

Solos Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo

Emily de Mendonça Marques¹
Antônio José Teixeira Guerra²

1- Graduanda de Geografia Universidade Federal do Rio de Janeiro

E-mail: emilymemy@gmail.com

2- Professor do Departamento de Geografia de Universidade Federal do Rio de Janeiro

E-mail: antoniotguerra@gmail.com

Resumo:

Sérios danos ao meio ambiente podem ser ocasionados por vazamentos acidentais de hidrocarbonetos de petróleo dos tanques de estocagem, das tubulações e de navios utilizados no transporte desses produtos ou por erros operacionais das indústrias petroquímicas. Em um derramamento e/ou vazamento de combustível, uma das principais preocupações é a contaminação do solo e dos aquíferos. Resíduos do refino de petróleo dispostos no meio ambiente representam fontes de contaminação por metais pesados e hidrocarbonetos para solos, subsolos, águas superficiais e subterrâneas. Devido a crescente preocupação com os efeitos que este tipo de contaminação pode ter sobre o meio ambiente e a saúde humana e também com as formas de mitigação e remediação dos impactos dessa atividade, este trabalho tem como objetivo central caracterizar a contaminação de solos por hidrocarbonetos de petróleo, analisando a maneira como se comportam quando contaminam o solo, mostrando a sua dinâmica ao longo das diversas fases do solo e também quando atingem o lençol freático. Far-se-á também uma apresentação das principais características dos solos que influenciam no transporte do contaminante em subsuperfície. A fim de realizar-se tais análises elaborar-se-á um marco teórico conceitual baseado em autores de geografia e na integração com as mais diversas áreas, tais como geomorfologia, química, biologia e geologia.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos, Solos e Contaminação.

Abstract:

Serious damage to the environment may be caused by accidental leakage of oil from the oil storage tanks, pipelines and the vessels used for transporting such products or by operational errors of petrochemical industries. In a spill and / or leakage of fuel, a major concern is the contamination of soil and aquifers. Waste of refining oil into the environment represents willing sources of contamination by heavy metals and hydrocarbons to soil, basements, surface water and groundwater. Due to growing concern about the effects that such contamination can have on the environment and human health and also the ways of remediation and mitigation of impacts of this activity, this work aims to characterize the core of soil contamination by oil hydrocarbon, examining the way they behave when they contaminate the soil, showing its dynamic in the various phases of soil and also when they reach the water table. We will also be a presentation of the main characteristics of the soil that influence the transport of contaminants in subsurface. We will produce a theory based on conceptual authors of geography and integration with the most diverse areas, such as geomorphology, chemistry, biology and geology

Key Words: Hydrocarbon, contamination and soil.

1. Introdução

A indústria de petróleo gera quantidades significativas de resíduos sólidos nas suas diversas atividades, tais como borras oleosas de fundo de tanques de armazenamento, borras oleosas de limpeza de caixas de separação água e óleo, solos escavados contaminados por vazamentos de petróleo e água de produção, ampla gama de resíduos contaminados por petróleo (estopas, pigs etc.), água produzida, embalagens e resíduos domésticos.

Nas últimas décadas vem se intensificando as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de solos e águas por vazamento ou derramamento de combustíveis, isto porque as indústrias de petróleo estão convivendo com acidentes ambientais tais como os envolvendo o transporte de combustíveis por navios, caminhões ou dutos, vazamentos provenientes de tanques de armazenamento subterrâneos, e os acidentes que ocorrem nas atividades de exploração, produção e refino.

O presente trabalho tem por objetivo analisar a maneira como se comportam os hidrocarbonetos quando estes contaminam o solo, mostrando a sua dinâmica ao longo das diversas fases do solo e também quando atingem o lençol freático. Far-se-á também uma apresentação das principais características dos solos que influenciam no transporte do contaminante em subsuperfície.

Com o aumento no interesse em explorar as fontes de energia disponíveis, porém sem causar danos ao meio ambiente, ou, causando os menores impactos possíveis, novas tecnologias têm sido estudadas com o objetivo de remediar esses danos, uma vez que nem sempre é possível explorar sem atingir o meio ambiente. Por isso mostrar-se-á também algumas tecnologias que têm sido utilizadas nos últimos tempos para tentar remediar os impactos das atividades da indústria petrolífera sobre os solos.

