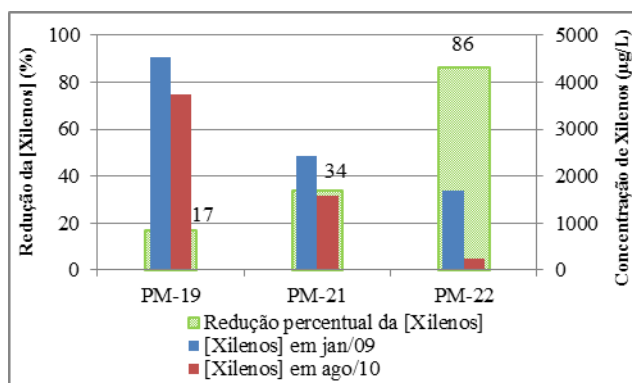


Figura 5-b. Variação das concentrações de Xilenos (jan-2009 e ago-2010).

DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES

De modo a se fazer uma estimativa do tempo necessário para a completa remediação da área, foi realizada uma previsão do tempo necessário, para que as concentrações de Benzeno existentes na área atinjam a meta de remediação preteritamente definida (310 µg/L). Para tanto, foram utilizados os resultados analíticos obtidos para o PM-22. Os dados obtidos neste ponto sugeriram um decaimento exponencial das concentrações de Benzeno na área. Desta maneira, aplicou-se um ajuste exponencial aos dados, conforme Figura 6.

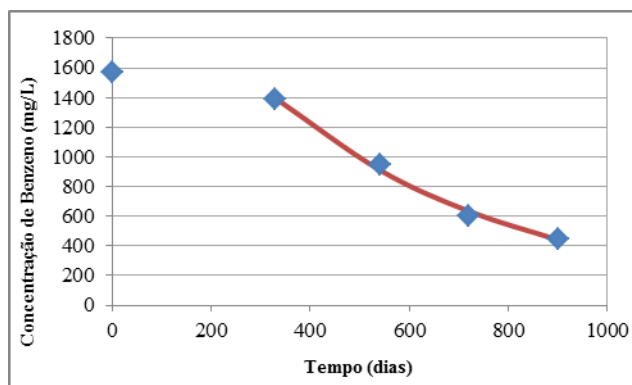


Figura 6 – Curva ajustada da redução das concentrações de Benzeno no PM-22.

Nota: (◆) Concentrações de Benzeno quantificadas em água subterrânea; (—) Redução das concentrações de Benzeno – modelo exponencial.

Pela análise do gráfico da Figura 6, observa-se uma tendência de redução das concentrações, seguindo um decaimento exponencial a partir da segunda concentração medida. A primeira concentração medida foi desconsiderada porque se refere a fevereiro de 2008, isto é, antes do início da operação do sistema de remediação. Neste caso, usando o método dos mínimos quadrados e ferramenta Solver do Excel como algoritmo de minimização, foram obtidos os valores para os parâmetros do modelo exponencial. Para a concentração inicial (C_0) foi obtido um valor de 2719,2 µg/L, e para a constante de decaimento exponencial (k), o valor foi 0,002022 dia⁻¹. Desta maneira, obteve-se a curva que melhor se ajusta aos pontos.

Com os parâmetros ajustados pelo modelo exponencial, foi construído um gráfico da concentração estimada de Benzeno ao longo do tempo, de modo a se estabelecer o período necessário para obtenção da meta de remediação definida no estudo de avaliação dos riscos a saúde humana. Este gráfico pode ser visualizado na Figura 7.

Analisando as informações obtidas, verifica-se que as concentrações de Benzeno serão menores que a meta de remediação após transcorridos 1074 dias. Considerando que o ponto inicial para a curva foi a amostragem de janeiro de 2009, estimou-se que em dezembro de 2011 seria iniciada a etapa de monitoramento para encerramento, caso não houvesse mais nenhuma intervenção na área que pudesse acelerar o processo de degradação, remoção e tratamento dos compostos BTEX presentes em água subterrânea.

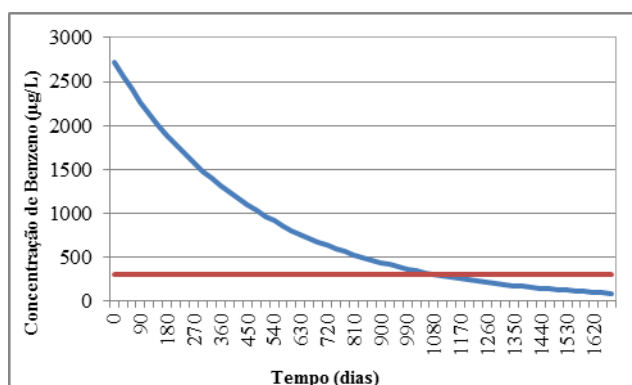


Figura 7 – Estimativa da redução da concentração Benzeno em água subterrânea (PM-22) ao longo do tempo.
Nota: (—) Modelo exponencial para previsão das concentrações futuras de Benzeno no PM-22; (—) Meta de remediação – 310 µg/L.

