



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

DIAGNÓSTICO, REMEDIAÇÃO IN SITU E MONITORAMENTO DE SOLO E ÁGUA EM ÁREA CONTAMINADA POR BIODIESEL

Resumo: *Este trabalho de pesquisa teve como objetivo relatar os procedimentos utilizados no tratamento para remediação, bem como o monitoramento de solo e água subterrânea durante 4 anos após a remediação in situ, em área de ocorrência de um sinistro com acidente de trânsito, envolvendo caminhão transportador com derramamento de Biodiesel B100. O derrame ocorreu em um trecho da Rodovia RS 135 sentido Passo Fundo – Erechim, RS (Brasil). Após diagnóstico e intervenção para descontaminação realizada no local, foram instalados piezômetros e monitorada a área através de diversas coletas e análises de solo e água. O referido monitoramento das técnicas utilizadas foi reportado ao Ministério Público, promotoria de Justiça especializada - Defesa Comunitária correspondente, até a completa remediação da presença do contaminante na água e no solo estudado.*

Palavras-chave: *remediação in situ, transportes de produtos perigosos*

Clóvia Marozzin Mistura – clovia@upf.br

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Curso de Química Bacharelado, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

Andréa Lamaison Soares Bonfante – andrea@ecoambiental-consultoria.com.br

Ecoambiental Consultoria Química, Diretoria Técnica, Rua Leopoldo Vila Nova, 31, Bairro Santa Maria, CEP 99070-180, Passo Fundo, RS

Pedro Alexandre Varella Escosteguy – escosteguy@upf.br

Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Agronomia, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

Luiz Paulo de Moura Fragomeni – lpfragomeni@gmail.com

Gema Ambiental Consultoria, Rua Cel. Gabriel Bastos, 48, Bairro Vergueiro, CEP 99020-100, Passo Fundo, RS

Janaína C. Ortiz – jchaves@upf.br

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Curso de Química Bacharelado, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

DIAGNOSIS, IN SITU REMEDIATION AND MONITORING OF SOIL AND WATER IN A BIODIESEL-CONTAMINATED AREA

Abstract: *The objective of this research was to report the procedures used in the remediation treatment, as well as soil and groundwater monitoring for 4 years after in situ remediation, in an area of occurrence of a traffic accident involving a truck with B100 Biodiesel Spill. The spill occurred on an excerpt from the RS 135 direction Passo Fundo – Erechim, RS (Brazil). After diagnosis and intervention for decontamination carried out locally, piezometers were installed, and the area was monitored through various collections and soil and water analyzes. The mentioned monitoring of the techniques used was reported to the Public Prosecutor's Office, specialized Justice Prosecution - corresponding Community Defense, until the complete remediation of the presence of the contaminant in the water and in the studied soil.*

Keywords: *in situ remediation, transportation of hazardous materials*

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, buscaram-se novos biocombustíveis por transesterificação de óleos vegetais, visto que o processo é relativamente simples, promovendo a obtenção do denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (SHUCHRDT, 1998; ENCINAR, 1999; DUNN, 2002).

Encontra-se registrado na *Environment Protection Agency* – EPA – USA dos Estados Unidos da América (1996) como combustível e como aditivo para combustíveis e pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo que pode variar de 5% (B5) a 20% (B20) sem haver a necessidade de nenhuma modificação no motor, complementando assim, o diesel de petróleo.

No Brasil (2005), o uso do biodiesel para veículos comerciais a diesel passou a ser autorizado pelo governo a partir de janeiro de 2005 com a Lei N°. 11.097, permitindo uma adição de 2% ao diesel (B2). Em julho de 2008, a mistura de 3% (B3) passou a ser obrigatória em todo diesel nacional, em 2013, este percentual aumentou para 5%, em março de 2017 para 8% e 10% (B8 e B10) em março deste ano, (ANP, 2018). Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) a estimativa de consumo é de 5,3 bilhões de litros em 2018.

A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2018) informa que o Brasil substituirá mais 2% do consumo de diesel mineral por biodiesel, que é mais saudável e renovável, enquanto países europeus ameaçam paralisar a frota de carros a diesel para atingir metas de redução de poluição, por não disporem de maior oferta de biocombustíveis. Ainda segundo a associação, outro benefício do biodiesel está relacionado à redução das emissões de gases de efeito estufa em 72%, se comparado ao diesel mineral, e de 20%, em comparação ao material particulado e ao monóxido de carbono.

1.1. Caracterização do Biodiesel

O conhecimento das características dos compostos que originaram uma contaminação em ambiente natural é importante para avaliar o seu comportamento no meio. O biodiesel é um combustível renovável constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos, não contém nenhum composto orgânico volátil e nenhum hidrocarboneto aromático ou hidrocarbonetos clorados. Entretanto, se for derramado

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

nas misturas com diesel de petróleo passará apresentar benzeno e outros compostos aromáticos presentes na fração de petróleo no sistema (SOLOMONS, 2002). O biodiesel também pode entrar em contato com outros compostos através da ocorrência de vazamentos simultâneos nos sistemas de distribuição e armazenamento de combustíveis, o que não é o caso neste diagnóstico, já que o derramamento foi de biodiesel B100.

O biodiesel ou ésteres alquílicos de ácidos graxos são compostos de baixa complexidade estrutural, compostos predominantemente de oito diferentes ácidos graxos (desde 16 a 18 átomos por composto) metil ou etil esterificados, incluindo oleato, palmitato, estearato, linoleato, ricinoleato, mirístico, laureato e linolenato (VIEIRA et al., 2006).

O destino desses contaminantes em sistemas ambientais, solo, águas superficiais, água subterrânea e sedimentos é fortemente influenciado pelas interações entre o contaminante e os componentes físicos, químicos e biológicos do meio. As propriedades físico-químicas que mais influenciam sobre a mobilidade dos compostos orgânicos são a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de distribuição (SCHWARZENBACH et al., 1993).