2. Características dos Solos

Quando ocorre uma contaminação, algumas características do solo, juntamente com as propriedades físicas e químicas do poluente é que vão determinar o comportamento desse poluente no solo, ou seja, a sua migração através da subsuperfície.

No caso de uma contaminação por hidrocarbonetos, as propriedades físicas do solo que mais influenciam o comportamento dos combustíveis líquidos são:

- Porosidade;
- Condutividade Hidráulica (permeabilidade);
- Heterogeneidade dessas propriedades entre os diferentes tipos de solo.

Porosidade e a condutividade hidráulica podem variar dentro de um mesmo tipo de solo. Diferenças em grande escala nessas propriedades podem influenciar o transporte multifásico de hidrocarbonetos (Guiguer, 2000)

Porosidade é a proporção entre o volume de espaços vazios no solo e o volume total da matriz do solo e é expressa em porcentagem.

A condutividade hidráulica é a medida da habilidade do solo em transportar fluido, mas é também função das propriedades do fluido em consideração. Em petróleo, a propriedade do meio poroso que mede a capacidade deste se deixar atravessar por um fluido é denominada de permeabilidade, cujo símbolo pode ser escrito como k , medida em Darcy.

“A quantidade de água presente no solo e as características e concentrações dos constituintes nos hidrocarbonetos podem influenciar significativamente o comportamento dos combustíveis líquidos no solo. Um solo próximo a superfície que tenha uma quantidade baixa de água e um conteúdo elevado de material orgânico, tende a reter os constituintes de peso molecular maior num vazamento de hidrocarbonetos. A adsorção de hidrocarbonetos em materiais do solo aumenta com o declínio de umidade e aumento de conteúdo orgânico” (Guiguer, 2000).

As heterogeneidades do solo acarretam em diferenças na porosidade e condutividade hidráulica, dentro, ou entre diferentes camadas de solo.

A configuração dessas camadas de solo influenciam os caminhos de migração dos combustíveis líquidos. Por exemplo, um vazamento de gasolina pode migrar descendentemente através de um solo arenoso e horizontalmente quando encontrarem camadas impermeáveis de argila de baixa condutividade hidráulica

3. Contaminação de Solos por Hidrocarbonetos

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos. Os hidrocarbonetos (compostos formados por carbono e hidrogênio) são os principais constituintes, mas outros aparecem sob a forma de compostos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio.

Os termos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) descrevem os distintos tipos de compostos que podem existir e que advêm de diferentes fontes, aos quais todas as pessoas estão expostas. As frações do petróleo compostas pelos aromáticos são as mais tóxicas, especialmente o benzeno, tolueno e xileno conhecidos como BTEX, que podem afetar o sistema nervoso, a medula óssea, provocar dores de cabeça, náusea, anemia e leucemia.

De acordo com o Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB, define-se Contaminação como “Introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana. É um caso particular de poluição.” (Cetesb, 2001)

Sanches (1998) aponta três problemas principais provocados pela contaminação do solo e da água subterrânea por hidrocarbonetos: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário. Segundo Gibotti (1999), a ocorrência de vazamentos de hidrocarbonetos configura perigo constante de incêndio ou explosão nos locais atingidos.

4. Dinâmica da Contaminação no Solo E Água Subterrânea

Os hidrocarbonetos de petróleo são de difícil remediação por serem poluentes hidrofóbicos, ou seja, pouco solúveis em água, tendendo assim a ficar fortemente retidos na matriz do solo.

Os hidrocarbonetos em fase livre não aquosos (NAPL) podem ser divididos em leves (LNAPL) e densos (DNAPL). Os primeiros se apresentam na fase líquida não aquosa leve e possuem densidade menor que a água. Estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, por exemplo, a gasolina, o óleo diesel e o querosene. Já os DNAPL são aqueles que estão na fase líquida não aquosa densa, caracterizada por possuir densidade maior que a água. Os

hidrocarbonetos com essa característica estão relacionados principalmente às atividades industriais

No caso de combustíveis como a gasolina e o óleo diesel, os BTEX (benzeno, o tolueno e os xilenos), são os constituintes que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes com maior potencial de poluir o lençol freático.

