



Barreira reativa permeável aplicada para a prevenção da contaminação dos solos e águas.

Diego Ricieri Manenti¹, Fernando Henrique Borba¹, Aparecido Nivaldo Módenes¹, Soraya Moreno Palácio¹, Edneia dos S. O. Lourenço²

¹ Programa de pós-graduação em Engenharia Química. NBQ - Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – CECE – UNIOESTE/Toledo-PR
(diegomanenti@hotmail.com)

² Faculdade União das Américas- UNIAMÉRICA (edneia@uniamerica.br)

Resumo

O desenvolvimento econômico está associado a disponibilidade energética, e conseqüentemente, ocasiona na necessidade das atividades de estocagem de combustíveis. Estas atividades envolvem riscos de acidentes e vazamentos, por conseqüência danos nos solos e águas subterrâneas. Desta forma, este trabalho tem como objetivo realizar um estudo que disponibilize uma técnica de aplicação da Barreira Reativa Permeável (BRP) para a prevenção e redução de contaminações causadas por vazamentos em tanques de combustíveis. O experimento foi conduzido em escala laboratorial utilizando solo, areia, carvão ativado e pedrisco, para a redução por adsorção das concentrações de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), que são os principais contaminantes da gasolina. As concentrações do percolado, em diferentes tempos de retenção, foram obtidas e submetidas a análises de cromatografia gasosa. Os resultados apresentaram elevada eficiência de redução dos BTEX nas primeiras 48 horas, principalmente para o Etilbenzeno e Xilenos, com contribuição do solo para a retenção dos contaminantes. O trabalho demonstrou as BRP como uma técnica alternativa e eficaz na prevenção de danos causados por vazamentos de combustíveis, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: BTEX. Contaminação. Redução.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

1 Introdução

A contaminação dos solos e mananciais são fontes de bastante preocupação em relação à qualidade do meio ambiente. O petróleo, com sua complexa constituição e conseqüente variedade de características físicas e químicas, é reconhecido como um dos principais causadores da poluição ambiental.

A gasolina comercializada no Brasil recebe a adição de alguns compostos com o propósito de melhorar sua octanagem. Estas misturas variam significativamente, com enxofre, compostos de oxigênio, metais traço e constituintes voláteis como BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) (LOURENÇO, 2006; AHMAD et al., 2007; HORNIG et al., 2007). Estes compostos correspondem aos indicadores específicos utilizados para se caracterizar a contaminação de áreas por gasolina (MINDRINSZ, 2006), pois são altamente solúveis em água e, portanto, são os poluentes que primeiro atingirão as águas subterrâneas. Os compostos BTEX são os hidrocarbonetos mais abundantes da gasolina, podendo representar uma parcela de 18% a 25% em massa, sendo 11% de Benzeno, 26% de Tolueno, 11% de Etilbenzeno e 52% de Xilenos (ANP, 2006).



As atividades relacionadas com a produção, transporte e estocagem de petróleo são de grande importância para acessibilidade energética e desenvolvimento econômico, e envolvem riscos de acidentes como os derramamentos. No caso da estocagem em postos de combustíveis, a exposição é significativa, devido ao soterramento dos tanques de armazenagem, estes com diversas ocorrências passadas apresentam bastante sensibilidade ao meio ambiente e por consequência vazamentos (MEIRA, 2007; TRIGUEIROS, 2008). Só no estado de São Paulo possui 8.846 postos, maior que em qualquer outra região, que segundo dados da CETESB (2007), dos acidentes ambientais que ocorreram em postos de revenda no Estado, 19,7% foram nas cidades do interior, 72% nos municípios da Região Metropolitana e 8,3% na região litorânea, sendo que os tanques de armazenamento subterrâneo foram responsáveis por 32% desses acidentes. Além disso, a gasolina foi o produto com maior vazamento representando uma parcela de 71,6% dos compostos.

Em eventos como estes, os compostos orgânicos de baixa solubilidade vão se dissolvendo gradualmente dependendo significativamente de sua densidade relativa à água (i.e., $1,0 \text{ kg. L}^{-1}$) formando plumas de águas poluídas na direção do fluxo da água, contaminando todo o volume do aquífero. Líquidos menos densos que a água forma uma camada sobre a parte superior do lençol freático, incluindo-se a fração BTEX da gasolina, tornando-se um grande aliado e agressor a esse processo de contaminação dos solos e dos mananciais (CRAIG et al., 2006; LI et al., 2006; HORNIG et al., 2007).