Alguns estudos mostraram também que, em ambientes aquáticos, o biodiesel puro (B100) e misturas de biodiesel com diesel são facilmente biodegradáveis, e sua biodegradabilidade é maior do que para o diesel. Os valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são também mais elevados para o biodiesel do que para o diesel (ZHANG et al., 1998). O biodiesel apresenta uma configuração vantajosa no que se diz respeito a sua biodegradabilidade, pois sua estrutura molecular é susceptível ao ataque enzimático que utilizará o biodiesel como substrato para crescimento (SILVA et al., 2005).

O biodiesel é mais facilmente degradado do que os derivados de petróleo, que possuem geralmente em sua composição compostos recalcitrantes.

Alguns estudos têm sido focados na biodegradação do biodiesel e em como este biocombustível estimularia a degradação de outros combustíveis em ambiente aquático. Zhang et al. (1998) testaram a biodegradabilidade do biodiesel no ambiente aquático pelo método da evolução de CO₂ e por cromatografia gasosa (CG). Sob condições aeróbicas e fonte nutriente (N, P), Zhang et al. (1998) mostraram que a máxima biodegradabilidade do éster metílico de canola, éster etílico de canola, éster metílico de soja e o éster etílico de soja era de 88,5 % em 28 dias e a máxima biodegradabilidade do combustível diesel após 28 dias era de aproximadamente 26,2%.

Pasqualino et al. (2006) usaram o método de evolução de CO₂ para estudar a biodegradabilidade do biodiesel puro e misturas com diesel e gasolina, e obtiveram uma biodegradabilidade de 98% para o biodiesel puro, enquanto que para as misturas com diesel e gasolina obtiveram 50 e 56%, respectivamente. Sendo que a biodegradabilidade dos sistemas aumentava com a adição de biodiesel. Já, estudos conduzidos por Mello et al. (2007) compararam a degradação microbiana de sistemas de biodiesel com diesel e somente diesel em microcosmos preparados com água do mar, e concluíram que a presença dos ésteres de ácidos graxos diminuía a biodegradação inicial dos n-alcenos do diesel de petróleo.

O biodiesel, portanto, é altamente biodegradável com um tempo de meia-vida de alguns dias ao contrário do diesel que tem um tempo de meia-vida de meses ou até anos, com isso é esperado que o biodiesel tenha impactos menos prejudiciais se caso derramado no ambiente (AINSLIE, 2006). Porém, um derramamento em grande escala de biodiesel diretamente em recursos hídricos pode causar uma desoxigenação provisória da água, mas é menos prejudicial do que um derramamento de combustível diesel. Consequentemente, os riscos da poluição às águas subterrâneas seriam reduzidos substancialmente se o biodiesel fosse introduzido (WILLIAMSON & BADR, 1998).

Este trabalho tem como objetivo relatar os procedimentos utilizados para a remediação in situ de solo, água superficial e subterrânea em um local de derramamento de Biodiesel B100. O derrame ocorreu em um acidente envolvendo um veículo tanque com capacidade de 30 ton de combustível, na margem da RS 135, km 10. A área (Figura 01) foi avaliada através de diagnóstico ambiental de presença quali quantitativa dos componentes do material que foi derramado no local, devido a um acidente de trânsito com o tombamento do veículo na margem direita da rodovia.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Figura 01. Vista geral da área do derramamento do combustível antes do início das intervenções.
Recolhimento do biodiesel remanescente no ambiente do acidente.



O sinistro ocorreu aproximadamente às 17 h na data chamada, para fins deste trabalho, de “Dia 1”. A equipe de atendimento de emergência tomou providências para realizar a contenção mecânica através de barreiras de terra executadas por retroescavadeira, no sentido longitudinal na área afetada. A canalização existente, que atravessa a rodovia no local, foi fechada para não permitir que o material, que vazou do caminhão avariado, fosse carregado para a outra margem (esquerda), pois há um recurso hídrico pertencente à bacia de captação de água potável do município de Passo Fundo, RS. O local foi tratado com a coleta de 12 toneladas de Biodiesel logo após o acidente e outra parte retirada através do uso de material adsorvente para hidrocarbonetos e mantas específicas para recolhimento do combustível remanescente (Figura 01). Foram retirados 11 m³ de material residual nos primeiros 4 dias. Este material foi enviado para aterramento em ARIPE (Aterro de Resíduos Perigosos). Com a autorização do proprietário e acompanhamento da equipe técnica da empresa proprietária do veículo transportador foi apresentado ao Ministério Público o Plano de diagnóstico, intervenção e monitoramento da área.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Diagnóstico e Monitoramento

O diagnóstico ambiental inicial, foi realizado nos primeiros 2 meses, para avaliar o potencial da presença de biodiesel e metanol no solo e na água superficial e subterrânea. Foram instalados 4 poços de monitoramento de água subterrânea (piezômetros) ao longo da área para amostragem inicial e posterior monitoramento. A partir do “Dia 5” foram realizadas coletas para diagnosticar a situação da área quanto à presença e quantidade de contaminantes e a extensão da pluma no local.

O modelamento para o comportamento das águas subterrâneas no local do derramamento de biodiesel conduz a que somente o aquífero freático apresenta vulnerabilidade à contaminação decorrente do acidente.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Figura 02. Instalação e. Figura 03. caixa de proteção do Piezômetro p4



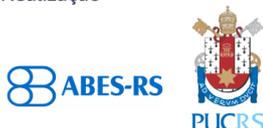
Figura 04. Imagem do Google Earth®, esquema de amostragem de água superficial e subterrânea.



