

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

TAIS KASHIURA DE VITA

Estudo de caso sobre a metodologia para quantificação da massa de contaminantes orgânicos voláteis em fase livre. Desafios e principais fontes de incerteza.

São Paulo

2022

Estudo de caso sobre a metodologia para quantificação da massa de contaminantes orgânicos voláteis em fase livre. Desafios e principais fontes de incerteza.

Versão Original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Luis Fernando Amato Lourenço

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na Publicação

Vita, Tais Kashiura de

Estudo de caso sobre a metodologia para quantificação da massa de contaminantes orgânicos voláteis em fase livre. Desafios e principais fontes de incerteza. / T. Kashiura de Vita -- São Paulo, 2022.43 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Área contaminadas 2.Compostos orgânicos 3.Quantificação de massa 4.Fase Livre 5.Incertezas.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

EM PORTUGUÊS

VITA, Tais Kashiura. Estudo de caso sobre a metodologia para quantificação da massa de contaminantes orgânicos voláteis em fase livre. Desafios e principais fonte de incerteza. 2022. 34f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O presente trabalho teve como objetivo apresentar o estudo de caso de uma área impactada pelo contaminante Isoctano, cuja quantificação da massa do contaminante em fase livre mostrou-se subestimada quando comparada ao resultado da massa estimada, extraída por um sistema de remediação para remoção física em duas fases. Através da análise das informações disponíveis em relatórios técnicos da área e da consulta a referências bibliográficas sobre o comportamento de contaminantes orgânicos voláteis em subsuperfície, principalmente em fase livre, as características do Isoctano, e das metodologias e estudos de caso sobre a delimitação da massa de contaminantes, foram avaliadas as possíveis fontes de erro e incertezas que contribuíram para a sub-estimativa da massa. Os resultados indicaram que as principais incertezas estão associadas a (i) características do meio físico que favorecem a formação de uma fase residual, e também subestimada pela análise de amostras pontuais de solo apenas na zona não saturada, (ii) incertezas quanto a definição da escala adequada de abrangência da área impactada, e (iii) a escala temporal de análise dos dados que foram baseados em resultados obtidos por uma única campanha de amostragem, não permitindo contabilizar as variações sazonais que influenciarão diretamente na disponibilidade do NAPL. Com o intuito de contribuir e apontar possível alternativa para a coleta de dados e detalhamento da área impactada como subsídio para a quantificação de massa, foi apresentado um exemplo de caso em que o uso de ferramenta de alta resolução foi aplicada para delimitação da área impactada pelo contaminante em fase livre, e outro estudo de caso onde a metodologia de amostragem de solo de perfil completo foi utilizada para mapear e delimitar a contaminação na fase retida do solo.

Palavras-chave: Áreas contaminadas. Compostos orgânicos. Quantificação de massa. Incertezas. Fase livre. Isoctano.

ABSTRACT

VITA, Tais Kashiura. Case study on methodology for quantification of organic volátil compounds contamination in free phase (NAPL). Challenge and main source of uncertainty. 2022. 34f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

The goal of this work was the case study of a area impacted by contamination from Isooctane, where the free-phase mass quantification was under estimated, whereas compared with the estimated mass removed by the dual phase remediation process. Throughout the analysis of the data available in technical reports of the case, and the research of references about organic compound behavior in the underground, mainly in free-phase, the proprieties of Isooctane, and the methodology and case study on ass quantification, they were evaluated the possible source of error and uncertainty which contributed the most for the mass underestimation. The results indicated that the main uncertainties are associated with (i) characteristics of the physical environment that favor the formation of a residual phase, and also underestimated by the analysis of spot samples, (ii) uncertainties regarding the definition of the appropriate scale of coverage of the impacted area, and (iii) the time scale of data analysis that were based on results obtained by a single sampling campaign, not allowing to account for seasonal variations that will directly influence the availability of the NAPL. In order to contribute and point out a possible alternative for the data collect and the impacted area detail to support the mass quantification, it was presented an example of a case in which a high-resolution technology was applied in order to delimitate the LNAPL impacted area, and an additional case in which the whole core soil sampling was applied to map and delimit the residual soil contamination.