Zahiralesslamzadeh, Bensch e Cutler (1998) encontraram resultados de redução da concentração de compostos orgânicos voláteis com a aplicação da técnica DPE (Extração Bifásica, para caso onde não ocorre fase livre), sendo o principal contaminante TCE, seguindo uma exponencial de queda, similar ao comportamento da cinética de primeira ordem. Neste caso os resultados poderiam ser facilmente lançados em gráfico para ser determinado o tempo necessário para atingir a meta de remediação (ou de redução de concentração/massa) com descrito no presente artigo.

Fernandes (2002), num trabalho pioneiro no Brasil sobre atenuação natural monitorada, encontrou melhores resultados para a redução das concentrações de BTEX considerando uma cinética de primeira ordem.

Segundo Malamud *et. al.* (2005), para atenuação natural de BTEX, num derramamento controlado de gasolina, a cinética de decréscimo de massa dos contaminantes foi a cinética de primeira ordem.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que a técnica de remediação por Extração Multifásica é eficiente na redução da contaminação e suficiente para atingir níveis aceitáveis de risco a saúde humana. A comparação das concentrações, entre os monitoramentos de janeiro de 2009 e agosto de 2010, mostrou significativa redução nas concentrações de BTEX na água subterrânea da área de estudo.

No entanto, a estimativa do tempo de remedição de uma área contaminada é de extrema relevância, uma vez que permite aperfeiçoar as técnicas de remediação utilizadas, empregando outras técnicas em conjunto, caso necessário, garantindo assim a remediação adequada do sítio e a viabilidade econômica de tal remedição.

A aplicação de um método baseado em um modelo exponencial mostrou-se ser uma boa alternativa para a estimativa do prazo de encerramento de processo de remediação. O método sugerido pode ser aplicado em áreas com contaminação da água subterrânea por compostos orgânicos do grupo BTEX, uma vez que os dados dos monitoramentos ambientais indiquem tendência de redução e aderência a uma função conhecida.

Neste caso, o processo de remediação teve início em agosto de 2008 e como a estimativa para encerramento foi dezembro de 2011, totalizando 3 anos e 4 meses. Quando considerado 2 anos de monitoramento para encerramento, o processo como um todo tem duração de 5 anos e 4 meses, muito próximo aos 5 anos, sendo este o prazo máximo permitido pela CETESB. De posse desta informação, seria possível intervir no processo de remediação, de forma a acelerá-lo, cumprindo assim o prazo estabelecido pelo órgão ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº103/2007/C/E - Procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: CETESB, 40p., 2007.
2. _____ - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 263/2009/P - Roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis. São Paulo: CETESB, 24p., 2001.
3. _____ - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB/GTZ). 2 ed. São Paulo: CETESB, 389p., 2001.
4. CHAPRA, S. C. Surface Water-Quality Modeling. Texas, EUA: McGraw-Hill, 844 p., 1997.
5. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental em áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, de 28 de dezembro de 2009. Brasília: DOU, 16p., 2009.
6. FERNANDES, M. Atenuação da Contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina. 2002. 212f. Tese (Doutorado em Química).UFSC, Florianópolis, 2002.
7. GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. São Paulo: DOESP, Volume 119, Número 127, 2009.
8. GUERRA, A. J. T.; ARAUJO, G. H. S.; A, J.R. Gestão Ambiental de Áreas Degradadas. 5 ed. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 320p., 2010.
9. KHAN, F.I.; HUSSEIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. Journal of Environmental Management. London, v. 71, p. 95-122, 2004.
10. MALAMUD, E. S. T.; AMORIM JR., C. J.; OLIVEIRA, J. C. S.; CORSEUIL, H. X.. 2005, Avaliação da atenuação natural dos contaminantes BTEX e etanol em um derramamento controlado de gasolina através do balanço de massa. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, Campo Grande, Anais... Rio de Janeiro: ABES.
11. MIHELIC, J. R. Fundamentals of Environmental Engineering. New York, EUA: John Wiley & Sons Inc., 352p., 1999.
12. RAST, R. R. Environmental Remediation Estimating Methods. 2 ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 742p., 2002.
13. SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies. New York, John Wiley & Sons Inc., 968p., 2004.
14. ZAHIRALESLAMZADEH, Z.M., J.C. BENSCH, AND W.G. CUTLER, 1998, Enhanced Soil Vapor Extraction for Source Area Remediation Using Dual Phase Extraction with Pneumatic Fracturing, Presented at the 14th Annual Conference on Contaminated Soils, University of Massachusetts, Amherst, MA, October 22, 1998.