Quando ocorrem vazamentos de petróleo e derivados os contaminantes se apresentam em diversas fases e podem passar de uma para a outra de acordo com suas propriedades físico-químicas e das condições ambientais, como pode ser visto na FIGURA 1.

“Uma pequena fração dos componentes da mistura se dissolve na água do lençol freático, uma segunda porção é retida nos espaços porosos do solo na sua forma líquida pura como saturação residual e outra parte dos contaminantes passíveis de evaporação dão origem à contaminação atmosférica” (NADIM et al., 1999).

A fase Livre é constituída por hidrocarbonetos não miscíveis em água, ou seja, menos densos que a água (LNAPL) e que por isso ficam flutuando sobre o topo do aquífero livre. Pode ser mais espesso onde o nível freático apresenta poucas oscilações, em áreas pouco permeáveis (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado.

A Fase adsorvida, ou fase residual, se constitui na zona de dispersão entre a fonte e o nível freático e caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais do solo e ou retidos por forças de capilaridade nos poros do solo. Ocupa uma faixa sobre a extremidade da fase livre que vai variar de acordo com a viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático.

O produto retido na fase adsorvida, embora de muito pouca mobilidade, funciona como uma fonte permanente de contaminação das águas subterrâneas pela lenta e contínua liberação de produto para as fases vapor e dissolvida (NRC, 1994).

A Fase dissolvida se constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo no nível da água subterrânea, sendo importante para fluídos menos viscosos como a gasolina; Hidrocarbonetos em fase dissolvida podem estar presentes na

superfície sólida do solo formando películas, ou na água do solo; quando atingem o nível d'água subterrâneo formam a chamada pluma de contaminação;

A Fase vapor se constitui uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros do solo. Pode estar presente em meio às demais fases, mas é mais significativa na região vadosa do subsolo.

Os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes do vapor do solo, podendo também se condensar e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo. Essa partição do contaminante entre as fases líquida e gasosa do solo é determinada pela pressão de vapor da substância e sua solubilidade em água, sendo os dois processos influenciados pela umidade do solo.

Os hidrocarbonetos ao serem liberados para o ambiente migram verticalmente pela zona não saturada pela ação das forças gravitacional e capilar. Alguma expansão horizontal também ocorrerá devido à atração das forças capilares. (DEHAINI, 2001 *apud* MANCINI, 2002).

Dependendo da quantidade de NAPL que é liberada no meio, o transporte através das zonas não saturadas e saturadas irá variar. Na zona não saturada se apresentam em quatro fases distintas já visitadas anteriormente. A água que infiltra no solo vai dissolver os componentes mais solúveis presentes na LNAPL, tais como o benzeno, o tolueno e os xilenos, e os transporta até a zona saturada. Nesta irão formar a pluma de contaminação que se distribui por difusão e advecção.

Algumas dessas substâncias podem se volatilizar e, sendo assim, o gás sofre partição ficando uma parte retida no solo e outra migrando para o ar, sendo transportados para outras partes do aquífero por difusão molecular.

“Os voláteis movem-se primeiramente pela zona saturada e finalmente entram na camada superficial do solo onde, dependendo das condições físico-químicas retornam para a fase líquida por condensação. Esses processos são responsáveis pelo transporte de contaminantes através de áreas bastante extensas” (FERREIRA e ZUQUETTE, 1998).

Quando há liberação de volumes maiores de hidrocarbonetos, o deslocamento se dá no sentido da franja capilar próximo à zona saturada. Os componentes mais solúveis se deslocam mais a frente que os componentes menos solúveis. A água se acumula no topo da franja capilar, o que causa uma redução na permeabilidade relativa da LNAPL. Impedida de mover-se para baixo, a LNAPL tende a se espalhar sobre o

topo da franja capilar movendo-se na mesma direção da água subsuperficial, fluando na zona de capilaridade em função da sua baixa densidade.

Quando a fonte de contaminação é removida ou se esgota, os hidrocarbonetos presentes na zona não saturada continuam a migrar para níveis mais profundos, até que estes atinjam o nível de saturação residual e não possam mais avançar. Caso contrário, continua a mover-se para baixo se espalhado mais de forma lateral sobre a franja capilar. A FIGURA 2 ilustra o caminho percorrido pelo combustível liberado de um tanque subterrâneo até atingir a franja capilar e a formação de uma pluma de contaminação.