Para a coleta de amostras de água na área, optou-se pela instalação de quatro piezômetros (Poços de monitoramento p1 a p4– Figuras 04 e 05), sendo que a localização dos mesmos foi definida por Geólogo (Figura 05). Amostras de água superficial e subterrânea foram coletadas. Nesta definição foram locados quatro (4) poços de monitoramento, sendo três (3) poços à direita e um (1) poço a esquerda da RS 135 sentido Passo Fundo - Erechim. Arroio Miranda Montante (AMM), Arroio Miranda Jusante (AMJ) e Sanga (S) e água subterrânea nos piezômetros p1, p2, p3 e p4.

Neste diagnóstico, coletaram-se amostras de solo superficial e até 3,00 metros de profundidade, em sessões de 0,50 m, a partir de 3,00 m de profundidade passou-se a coletar uma amostra a cada 1,00 m de profundidade até o final da escavação, constituindo-se de 4 pontos de amostragem coincidentes com os piezômetros. Para o monitoramento, a localização da grade de amostragem é apresentada na Figura 05.

Realização



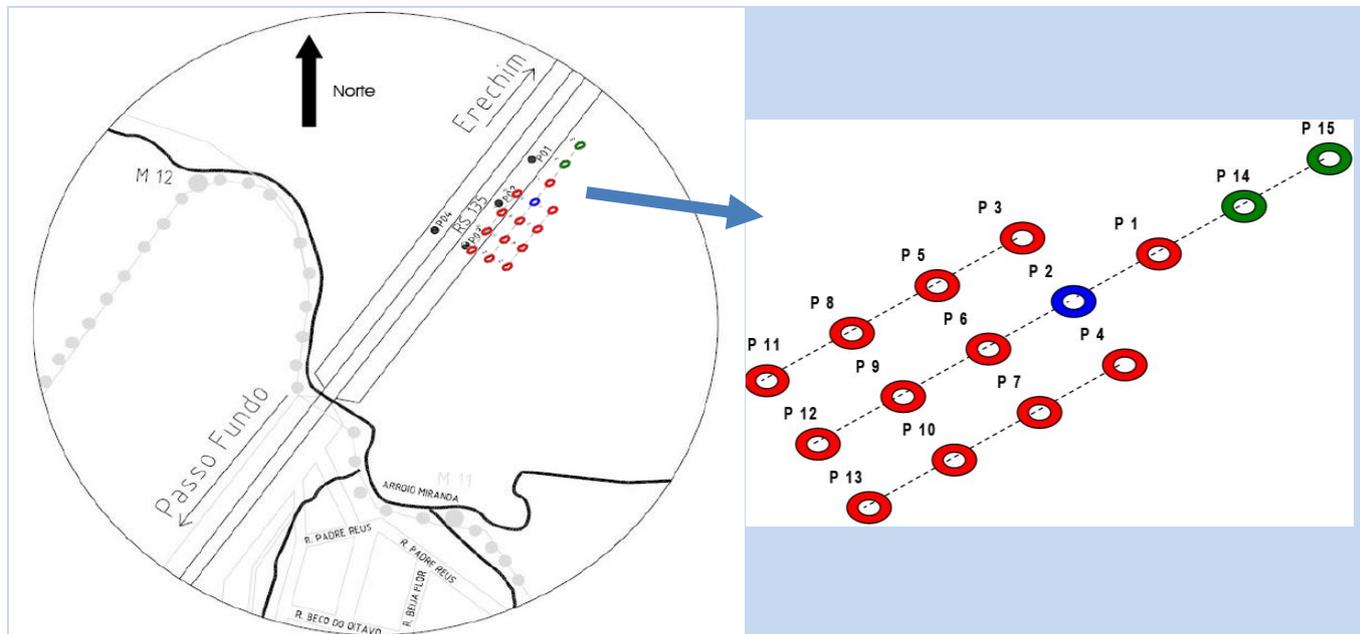
Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Figura 05. Croqui de localização de instalação dos piezômetros e amostragem de solo, ao lado da rodovia, na faixa de domínio do DAER. Detalhe da grade de amostragem utilizada no monitoramento do teor de biodiesel de solo em diversas profundidades.



Foram selecionadas amostras de cada ponto para serem enviadas para análise e réplicas foram congeladas para posterior utilização, se necessário, este plano de amostragem foi desenvolvido por Engenheiro Agrônomo. As recomendações do plano de amostragem após o diagnóstico e o primeiro monitoramento de solo foram:

- - Locar os pontos amostrais em três linhas paralelas: (1) próximo ao início do talude da rodovia, na margem da RS 135; (2) no alinhamento do Piezômetro Dois; e (3) 3 metros de distância deste ponto, no sentido deste para a cerca, que limita a propriedade agrícola, com a faixa de domínio desta rodovia;
- - Em cada ponto da malha de amostragem, coletar as camadas de solo compreendida entre 1,5 a 2,0 m (Camada 1) e 3,0 a 3,5 m (Camada 2);
- - Analisar, em todas as amostras de solo, o teor de resíduo de biodiesel;
- - Com base na extensão da pluma de contaminação, obtida com a análise físico-química das amostras, coletadas na malha de amostragem, escavar o solo contaminado e revolvê-lo com pá carregadeira;
- - Tratar o solo com a aplicação de fertilizantes e corretivos de acidez, de acordo com os resultados obtidos com a análise físico-química. Esta correção dos atributos de acidez e dos teores de nutrientes, além da aeração do solo, visa favorecer a atividade microbiana, estimulando a biodegradação do resíduo de biodiesel, se eventualmente estiver presente, após o revolvimento do solo;
- - Devolver o solo corrigido ao local de origem e reavaliar o teor de resíduo de biodiesel do solo, efetuando nova grade (*grid*) de amostragem.

2.2 Coleta de amostras de solo

Foi usado amostrador mecanizado, utilizando-se de percussão para promover a amostragem conforme recomenda a USEPA (1991) e norma ISO/TC 190/SC 2 (Figura 06).

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Figura 06. Coleta de amostras de solo com amostrador tubular e detalhe da profundidade da coleta de amostras de solo a 3,5 m.