Key words: Land contamination. Organic compounds. Mass quantification. Uncertainty. Free-phase. Isooctane.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVOS	7
2.1. Objetivos gerais.....	7
2.2. Objetivos específicos	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1. O solo.....	8
3.2. Os contaminantes orgânicos	9
3.3. Interação dos contaminantes com o solo.....	11
3.4. Estratégias e tecnologias de investigação de alta resolução	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Histórico da área de estudo.....	22
4.2 Caracterização do meio físico	23
4.3 Caracterização do contaminante	24
4.4 Metodologia aplicada para a estimativa da massa de contaminante	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
6. CONCLUSÕES.....	37
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

Alguns dos grandes problemas socioambientais enfrentados na atualidade estão diretamente relacionados ao uso, preservação e conservação do solo e da água.

De acordo com as Nações Unidas (UN, 2019), sete dos dezessete objetivos de desenvolvimento sustentável, que abordam os principais desafios de desenvolvimento ao redor do mundo, estão de alguma forma associados ao uso do solo: (2) fome zero e agricultura sustentável; (3) saúde e bem-estar; (6) água potável e saneamento; (11) cidades e comunidades sustentáveis; (12) consumo e produção sustentável; (13) ação contra a mudança global de clima; e (15) vida terrestre.

Neste sentido, o gerenciamento das áreas contaminadas configura um dos maiores desafios da sociedade no que tange a gestão ambiental, por meio do qual, busca-se alcançar, como principais objetivos, a minimização e o controle dos riscos à saúde da população e ao meio ambiente, e a recuperação de áreas degradadas para usos futuros.

Para a redução e/ou eliminação do risco em uma área contaminada, a legislação ambiental nos âmbitos federal e estadual, definem uma série de diretrizes a serem seguidas no que tange as etapas de gerenciamento. Tais medidas podem ser divididas em três grandes etapas: (i) Identificação: etapa inicial onde são investigadas, ainda em caráter preliminar, as áreas suspeitas de contaminação que apresentam indícios históricos ou visuais de presença de substâncias químicas no solo e água subterrânea, levando a fase de investigação confirmatória, onde a presença de tais substâncias é confirmada através de análise do solo e da água subterrânea. (ii) Diagnóstico: etapa complementar onde o objetivo é a caracterização dos diferentes meios impactados, a delimitação e quantificação da contaminação através de uma investigação detalhada, e a realização de uma avaliação dos riscos, cujos resultados subsidiarão a etapa de intervenção. (iii) Intervenção: etapa de implementação de medidas de controle através de um plano de intervenção para a área, com o objetivo de gerenciar o risco de forma a prevenir ou controlar a exposição dos receptores, e/ou, eliminar as fontes de contaminação.

Cada uma dessas etapas deve seguir uma metodologia com objetivos bem definidos, os quais foram primeiramente estipulados através do Manual da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo de 1999, atualizado em 2021 (CETESB, 2021), do Decreto Estadual nº 59.263 de

2013, e da resolução Conama nº 420/2009. Recentemente, em 2017, novas diretrizes foram estabelecidas através da Decisão de Diretoria nº 38 (DD nº38/2017) da Cetesb.

A publicação da DD nº038/2017 da Cetesb, foi um marco para o gerenciamento das áreas contaminadas não apenas no Estado, mas em todo o país. Sua publicação estabeleceu a necessidade, em forma de exigência legal, da delimitação e quantificação das massas das substâncias químicas de interesse (SQI) no plano horizontal e vertical, diagnóstico fundamental para elaboração de um modelo conceitual consistente. Antes desse marco, a abordagem tradicional para a investigação de áreas contaminadas através da amostragem de solo era feita em escala de metro, limitando-se a zona não saturada, e na maior parte das vezes coletadas com trados manuais ou trados helicoidais mecanizados, o que resultava em muitas incertezas no modelo conceitual (Riyis et al., 2019).

A etapa de Investigação Detalhada tem como objetivo caracterizar o meio físico onde se insere a Área Contaminada sob Investigação (ACI), determinar as concentrações das substâncias químicas de interesse nos diversos meios avaliados, definir tridimensionalmente os limites das plumas de contaminação, quantificar as massas das substâncias químicas de interesse, considerando as diferentes fases em que se encontram (...) (CETESB, 2017, p. 26)

Á partir da exigência do refinamento dos modelos conceituais e da ênfase na avaliação dos diferentes meios impactados, a aplicação de ferramentas e metodologias de alta resolução se fizeram imprescindíveis para a caracterização dos sites em escala adequada para a escolha assertiva do método de remediação.