Por consequência dos vazamentos, aumentam também os estudos das diversas técnicas de controle da contaminação das águas superficiais e subterrâneas, com uma das mais promissoras alternativas que é o tratamento *in situ* dos contaminantes através de barreiras reativas permeáveis. Barreiras Reativas Permeáveis (BRP's) consiste em uma técnica de remediação da pluma de contaminação do lençol freático subterrâneo, onde é lançado um material reativo no subsolo, direcionando o fluxo da pluma através da mesma, promovendo ações que atenuam a carga do contaminante para uma forma ambientalmente aceitável (COSTA, 2006; CRAIG et al., 2006; MAYER et al., 2006; AHMAD et al., 2007). A opção das BRP's está sendo muito empregada em vários trabalhos de remediação, e sempre capaz de remediar contaminantes atingindo níveis exigidos pela legislação ambiental (CRAIG et al., 2006; LI et al., 2006; NOBRE, 2007).

Este trabalho procura realizar um estudo que utilizando a BRP (técnica aplicada quase que exclusivamente para remediação) para a prevenção de contaminações por vazamentos em tanques de combustíveis. Para tanto desenvolveu-se um sistema de soterramento para tanques de armazenamento de combustíveis aplicando a BRP como forma de prevenção e redução da contaminação de solo e águas subterrâneas. Foi verificada a eficiência de redução das concentrações dos contaminantes BTEX's pela barreira somente com o processo de adsorção, utilizando carvão ativado como adsorvente.

2 Materiais e métodos

O estudo foi desenvolvido por um sistema de armazenamento em escala piloto. Para tanto, foi disposto em uma caixa de vidro os materiais: pedrisco, areia, carvão ativado e o solo respectivamente. As medidas da caixa de vidro e a espessura da camada dos materiais são apresentadas na Figura 1.

Para determinar o comportamento dos contaminantes quando em contato com a BRP, e a quantidade de combustível a ser aplicado no sistema, foi realizado a caracterização de todos os materiais utilizados. As análises seguiram normas específicas como: granulometria de acordo com a NBR – 7181 (ABNT, 1984); umidade gravimétrica e densidade de partículas (EMBRAPA, 1997), e a porosidade que foi atribuída pela relação entre os valores da densidade de partículas e o volume da amostra de cada material.



Para evitar a dispersão das camadas dos materiais, foi utilizada uma manta geotêxtil entre as mesmas. Acima da BRP foi assentado um tanque com capacidade para 6 L de gasolina. A gasolina utilizada no experimento foi caracterizada como do tipo A segundo especificações da ANP (2006).

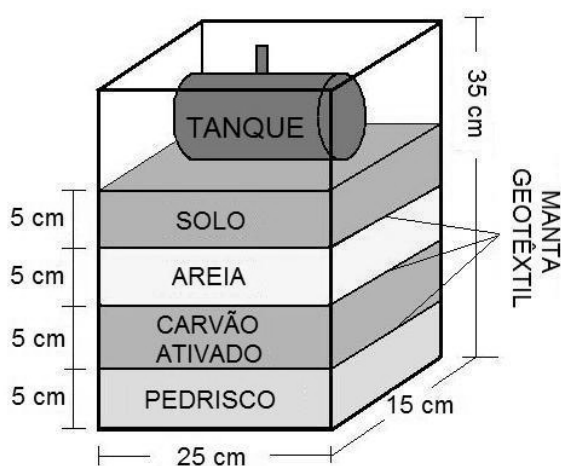


Figura 1 – Desenho esquemático do sistema de BRP utilizado

Após a confecção do módulo experimental, como apresentado na Figura 1, foi simulando um vazamento com uma vazão de aproximadamente 600 mL/h.

Retirou-se amostras (cerca de 30 mL) do percolado para análise nos tempos de 0, 12, 24, 48, 72 e 96 horas. As análises foram realizadas em um Cromatógrafo gasoso - Perkin Elmer com um limite de detecção > 5 ppm.

3 Resultados e discussão

Para determinar o comportamento dos contaminantes quando em contato com a BRP, foram realizadas análises laboratoriais para a caracterização dos materiais utilizados no experimento. Os resultados obtidos referentes à caracterização dos materiais utilizados na confecção da BRP são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da caracterização dos materiais utilizados na construção da BRP

Parâmetros	Solo	Areia	Pedrisco	Carvão ativado
Densidade de partículas (g/cm ³)	2,78	2,63	4,25	1,77
Porosidade (%)	46,23	39,09	60,64	80,49
Umidade gravimétrica (%)	21,78	9,39	2,34	5,59

Utilizando os dados apresentados na Tabela 1, pode-se obter o volume de poros para cada camada de material utilizado, e conseqüentemente a quantidade mínima de combustível necessária para a percolação total da BRP, garantindo a efetividade do experimento. A quantidade mínima necessária de combustível foi de 4,265 L, conforme apresentado na Tabela 2.