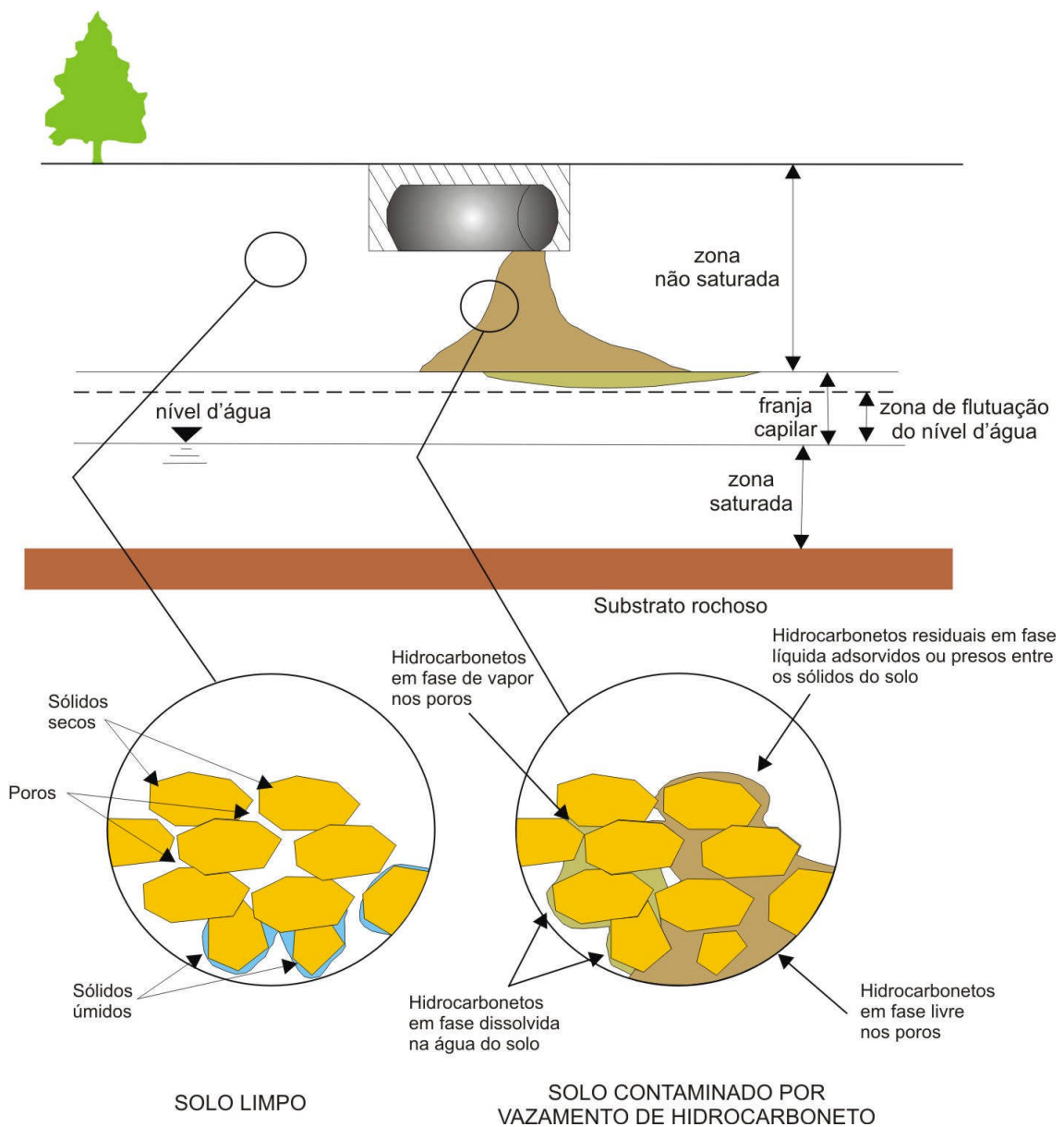


Figura 1: Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada (Fonte: GUIGUER, 2000).