A determinação do método mais adequado de investigação para cada caso, irá depender de fatores como custo, disponibilidade no mercado, heterogeneidade do meio, propriedades do contaminante e sua distribuição espacial (Macedo et. Al, 2016).

De acordo com Newell et al. (1998), o sucesso ou o fracasso de um projeto de remediação, dependerá em grande parte dos objetivos da remediação e da adequada caracterização do site. O foco da caracterização deve ser fornecer informações necessárias para definir e avaliar opções de intervenção para a remediação. Os objetivos específicos devem incluir a determinação da contaminação em suas diferentes fases: aquosa, gasosa, sólida e fase líquida não aquosa, do inglês *Non-Aquous Phase Liquid* (LNAPL) móvel e residual, taxas de migração, interação com o meio físico que controlam o transporte do contaminante, propriedades do LNAPL, e demais propriedades importantes.

Em uma indústria localizada na região metropolitana de São Paulo, onde a área foi impactada por vazamentos pretéritos de um solvente orgânico denominado Isoctano, foi realizada investigação para remediação onde a quantificação da massa da SQI em fase livre, foi estimada com base em métodos tradicionais de investigação. Após um ano da implementação das medidas de remediação propostas no plano de intervenção da área, verificou-se que a extração da massa do contaminante na referida fase, superou a massa inicialmente estimada.

Com base neste estudo de caso, o presente trabalho visa analisar a metodologia aplicada para a quantificação da massa de contaminante em fase livre (LNAPL) na área, e avaliar as possíveis fontes de incerteza que resultaram em uma subestimativa da massa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O presente trabalho teve como objetivo analisar uma área impactada por um contaminante orgânico volátil (Isoctano), cuja quantificação da massa em fase livre presente na área fonte, foi (sub)estimada com base nas espessuras do produto presente nos poços de monitoramento.

2.2. Objetivos específicos

Avaliar as características do contaminante e da área e as principais fontes de incertezas, bem como, avaliar as tecnologias de investigação aplicáveis para o caso.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O solo

Diversas são as definições de solo encontradas na literatura. Seu complexo e lento processo de formação, e principalmente seus diferentes usos e funções, faz com que as diferentes áreas da ciência, como a pedologia, a geologia, e a engenharia, estabeleçam suas definições para esta matriz.

Na visão do gerenciamento de áreas contaminadas (GAC), pode-se referenciar a seguinte definição de solo:

O solo é um meio complexo e heterogêneo, produto de alteração do remanejamento e da organização do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam, e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outros animais. (Cetesb, 2021)

As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, bem como a mecânica do solo diante do escoamento de um fluido, seja ele a água subterrânea ou um contaminante, dentre outros fatores, irão reger o processo de armazenamento e transporte de contaminantes em subsolo, e por consequência, serão de fundamental importância para o entendimento das zonas de fluxo e armazenamento, e na definição do tipo de intervenção a ser implementada em uma área contaminada.

As principais propriedades e características do solo que influenciam no transporte de contaminantes em subsuperfície são:

- **Composição mineralógica:** associação de compostos químicos com composição definida (minerais), cristalizados e formados naturalmente por meio de processos geológicos inorgânicos, derivados da rocha mãe.
- **Composição granulométrica:** conjunto de todas as frações ou partículas do solo, incluindo desde as mais finas de natureza coloidal (argilas), até as mais grosseiras (calhaus e cascalhos). Está diretamente relacionada com a capacidade de retenção/armazenamento de um fluido no meio, ou sua capacidade de drenagem.
- **Fração de carbono orgânico:** a porção da matéria orgânica total presente na matéria orgânica do solo. Quanto maior o teor de carbono orgânico presente no solo, maior sua

capacidade em adsorver contaminantes orgânicos e menor a disponibilidade destes para a água subterrânea (Silverio; Golçalves, 2008).