Os pontos amostrais foram locados em esquema com distribuição direcionada, sendo definidos de tal forma a representar todos os pontos com contaminação de biodiesel determinada no último monitoramento. De acordo com a norma ISO/DIS 10381-1 (CETESB, 2000), na amostragem direcionada a locação dos pontos de amostragem é realizada de acordo com o conhecimento já existente a respeito das fontes e vias de disseminação da contaminação, evidências visuais de contaminação do solo ou aplicação de métodos de *screening* na área.

Segundo a USEPA (1991), a experiência e as considerações teóricas mostram que na maioria dos casos a aplicação de uma malha regular com distribuição sistemática dos pontos de amostragem mais práticos gera um retrato detalhado da variação das propriedades do solo existentes no local. Tem como vantagem a facilidade de implantação no campo e a possibilidade de adensamento do número de pontos em que for necessário, por meio de uma amostragem direcionada.

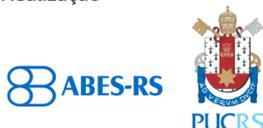
2.3 Profundidade da amostragem do solo

Em áreas suspeitas de contaminação ou contaminadas, a distribuição das substâncias contaminadoras deve ser investigada tanto no sentido horizontal (superfície do solo) quanto no vertical (perfil do solo). Optou-se pela amostragem em três camadas de profundidade: 0 a 0,5; 1,0 a 1,5 e 3,0 a 3,5 m, as quais foram estabelecidas de acordo com os resultados obtidos no monitoramento efetuado antes da remediação do solo. Desta forma, optou-se por amostrar as camadas com maior contaminação de biodiesel (1,0 a 1,5 e 3,0 a 3,5 m), além da camada superficial (0 a 0,5 m), por estar diretamente relacionada com o possível contato com animais e seres humanos e vegetação.

Figura 07. Visão geral da localização dos pontos de amostragem de solo na área após o fechamento para recomposição e Movimentação da coleta de amostras de solo para este estudo.



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Após a coleta, as subamostras foram homogeneizadas em recipiente de alumínio, até obterem-se amostras compostas de 0,5 kg de solo por camada amostrada. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro e encaminhadas ao laboratório, para as análises de biodiesel, tal qual efetuado no monitoramento anterior (Figura 07). Três amostras de solo foram encaminhadas para análise básica no Laboratório de Solos. As contra amostras foram acondicionadas em bandejas de alumínio, identificadas e congeladas. No laboratório, foi determinado o teor de resíduo de biodiesel base seca, além da umidade das amostras.

2.4 Remediação in situ

Para efeito de remediação, conforme os resultados da coleta em 4 e 12 meses, de acordo com o obtido, o recomendado, em não sendo constatado decréscimo do teor de biodiesel no solo monitorado, na segunda e subsequentes amostragens, seria necessário efetuar o mapeamento da pluma desse produto, no solo do entorno do(s) Piezômetro(s) que apresentassem teores de biodiesel.

As formas de remediação escolhidas pela equipe técnica para tratamento do solo contaminado na situação apresentada neste caso foram a atenuação natural monitorada e a remoção e redistribuição do solo *in situ* (EKOS BRASIL, 2004).

A definição da agência ambiental norte americana (USEPA, 1987; NRC, 1997 e 2000; NYER. 1998 e 2001) para atenuação natural monitorada (*Monitored Natural Attenuation - MNA*) (USEPA, 1999) é o uso dos processos de atenuação que ocorrem naturalmente no solo, dentro do contexto de remediação e monitoramento adequadamente controlado, com o objetivo de redução das concentrações dos contaminantes, toxicidade, massa e/ou volume até níveis adequados à proteção da saúde humana e ao meio ambiente, dentro de um período de tempo razoável. A atenuação natural monitorada é uma tecnologia que tem sido usada como método de remediação em áreas com vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo e pode ser utilizada em derrames de produtos químicos, em geral, que possam sofrer decomposição natural ou biorremediação, como é o caso do biodiesel B100.

Dados gerais e resultados de estudo ambientais anteriores (diagnósticos ambientais ou programas de monitoramento de longo prazo, por exemplo) podem ser usados para demonstrar que a atenuação natural de contaminantes específicos está ocorrendo em uma determinada área e os poços de monitoramento já instalados podem ser amostrados para avaliar a diminuição das concentrações dos contaminantes ao longo do tempo (EPA, 1996).

Figura 08: Vista da área do derramamento, de remediação e monitoramento na intervenção e após.



A remoção e redistribuição de solos é uma das práticas mais tradicionais e consagradas dentre aquelas empregadas na remediação de locais contaminados (BOULDING, 1994; BYRNES, 1994). A partir dos resultados obtidos no diagnóstico e monitoramento, pode-se recomendar a remediação in situ, decidiu-se pelo revolvimento do solo na área da grade de amostragem, até a

profundidade de 3,5 m. Este trabalho foi realizado após 8 meses, devido às condições climáticas serem favoráveis neste período. O revolvimento foi acompanhado por acréscimo de nutrientes (Figura 08).

O volume de fertilizantes e corretivos aplicados foi determinado com base nos resultados de análises químicas efetivadas no laboratório de solos da UPF. Para o revolvimento do solo, foi utilizada uma escavadeira de grande porte, que possibilitou atingir a profundidade de 3,5 m, a operação foi acompanhada pela equipe da Empresa de telefonia, devido a presença de cabeamento de fibras óticas no local do acidente.

Inicialmente, foi retirado o solo e depositado em um local próximo. Simultaneamente à recolocação do solo, foi incorporado no mesmo, calcário e super fosfato triplo, para correção do pH e da relação C/N/P (Carbono/Nitrogênio/Fósforo), respectivamente.

Esta operação foi efetuada com o auxílio de um equipamento de pequeno porte (*bobcat*) para o carregamento dos insumos. Estes foram dispostos manualmente no solo.