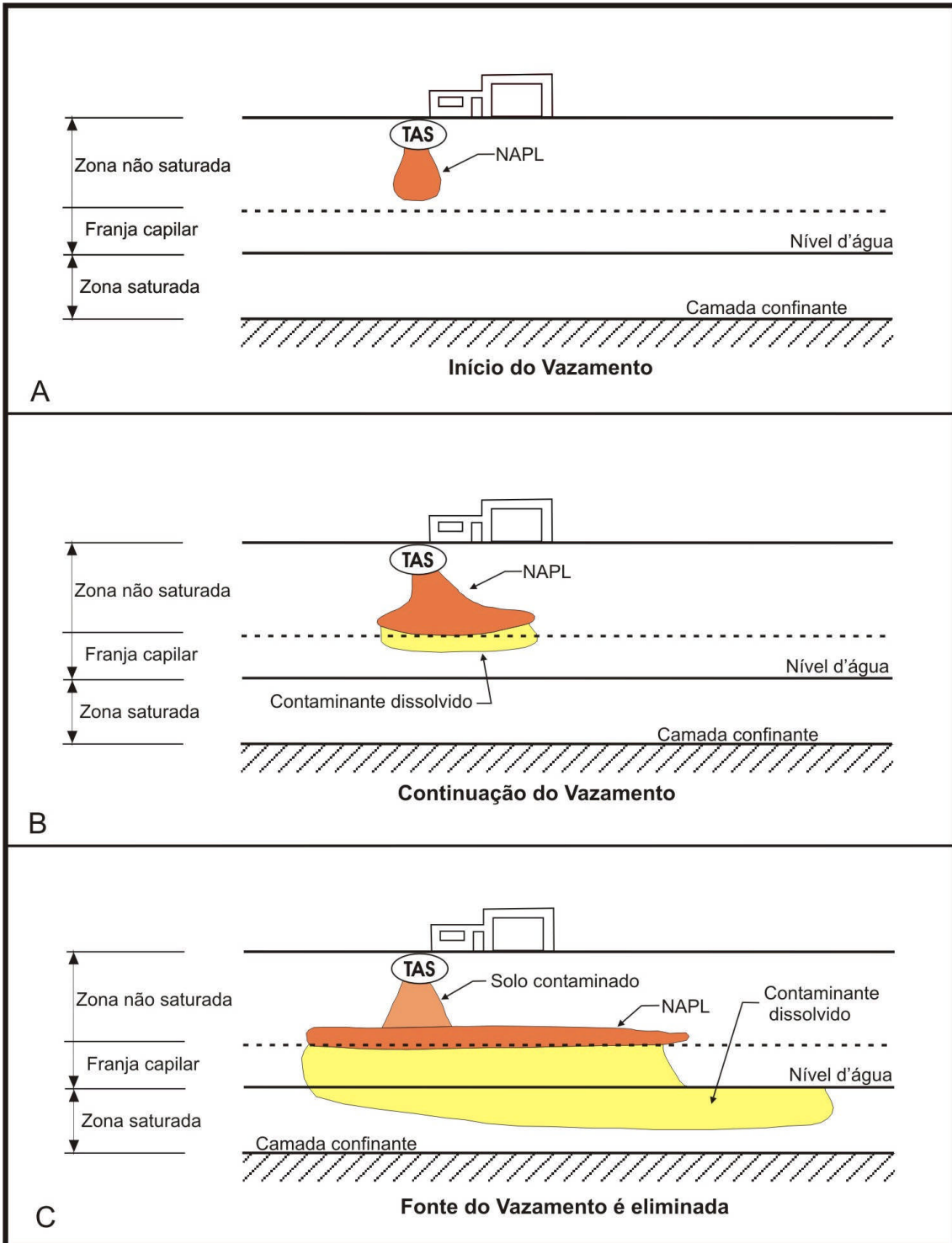


Figura 2 : Evolução da contaminação por hidrocarbonetos de combustíveis em subsuperfície. (Fonte: USEPA, 2003).

5. Algumas Técnicas de Remediação Aplicadas a Áreas Contaminadas

Existem atualmente muitas opções ou combinações de opções restaurar a qualidade do solo e da água subterrânea.