- **Condutividade hidráulica:** facilidade com que a água tem de se mover em um meio permeável. É função do fluido e do meio poroso (Vivian, 2015).
- **Porosidade Total:** razão entre o volume de vazios e o volume total de certo material (solo ou rocha). Tem influência direta sobre a sua condutividade hidráulica. Solos ricos em argila geralmente tem porosidades mais elevadas do que em solos arenosos, porém, menor condutividade hidráulica (Freeze, 2017, p.41).
- **Porosidade Efetiva (η_e) ou Produção Específica (S_y):** razão entre o volume de água liberado dos vazios pelas forças gravitacionais, e o volume total da rocha ou sedimentos (Feitosa et.al, 2008, p.61).
- **Heterogeneidade:** refere-se à variação em estrutura, estratificação, tipo e tamanho das partículas do solo provenientes das diferenças entre as camadas que compõem o solo, que podem apresentar porosidades e condutividades hidráulicas distintas entre si. Isto influenciará diretamente as vias de percolação dos contaminantes em subsuperfície (Vivian, 2015).
- **Anisotropia:** variações de medição de uma determinada propriedade física, como por exemplo, a condutividade hidráulica, com a direção de medição em qualquer ponto da formação geológica (Freeze, 2017, p.33)

As propriedades do solo, juntamente às propriedades dos contaminantes percolados, irão em conjunto ditar o comportamento e o fluxo de uma contaminação. O presente trabalho abrangerá apenas o comportamento dos contaminantes orgânicos voláteis, objeto do estudo de caso discutido nos capítulos a seguir.

3.2. Os contaminantes orgânicos

Os contaminantes orgânicos são assim agrupados por conterem em sua composição o elemento Carbono. Tais contaminantes podem ter origem natural ou antropogênica, sendo o segundo caso comumente associado com a atividade de refino de petróleo e seus subprodutos.

De acordo com Cetesb (2017), os contaminantes orgânicos podem ser classificados em:

- a) Compostos Orgânicos Voláteis (COVs): compostos contendo um ou mais átomos de carbono, com elevada pressão de vapor e que, por causa disso, evaporam rapidamente

para a atmosfera. Este grupo contém milhares de compostos, mas a maioria dos programas de monitoramento contemplam 50 a 150 dos mais abundantes contendo entre 2 e 12 átomos de carbono.

- b) Compostos Orgânicos Semi Voláteis (SCOVs): compostos que podem ser abundantes nas fases gasosas e aquosas e se caracterizam por apresentarem uma pressão de vapor na faixa de 10-14 a 10-4 (10-9 a 10Pa).

Os contaminantes orgânicos líquidos, comumente chamados de líquidos de fase não aquosa, da tradução do inglês *non aqueous phase liquid* (NAPL), formam uma fase separada, imiscível com a água, e são divididos em dois grandes grupos, assim classificados por sua densidade em (Newell, 1995):

- *Dense Non Aqueous Phase Liquid* (DNAPL): contaminantes que apresentam densidade maior que a da água, e que se acumulam na base do aquífero.
- *Light Non Aqueous Phase Liquid* (LNAPL): contaminantes que apresentam densidade menor que a da água, e que se acumulam na superfície freática, acima do nível d'água.

De acordo com Newell (1995), as principais propriedades dos contaminantes que controlam sua migração e distribuição, são:

- Densidade: definida como a massa da substância por unidade de volume. Uma outra forma comum de expressar essa propriedade é através da densidade relativa, definida como a massa da substância a uma determinada temperatura, pela massa do mesmo volume de água a essa mesma temperatura. Se o produto possui densidade específica menor que a da água (1,0), então ele será classificado como um LNAPL, caso contrário, ele será classificado como DNAPL. A densidade pode influenciar não apenas a flutuabilidade de um produto, mas também sua mobilidade em subsuperfície, uma vez que a condutividade hidráulica é uma função também da densidade do fluido. Variações de temperatura podem afetar a densidade de uma substância.
- Viscosidade: pode ser entendida como a resistência de um fluido em escoar em um determinado meio. Esta propriedade é inversamente proporcional a condutividade hidráulica, e depende da temperatura.
- Solubilidade: é a concentração máxima de uma substância que se dissolve em água pura a uma temperatura específica.