Após o solo foi revolvido como o auxílio da escavadeira, para que ocorresse a homogeneização do mesmo e incorporação dos fertilizantes (Figuras 09 e 10).

Figuras 09 e 10. Escavo do solo contaminado e tratamento com aplicação de insumos.



O procedimento descrito foi repetido mais 2 vezes para total recuperação da presença de contaminantes no solo no período de 36 e 48 meses a partir do sinistro.

As análises foram realizadas em laboratórios credenciados pelo órgão ambiental Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Röessler (FEPAM, RS), coletadas conforme preconizado pelo guia 6410 da CETESB 06.010, Procedimento ABR/88 (2006) e comparadas com a legislação vigente, a Resolução CONAMA 357, considerando a água como Classe 1 (CONAMA, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagnóstico ambiental, realizado nos dois primeiros meses, avaliou o potencial da presença de biodiesel e metanol no solo e na água superficial e subterrânea, no local onde ocorreu o acidente de trânsito com derrame de biodiesel B100. As amostras de água dos poços p1 a p4 foram coletadas no “Dia 7” e analisadas para os parâmetros DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), metanol e resíduos de biodiesel, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 01.

Observou-se que a água do aquífero freático a jusante do local do acidente com derramamento de biodiesel não apresentou indícios de contaminação pois não foi detectada a presença do contaminante alvo, o biodiesel e seus componentes.

Realização

Correalização

Informações:



Tabela 01. Resultados das análises realizadas na amostras de água subterrânea coletada no diagnóstico.

Amostra	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	Metanol (mg/L)	Biodiesel (mg/L)
Poço p1*	-	-	-	-
Poço p2*	-	-	-	-
Poço p3	2	7	N.D.	N.D.
Poço p4	2	6	N.D.	N.D.

* Nestes poços não foi acessado o lençol freático com os piezômetros. N.D. Não detectado pelo método utilizado.

Posto que na situação de ocorrência de recursos hídricos superficiais efluentes, como é o caso do local de estudo, o aquífero freático contribui para as águas correntes e, como decorrência, uma potencial contaminação do freático refletirá na qualidade das águas superficiais a jusante, foram coletadas amostras de água de uma sanga e de um arroio que ocorrem no entorno (Figura 03). Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 02.

Tabela 02. Resultados das análises realizadas nas amostras de água superficial coletada no diagnóstico.

Amostra	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	Metanol (mg/L)	Biodiesel (mg/L)
Sanga	3	9	N.D.	N.D.
Arroio Miranda montante	2	7	N.D.	N.D.
Arroio Miranda jusante	3	9	N.D.	N.D.

N.D. Não detectado pelo método utilizado.

Observa-se que as águas superficiais coletadas na sanga e no arroio Miranda não apresentam indícios de contaminação. Embora ocorra aumento nos parâmetros de DBO e DQO na água da sanga e do arroio Miranda a jusante em relação à água do arroio Miranda a montante, todas elas ainda estariam enquadradas como corpos de água Classe 1 em relação aos parâmetros analisados, de acordo com a Resolução Conama 357/2005.

Neste diagnóstico, constatou-se resíduo de biodiesel somente no perfil do solo amostrado no Piezômetro 02 (Ponto p2) (MISTURA et al., 2008). Ao analisar este relatório, o Ministério Público emitiu Termo de Audiência instruindo a necessidade de "...apresentar laudo técnico referente a nova amostragem de solo no local aonde ocorreu o derrame de biodiesel, com fornecimento do laudo, num prazo de 4 meses."

Tendo em vista o cumprimento do acordado, foi efetuado o monitoramento da área após 6 meses do sinistro. Este monitoramento foi restrito a avaliação química dos teores de biodiesel no perfil do solo do Piezômetro 02 (Ponto p2) chamado neste trabalho de P02-A. Os teores de resíduos de biodiesel, obtidos nas amostras de solo analisadas, constam na Tabela 03.

Tabela 03. Teor de biodiesel (mg/kg), em camadas de solo, coletado no Ponto P02-A, em área com derramamento deste produto em duas épocas. Resultados expressos em base seca.

Época/ Camada(m)	0-0,5	0,5-0,9	1,0-1,4	1,4-1,8	1,8-2,3	2,3-2,8	2,8-4,0	4,0-5,0	5,0-6,0
Após 6 meses	< 0,10*	-**	730	-**	987	-**	< 0,10*	< 0,10*	-**
Após 12 meses	-**	570	2.751	1.168	603	< 0,10*	401	< 0,10*	< 0,10*

*Valores abaixo do limite de detecção do método = 0,10 mg/kg; ** ensaios não realizados para esta profundidade.

Os resultados apresentam que, na camada de 1,0 a 1,4 m, a concentração do resíduo de biodiesel foi maior na amostragem efetuada em 4 meses, em relação à de 12 meses. Por outro lado, na camada de 1,8 a 2,3 m, houve maior concentração deste no último período de avaliação.

Enquanto os resultados obtidos na camada de 1,0 a 1,4 m, indicam que o resíduo de biodiesel não foi significativamente biodegradado, no período compreendido entre as duas amostragens

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

efetuadas, os resultados obtidos na camada de 1,8 a 2,3 m e na camada de 2,8 a 4,0 m sugerem que houve fluxo vertical deste composto no perfil do solo, após o primeiro monitoramento (6 meses).

Os resultados obtidos indicam que não houve significativo decréscimo do teor de biodiesel no solo amostrado (Ponto P02-A) junto ao Piezômetro p2, no período compreendido entre as amostragens (12 meses). De acordo com o recomendado, em não sendo constatado decréscimo do teor de biodiesel no solo monitorado, nesta segunda amostragem, seria necessário efetuar o mapeamento da pluma desse produto, no solo do entorno do Piezômetro 2 (p2).