“A seleção de tecnologias a serem utilizadas baseia-se fundamentalmente no conhecimento das características físico-químicas do contaminante, volume vazado, tempo de vazamento, caracterização geológica e hidrogeológica do local, análise do meio físico superficial e subterrâneo e extensão da pluma contaminante.” (SPILBORGHS, 1997)

A remediação geralmente é feita em quatro fases principais, segundo a USEPA (1991): contenção do produto livre e produto dissolvido; remoção do produto livre; remoção do produto dissolvido e remoção do produto adsorvido.

A remediação da zona não saturada do solo é muito importante, pois esta funciona como uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração e lixiviação podem levar a contaminação da zona saturada e o transporte de poluentes para o aquífero.

As técnicas de remediação são divididas em “*ex situ*”, quando há a retirada do material contaminado para posterior tratamento ou “*in situ*” o material é tratado na própria área de contaminação. Os primeiros são, em geral, mais facilmente implementados, pois não são necessárias escavações e nem a disposição final em aterros e, portanto, os custos são mais baixos.

Algumas razões técnicas que aumentam a dificuldade na remediação incluem a variação das propriedades físicas e químicas da subsuperfície, migração do contaminante até regiões inacessíveis e sorção do contaminante nos materiais da subsuperfície.

Quando comparados aos metais, por exemplo, os hidrocarbonetos são relativamente móveis e biodegradáveis. Por isso, vêm sendo desenvolvidas um grande número de tecnologias para remediar locais contaminados por estes, tais como:

Air Stripping: Processo no qual a passagem da água contaminada por uma torre contendo várias placas perfuradas dispostas paralelamente no sentido vertical recebe um bombeamento de ar no sentido inverso, fazendo com que os compostos químicos dissolvidos na água passem para o estado de vapor e o gás é então coletado e posteriormente tratado.

Atenuação Natural Monitorada: Usam-se mecanismos naturais, tais como diluição, dispersão, volatilização, sorção e biodegradação para remediar contaminantes presentes no aquífero, contanto que a taxa de transformação seja superior que a taxa de migração do contaminante, onde a pluma de contaminação seja mais estável.

Biorremediação: Consiste no uso de microorganismos ou plantas que removem, promovem a contenção ou transformação dos poluentes. Se subdividido em: estimulação da atividade de microorganismos para acelerar a degradação de compostos orgânicos; inoculação de microorganismos com capacidade para biotransformação de ambientes contaminados; aplicação de enzimas imobilizantes para transformação ou degradação de poluentes; e fitorremediação que usa plantas acumuladoras para remover, conter ou tornar inofensivos contaminantes ambientais.

Solidificação e Estabilização: Impedem ou retardam a migração dos contaminantes do solo. Os primeiros geralmente não destroem os compostos, apenas os deixam inertes em blocos compactos, através de um processo de pulverização e mistura do solo contaminado com cimento. Já a estabilização é o processo onde são adicionados outros compostos químicos que tornam o contaminante menos tóxico ou menos móvel no ambiente. Estes dois métodos são usados frequentemente associados. Deve ser realizado o monitoramento no entorno para certificar-se da real imobilização dos compostos tóxicos.

Tratamento Térmico *in situ* – *Thermal Treatment* (TT) Processos de mobilização de contaminantes do solo ou aquífero, a partir do aquecimento do local através de injeção de vapor, injeção de ar quente, injeção de água quente, aquecimento por resistência elétrica, aquecimento por frequência de rádio, ou transmissão (condução) térmica, fazendo com que estes movam-se até os poços onde são coletados e conduzidos ao tratamento externo.

Quando, numa situação onde existe possibilidade dos gases migrarem para a região acima do nível do solo, pode também ser incluído no projeto um selamento superficial para evitar vazamentos (EPA, 2001).

Vitrificação: Um processo onde os compostos são permanentemente indisponibilizados em um bloco contínuo de solo vitrificado por forças elétricas (EPA, 2001), sendo que a técnica pode ser empregada *in situ* e/ou *ex situ*. A vitrificação é realizada usando-se forças elétricas para fornecer calor (1.600-2.000°C) suficiente ao solo até que este venha a fundir e depois de resfriado sofra solidificação (GWRTAC, 2000).