- Volatilidade: facilidade com que uma substância tem de passar do estado líquido para o gasoso. De acordo com Lyman (apud Penner, 2005), a concentração do contaminante no solo irá influenciar a taxa de volatilização, e será também influenciada por características do solo, tais como, umidade, movimento de ar, temperatura, porosidade, teor de carbono orgânico, porosidade, densidade e conteúdo de argila. As propriedades da substância que afetam sua volatilidade são a pressão de vapor e a solubilidade aquosa. O particionamento de um contaminante entre as fases líquida e vapor é descrito através da Lei de Raoult e da Lei de Henry:

$$\text{Lei de Raoult: } \rho_A = P_A x_A \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde,

ρ_A = pressão parcial

P_A = pressão de vapor de A

x_A = fração molar de A na fase líquida

$$\text{Lei de Henry: } K_H = \frac{C_{AR}}{C_{ÁGUA}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde,

K_H = constante de Henry

C_A = concentração da substância no ar

$C_{ÁGUA}$ = concentração da substância na água

3.3 Interação dos contaminantes com o solo

À partir de um vazamento de um contaminante orgânico em fase líquida, ocorre a interação do mesmo com o meio, e seu transporte em microescala, também chamada escala de poros, é governada pelas propriedades físico-químicas do contaminante e do meio impactado. Segundo Newell (1995), em macroescala, a complexidade do histórico de vazamentos e a heterogeneidade do meio tornam o processo de migração mais difícil de prever, contudo no desenvolvimento de modelos conceituais faz-se necessário a discussão em microescala, onde

deverão ser incorporadas também as observações em macroescala, isto é, provenientes das observações em campo.

O comportamento dos contaminantes em microescala, após a interação com o meio em subsuperfície, resulta em seu particionamento para diferentes fases. Segundo Penner (2005), as propriedades das várias substâncias que compõem os tipos de NAPLs, ao entrarem em contato com o solo, irão situar-se em três, quatro, ou até cinco fases distintas. Galanti (2008), cita classificações das fases definidas por diferentes autores:

- GUIGUER (1996) classifica em 3 fases: fase líquida, dissolvida e vapor;
- OLIVEIRA (1992) classifica em 3 fases: sorvida, livre e dissolvida;
- SAUCK et al. (1998) classifica em 4 fases: imiscível ou livre, residual, vapor e dissolvida;
- EPA (1996) classifica em 5 fases: vapor (no gás do solo), residual (retido por ação da capilaridade), adsorvido (na superfície das partículas sólidas, incluindo matéria orgânica), dissolvido, e fase livre;
- FETTER (1999) classifica em 3 fases: residual ou retida, livre e dissolvida.

De uma maneira geral, é possível prever como um contaminante orgânico, LNAPL, irá migrar através do solo.

Imediatamente após seu vazamento, o produto irá mover-se verticalmente pela ação da força da gravidade, através da zona não saturada, também chamada de zona vadosa. Se a quantidade de produto for pequena em relação a superfície do solo disponível para contato, ela poderá ficar retida nos poros e fraturas da zona vadosa, pela ação de forças capilares. Essa fração é também chamada de **fase residual** e é imiscível com a água e imóvel no meio poroso, portanto de difícil remoção pelas tecnologias de remediação convencionais de bombeamento.

Embora a fase residual seja considerada imóvel, variações do nível freático em contato com a fase residual, podem gerar um aporte constante de contaminantes em fase dissolvida, que atuará como uma fonte secundária de contaminação.