Para tanto, recomendou-se efetuar uma grade (*grid*) de amostragem de solo, compreendida entre as distâncias limítrofes de 3 m, a montante; e de 9 m, a jusante do Piezômetro p2, no sentido Erechim a Passo Fundo, totalizando 13 pontos amostrais, por camada de solo a ser avaliada (Figura 11).

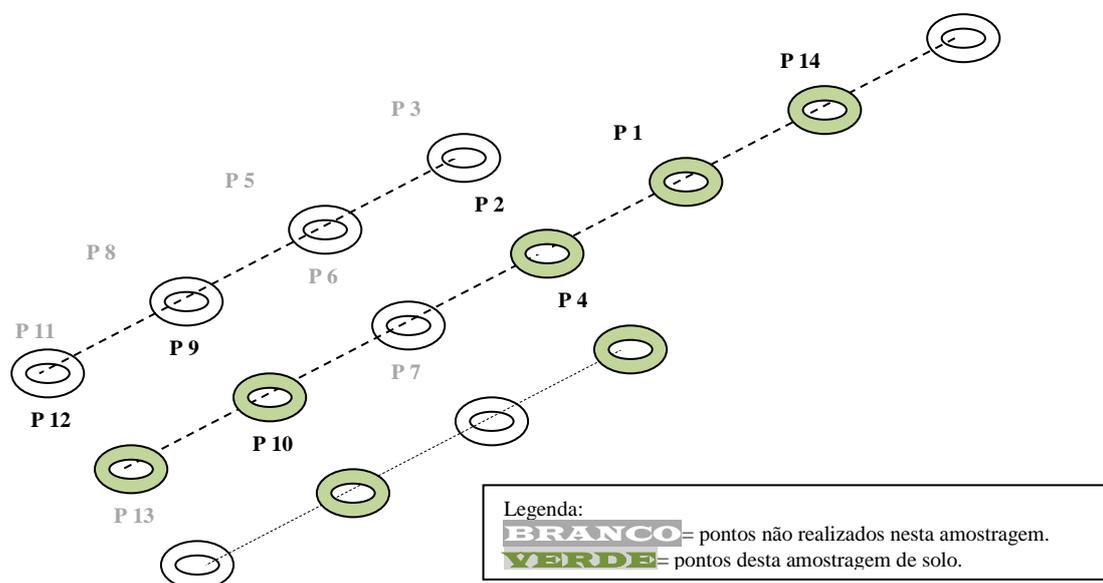
No entanto, quando das perfurações dos pontos a montante, avaliou-se que seriam necessários mais dois pontos de amostragem, devido ao intenso odor característico de combustível, biodiesel no ponto identificado como P1. Assim, a malha foi estendida para os pontos P14 e P15.

Devido ao período de intensas chuvas, a atividade foi adiada por duas ocasiões. Em 12 meses, foi realizado trabalho de campo, onde foram coletadas amostras de solo em camadas de 1,5 a 2,0 m e de 3,0 a 3,5 m. Estas amostras foram obtidas com o mesmo procedimento utilizado no monitoramento anterior, i.e., utilizando-se trado mecânico.

3.1 Biorremediação (bioestimulação) *in situ*

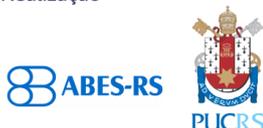
Observando-se tais orientações, definiu-se a localização dos pontos de amostragem de solo, na segunda campanha de amostragem, como é ilustrado na Figura 11.

Figura 11. Localização dos pontos de coleta de solo nas amostragens após 24 e 48 meses.



Na campanha de amostragem de solo em 48 meses do sinistro, nenhum ponto amostrado teve presença de biodiesel nas 3 camadas avaliadas. A água subterrânea avaliada apresentou valores de biodiesel abaixo do limite de detecção da técnica cromatográfica, portanto não se apresenta nas amostras pela técnica utilizada. Os componentes do biodiesel não foram detectados na água subterrânea do piezômetro 1, nem em qualquer dos sete pontos e nas três camadas de solo avaliadas, os valores obtidos em todas as amostras de solo e de água subterrânea foram menores que o valor do limite de detecção do