Tabela 2 - Volume de poros dos materiais

Material	Volume de poros (cm ³)
Areia	732,9
Pedrisco	1137,0
Solo	886,8
Carvão ativado	1509,2

A cromatografia gasosa realizada forneceu os laudos referentes às concentrações de BTEX nos diferentes tempos de retenção avaliados, tais valores são expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da cromatografia gasosa no percolado

Componente	0 h.	12 h.	24 h.	48 h.	72 h.	96 h.
Benzeno (mg.L)	24200	9100,2	8545,5	7485,3	11518	10589
Tolueno (mg.L)	57200	11613	9896,4	9695,6	14299	11644
Etilbenzeno (mg.L)	24200	2341,5	1887,5	1827	2577	2487,5
Xilenos (mg.L)	114400	7581,8	5911,8	5772,3	7478,7	7148,1

Analisando os dados da Tabela 3, pode-se quantificar a eficiência de adsorção dos BTEX's pela BRP em relação ao tempo de percolação. Os resultados obtidos demonstram que a máxima eficiência da barreira é alcançada no tempo de 48 horas. A redução da concentração dos BTEX foi significativa, principalmente no Etilbenzeno e Xilenos, que apresentaram uma maior redução pela adsorção.

As Figuras 2 e 3 apresentam o percentual de redução da concentração do Etilbenzeno e dos Xilenos por adsorção, respectivamente, pela ação da BRP em relação ao tempo de retenção do percolado. Houve uma redução de 92,5% e 95% para o Etilbenzeno e Xilenos, respectivamente, com 48 horas de percolação.

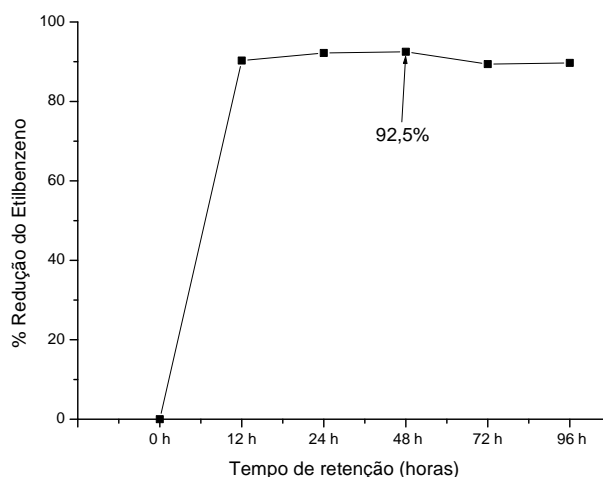


Figura 2 – Redução percentual da concentração de Etilbenzeno pela BRP

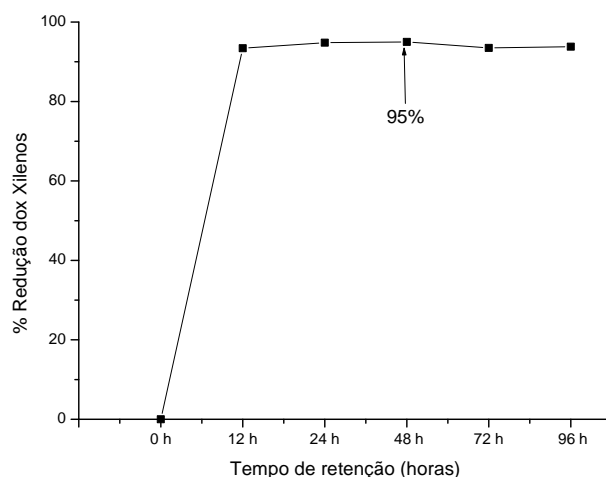


Figura 3 – Redução percentual da concentração dos Xilenos pela BRP

Após o tempo de 48 horas, a BRP manteve o percentual de redução constante até o tempo de retenção de 96 horas.

O Benzeno e o Tolueno apresentaram menor percentual da capacidade de redução por adsorção na concentração pela ação da BRP entre os compostos BTEX, conforme apresentado nas Figuras 4 e 5 respectivamente. Com 48 horas de percolação, houve uma redução percentual de 69% para o Benzeno e 83% para o Tolueno. Após este período, houve uma diminuição da eficiência da BRP com relação ao Benzeno e o Tolueno.