Bombeamento e Tratamento - Pump And Treat (PT) consiste no bombeamento da água subsuperficial contaminada com NAPL à superfície para posterior tratamento externo de remoção de contaminantes (EPA, 1996). A extração dos líquidos dentro do poço influencia o nível do aquífero em seu entorno formando um cone de rebaixamento. Normalmente a água bombeada e tratada é re-injetada à montante da pluma (EPA, 1996). O tratamento da água pode ser associado ao sistema de *Air Stripping*. Este tipo de sistema pode vir a ser pouco eficiente em solos de baixa permeabilidade contaminados por LNAPL (NCR, 1994; EPA, 1996a), pois o transporte dos contaminantes é muito lento.

6. Conclusão

A partir das análises feitas constatou-se que a dinâmica dos hidrocarbonetos em subsuperfície é extremamente complexa, isto porque este contaminante apresenta um caráter multifásico ao atingir o solo. Além do mais, o transporte deste em subsuperfície é influenciado fortemente pelas propriedades físicas e químicas do meio, o que modifica a sua dinâmica ao longo do perfil de solo.

Como a contaminação de solos por resíduos da produção petrolífera é um problema que tem se intensificado nas últimas décadas, é necessário em qualquer projeto de remediação de áreas contaminadas se faça uma caracterização minuciosa do solo e do comportamento desse poluente neste para que o projeto seja bem sucedido em solucionar o problema.

Além das características físico-químicas inerentes do próprio contaminante, a eficiência dessas técnicas depende diretamente das condições do local onde o composto se encontra inserido como poluente. Fatores como a permeabilidade do solo, impedimentos físicos e extensão da pluma, bem como sua profundidade, são alguns dos principais

*fatores que devem ser observados na caracterização do local de
remediação (NCR, 1994)*

Ao longo de todo o trabalho, procurou-se não apenas sinalizar a existência do problema ambiental, mas também, e principalmente, indicar as principais soluções que se encontram disponíveis, e que, em todos os casos, já foram utilizadas de forma bem sucedida em outras partes do mundo, e muitas vezes também no Brasil.

Conhecendo-se os impactos dos hidrocarbonetos nos solos e as técnicas de remediação destes, nota-se que a melhor alternativa ainda continua sendo a prevenção. É necessário que as empresas petrolíferas acima de tudo se preocupem com a questão ambiental e adotem planos de gestão que mitiguem os efeitos de suas atividades sobre o meio.

7. Referências Bibliográficas

ABDANUR, A. Remediação de Solo E Água Subterrânea Contaminados Por Hidrocarbonetos De Petróleo: Estudo De Caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ. Dissertação - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal Do Paraná – Curitiba, 2005.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo- Série Relatórios Ambientais. São Paulo. 2001.

EPA. Overview of The Federal Underground Storage Tank Program, 2003. Disponível em: <<http://www.epa.gov/swrust1/overview.htm>> Acesso em: 27 jun. 2008.

_____. (United States Environmental Protection Agency). A Citizen's Guide to Air Stripping . Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001.

_____. (United States Environmental Protection Agency). Pump-and-Treat Ground-Water Remediation: A Guide for Decision Makers and Practitioners. United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington. DC, 1996. p. 74.

_____. Engineering bulletin: In situ soil vapor extraction treatment. EPA/540/2-91/006, 1991.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico. Geociências, v. 17(2), p. 527- 557, 1998.

GIBOTTI, M., J. Subsídios geológico-geotécnicos para a implantação de tanques de armazenagem subterrânea de combustíveis: estudo de caso em um solo da Formação Rio Claro. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp – Rio Claro, 1999.

GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p., 2000.

GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). Remediation Of Metals Contaminated Soils And Groundwater. In Advances in Innovative Ground-Water Remediation Technologies Conference. DZOMBAK, D. A.; MELLON, P.E.C. 2000.

MANCINI, T. M. Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. Trabalho de Formatura (Geologia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp – Rio Claro, 2002.

MARIANO, A. P., Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista – Rio Claro, 2006.

NADIM, 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. J. of Petrol. Sci. and Eng., v.26, p. 169-178, 1999.

NRC (National Research Council). **Alternatives for Ground Water Cleanup**. National Academy Press, Washington, D.C. 1994.

SANCHES, L. E. A. Desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.

SPILBORGHS, M. C. F. Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.