Realização



Correalização



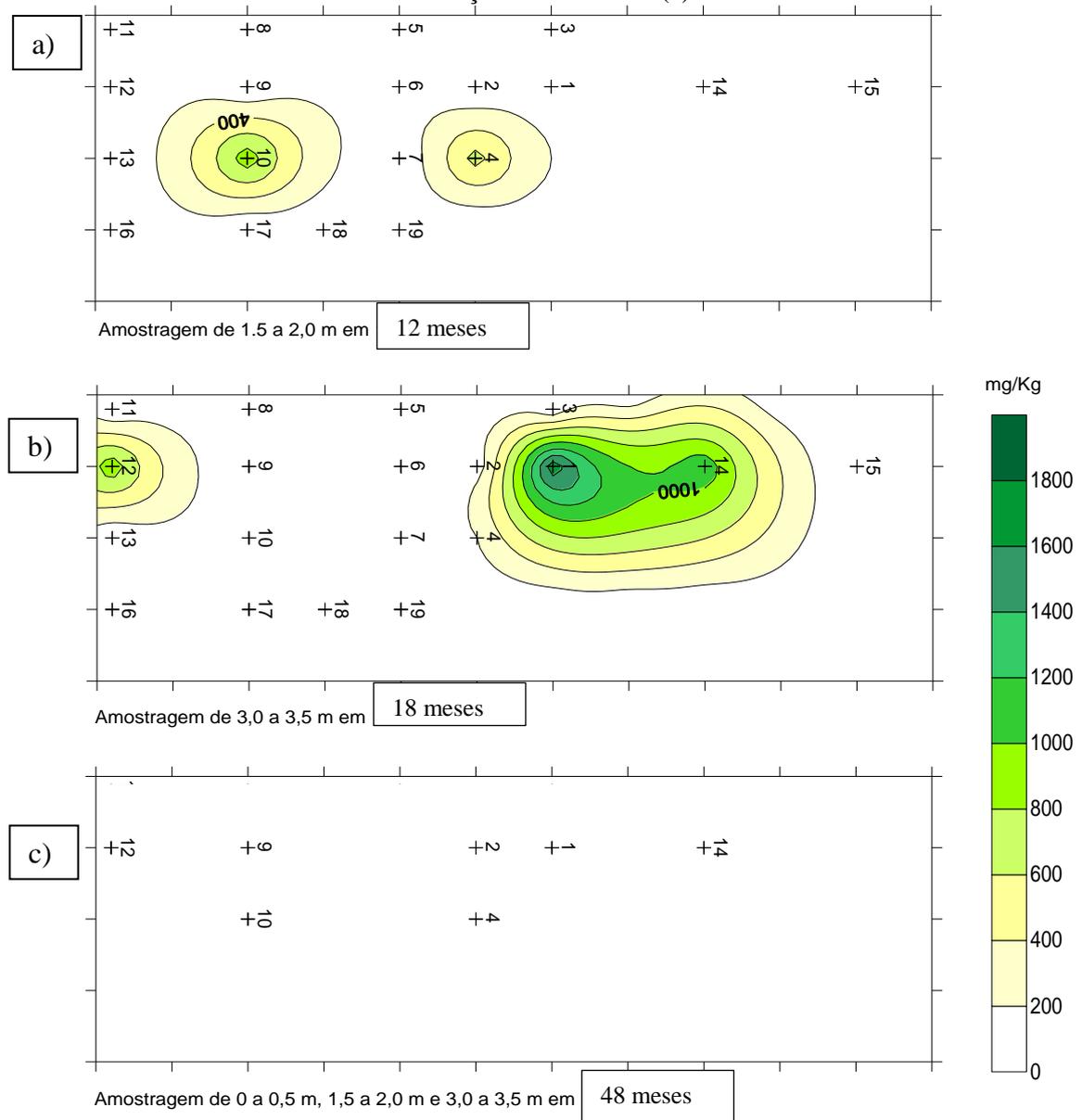
Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

método de análise química utilizado (LD=2,5 mg/kg). Este limite de detecção pode ser considerado adequado para o monitoramento ambiental do solo, pois ele é menor (ou mais restritivo) que o teor máximo admitido pela legislação, em solo e água com o total de resíduos de combustíveis derivados do petróleo (TPH, do inglês: *Total Petroleum Hydrocarbon*) (LISTA HOLANDESA, 1987). Estes compostos, apesar de não estarem presentes no B100, podem ser comparados com os resíduos do biodiesel, já que teores máximos no solo para estes últimos ainda não foram estabelecidos na legislação.

Foram definidos 7 (sete) pontos de amostragem, nos mesmos locais utilizados nas amostragens anteriores, demarcados com auxílio de Sistema de Posicionamento Global - GPS (do inglês, *Global Positionin System*), sendo escolhidos os pontos P1, P2, P4, P9, P10, P12 e P14.

Figura 12. *Isolinhas* de concentração de biodiesel, obtidas no monitoramento do solo, realizado em 12, 18 meses, nas camadas de 1,5 a 2,0 m e de 3,0 a 3,5 m (a e b respectivamente) e a ausência de contaminação em 48 meses (c).



A Figura 12 ilustra a pluma de contaminação nas profundidades de 1,5 a 2,0 m e 3,0 a 3,5 m na amostragem de solo executada em 12 meses e nos pontos amostrados nas profundidades de 0 a 0,5 m, de 1,5 a 2,0 m e de 3,0 a 3,5 m, em 36 e 48 meses, depois dos trabalhos de remediação, sendo que, nesta última campanha, constatou-se ausência de pluma de contaminação, em qualquer profundidade amostrada.

Como não foi detectado resíduo de biodiesel no solo avaliado, os resultados indicam que a técnica de bioestimulação, utilizada para degradar o biodiesel no solo, foi eficiente.

Esta técnica é usualmente utilizada em solos contaminados e visa aumentar a atividade microbiana nativa no solo. Uma vez estimulado estes organismos biodegradam de forma mais rápida as substâncias químicas contaminadoras do solo. Para a biorremediação do solo em análise, foram corrigidos a acidez e a relação carbono:nitrogênio:fósforo no local, sendo que, simultaneamente, procedeu-se a aeração do solo até uma profundidade de 3,5 m da superfície numa extensão de aproximadamente 200 m².

A melhoria destes fatores possibilitou a biodegradação do resíduo de biodiesel, o que era esperado, pois experiências de sucesso têm demonstrado a minimização da contaminação de hidrocarbonetos derivados de petróleo em solos contaminados com combustíveis, sendo que estes compostos são de mais difícil biodegradação que os compostos do biodiesel (MISTURA, 2008).

As avaliações ambientais de solos com derramamentos ou vazamentos de combustíveis, especialmente, os derivados do petróleo têm sido efetuados com a metodologia RBCA (“*Risk Based Corretion Action*”, ou Ação Corretiva Baseada no Risco) (STANLEY et al., 1994).

3.2 Descomissionamento da área

O descomissionamento da área ocorre quando todas as investigações e/ou remediações já foram finalizados, tendo sido atingidos os objetivos estabelecidos para a remediação e se considera não haver mais nenhum risco relacionado ao sítio, ou necessidade de monitoramento, inspeções, etc., com base na avaliação final da remediação.

Recomendou-se o tamponamento dos piezômetros construídos, no sentido de proteger as águas subterrâneas de potencial contaminação pela ação de vândalos. Nesta ocasião foram desativados e lacrados os piezômetros para evitar contaminação da água subterrânea e a área foi entregue oficialmente ao proprietário com a autorização do Ministério Público. O aspecto da área após a finalização dos trabalhos é apresentado na Figura 13).