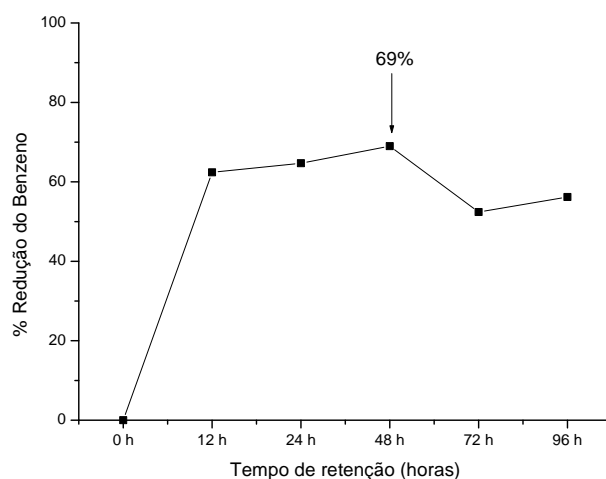


Figura 4 – Redução percentual da concentração do Benzeno pela BRP

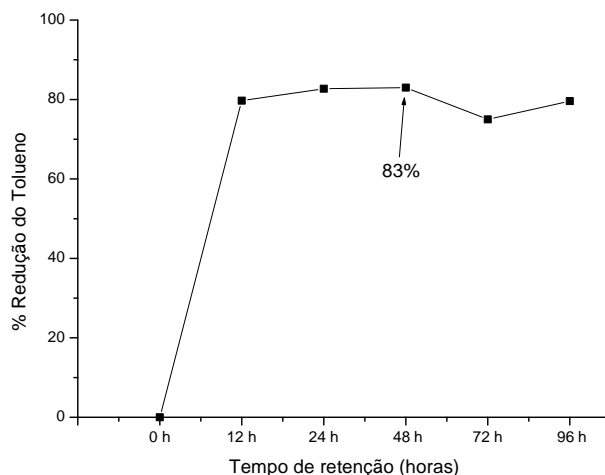


Figura 5 – Redução percentual da concentração do Tolueno pela BRP

Com relação ao meio adsorvente, verificou-se resultados similares aos apresentados por Mayer et al. (2006), Ahmad et al. (2007). O carvão ativado mostrou-se um bom adsorvente. Os fatores que contribuem para esta alta capacidade de adsorção é a semelhança na polaridade das moléculas e a interação de van Der Waals, entre as moléculas dos BTEX e o carvão ativado (LOURENÇO, 2006). Outra interação importante ocorrida, também apresentada por Li et al. (2006), foi a retenção do BTEX pelo solo, sendo necessário um tratamento do mesmo após a remediação.

4 Conclusões

Pelos resultados obtidos podemos afirmar que a barreira reativa permeável utilizando carvão ativado como adsorvente, consolida-se como alternativa promissora não mais exclusivamente para remediação de solos e águas contaminados por BTEX, mas também para benefícios referentes à prevenção, colaborando com o desenvolvimento sustentável.

A BRP utilizada é mais eficiente na retenção do Etilbenzeno e dos Xilenos, do que de Benzeno e Tolueno.

A pesquisa mostrou que o meio reativo utilizado é viável em relação à disponibilidade no mercado, por sua eficiência, capacidade de regeneração, e o baixo custo, com o carvão ativado produzido em larga escala.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Glossário do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural** – 2004. Disponível em: www.anp.gov.br/doc/anuario2004/Glossario_do_Anuario_2004.pdf. Acesso em: 16 de março de 2006.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2006. Acesso em: novembro de 2007.

AHMAD, F; et al. **Remediation of RDX- and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers**. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90. 2007. 1-20 p.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7181: Solo – Análise granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Águas subterrâneas**, 2007. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/postos/cadastro.asp>. Acesso em: setembro de 2007.

COSTA, C. H. R. **Estudo de mistura solo-carvão ativado como barreira reativa no tratamento de lixiviados de Resíduos Sólidos Urbanos**. São Leopoldo: UNISINOS, 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia – área de concentração Gerenciamento Ambiental) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2006.

CRAIG, J. R; et al. **Analytical expressions for the hydraulic design of continuous permeable reactive barriers**. *Advances in Water Resources*, 29. 2006. 99–111 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

HORNIG, G; et al. **Assessment of sorbent materials for treatment of hydrocarbon contaminated ground water in cold regions**. *Cold Regions Science and Technology*, 53. 2008. 83–91 p.

LI, L; et al. **Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers**. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83. 2006. 89–121 p.

LOURENÇO, E. S. O. **Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX**. Cascavel: UNIOESTE, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola – área de concentração Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2006.

MAYER, K. U; et al. **Process-based reactive transport modeling of a permeable reactive barrier for the treatment of mine drainage**. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85. 2006. 195–211 p.

MEIRA, J. A. **Produção de Biosurfactante por fermentação no estado sólido e desenvolvimento de aplicações para tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos**. Curitiba: UFPR, 2007. Tese (Mestrado em Química – área de concentração Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, 2007.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: Uma contribuição à gestão ambiental**. 2006. 231p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NOBRE, M. M. M. **Soluções Geotécnicas na Remediação de Solos e Águas Subterrâneas**. V Seminário de Políticas de Gestão da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas. São Paulo-SP: Instituto de Geociências, IGDEMA/UFPA, BRASIL, 2007.

TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e fenol**. Toledo: UNIOESTE, 2008.



1º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 29 a 31 de Outubro de 2008

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - área de concentração Desenvolvimento de Processos) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.