Figura 13. Aspecto da área no momento do encerramento das atividades após 48 meses do sinistro, tamponamento dos piezômetros.



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises de solo e da água subterrânea amostradas em 48 meses do sinistro, em área anteriormente contaminada com derramamento de biodiesel mostram que o trabalho de biorremediação atingiu com plenitude os objetivos almejados e o solo do local pode ser classificado como descontaminado relativamente a presença dos compostos do biodiesel B100.

Nenhuma ação adicional é necessária e não se aplica a elaboração de análise de risco, pois a área nesta data, não apresenta restrições ambientais a qualquer forma de uso.

O trabalho realizado foi executado ao longo de 4 anos e necessita de uma equipe interdisciplinar de técnicos, formada por químicos, geólogos, engenheiros agrônomos, engenheiros ambientais, administradores, advogados, dentre outros e demonstra a relação intrínseca entre as diversas especialidades quando buscam-se ações de remediação de áreas contaminadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Ministério Público e a empresa proprietária do veículo e financiadora destes estudos, à UPF pelo suporte técnico disponibilizado.

5. REFERÊNCIAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (2018). Disponível em: <<http://www.abiove.org.br>>. Acesso em: 02 de maio de 2018.

ANP. **Anuário Estatístico – 2018**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2007.asp>. Acesso em: 11 jan. 2018.

AINSLIE, B.; DOWLATABADI, H.; ELLIS, N.; RIES, F.; ROUHANY, M.; SCHREIER, H. A Review of Environmental Assessments of Biodiesel Displacing Fossil Diesel. **The Canola Council of Canada & Auto21 Network of Centres of Excellence**, p.1-80, 2006.

BOULDING, J.R. In: Description and Sampling of Contaminated Soils – A field guide. Boca Raton – Florida: CRC Press, Inc., 1994.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Lex**: Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> Acesso em 16 nov. 2006.

BYRNES, M.E. In: Field sampling methods for remedial investigations. Boca Raton – Florida: CRC

CETESB - Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. (2006). Solo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relação_areas.asp>. Acesso em: 02 maio de 2018.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução número 357, 2005.

SILVA, M. L. B.; RUIZ-AGUILAR, G. M. L. Enhanced anaerobic biodegradation of BTEX-ethanol mixtures in aquifer columns amended with sulfate, chelated ferric iron or nitrate. **Biodegradation**, v.16, p.105-114, 2005.

DUNN, D. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, 79, 915.

EKOS BRASIL INSTITUTO. III Seminário Internacional sobre Remediação In-Situ de Sites Contaminados. 2004. Disponível em: <http://www.ekosbrasil.org/default.asp?site_Acao=mostraPagina&paginaId=154>. Acesso em: 12 março 2018.

ENCINAR, J. M.; González, J. F.; Sabio, E.; Ramiro, M. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2927.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test Methods for evaluating solid waste physical/chemical methods**. SW-846. Office of Solid Waste and the National Technical Information Service (NTIS). May 1996. CD-ROM.

EPA -ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. “Soil Screening Guidance: Technical Background Document”. Washington DC, EPA, 1996. 355p. (EPA/540/R-95/128. PB96-963502).

LISTA HOLANDESA. Ministry of Housing, Physical Planning And Environment, The Netherlands, 1987. Soil Protection Act.

MELLO, J. A. de; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin**, v.54, p.894-904, 2007.

MISTURA, C. M., Bonfante A. L. S., Fragomeni, L. P. M., Escosteguy, P. A. V., Formigheri, L. E. Ecoambiental Consultoria Ltda. Relatório Técnico De Diagnóstico Ambiental. Derramamento De Biodiesel. Passo Fundo, 01 de dezembro de 2008.

NRC. National Research Council, 1997 e 2000. Innovations in Groundwater and Soil Cleanup from Concept to Commercialization. Natural Attenuation for Groundwater Remediation. National Academy Press, Washington, D.C. 292 p.

NYER, E, 1998 e 2001. In-Situ Treatment Technology, 2 ed. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 536 p. Groundwater and Soil Remediation- Practical Methods and Strategies. Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 226 p.

PASQUALINO, J. C.; MONTANE, D.; SALVADO, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.30, p.874-879, 2006.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**, 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 1313 p.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; Vargas, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 190.

STANLEY, C.C., JOHNSON, P.C., ROUNDS, D.D. An Overview of Risk-Based Corrective Action (RBCA) for Petroleum Release Sites. In: Proceedings of the 1994.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Description and Sampling of Contaminated Soils – A field pocket guide – EPA 625/12-91/002. Cincinnati, OH, Center for Environmental Research Information, 1991.

_____. Groundwater Cleanup: Overview of Operating Experience at 28 sites. Solid Waste and Emergency Response. 1999. EPA 542-R-99-006.

_____. Remediation of Contaminated Soil and Groundwater at Sitios regulated under OSWER programs. Directive 9200.4-17, Office of Solid Waste and Emergency Response. 1987. Disponível em <<http://www.epa.gov/swerust1/directiv/d9200417.htm>>. Acesso em: 10 maio de 2018.

VIEIRA, T. M.; SILVA, E. P.; FILHO, N. R. A.; VIEIRA, J. D. G. Determinação e quantificação da degradação bacteriana de biodiesel de óleo de palma. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, I, 2006, Brasília. **Anais...**, Brasília, 2006, p. 218-223.

WILLIAMSON, A. M.; BADR, O. Assessing the viability of using rape methyl ester (RME) as an alternative to mineral diesel fuel for road vehicles. **Applied Energy**, v.59, n. 2-3, p.187-214, 1998.

ZHANG, X.; PETERSON, C.; REECE, D.; HAWS, R. & MOLLER, G. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. **Trans. ASAE**, v. 41, p.1423-1430, 1998.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375