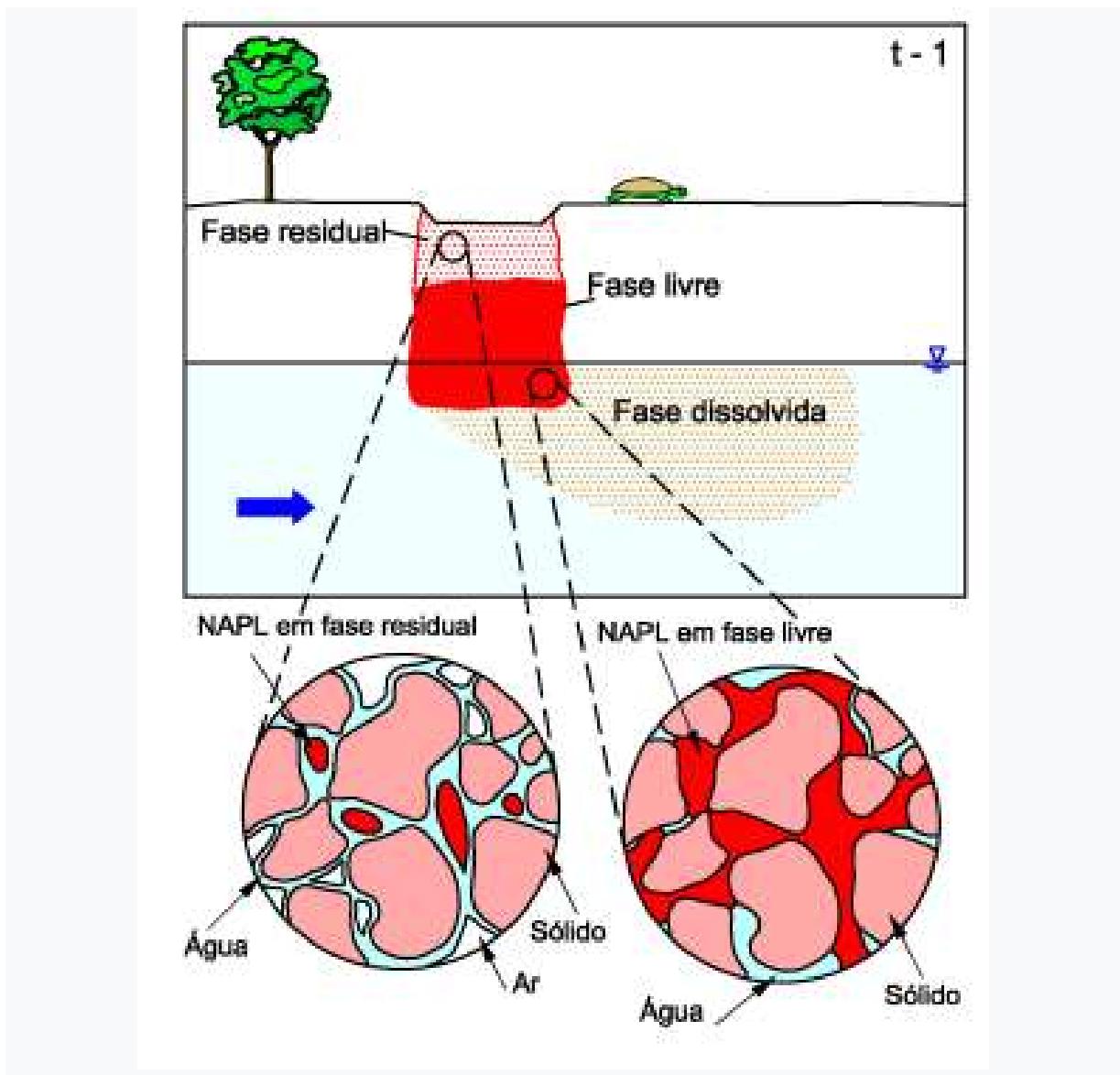
A presença de fase retida em maior ou menor proporção será ditada por diversos fatores, tais como, distribuição do tamanho dos poros, molhabilidade dos fluidos e do solo, tensão interfacial, gradientes hidráulicos, relações de viscosidade e densidade de fluidos, gravidade, forças de flutuabilidade e taxas de fluxo (Newell et.al, 1994).

Se a quantidade de NAPL derramado no meio for grande, a pluma irá migrar verticalmente em subsuperfície, até encontrar uma barreira física, como por exemplo camadas de baixa

condutividade, ou ser impactada por forças de empuxo, presentes na franja capilar. Desta forma, o NAPL poderá migrar lateralmente como uma **fase livre**, ao longo do limite superior da zona saturada. Dependendo das características do contaminante, uma parcela do NAPL pode dissolver-se em água e gerar uma **fase dissolvida** no aquífero, que irá migrar na velocidade e no sentido do fluxo da água subterrânea ou poderá gerar uma **fase sorvida** nos minerais do solo por pela fração de matéria orgânica nele presentes (Newell et al., 1994).

A Figura 3.1 apresenta uma ilustração do modelo conceitual multifásico de um contaminante em subsuperfície.

Figura 3.1. Modelo conceitual do fluxo multifásico de um contaminante em subsuperfície.



Fonte: Bertolo et al. (2018).

A tendência de um contaminante em particionar de uma fase para outra é descrita através dos coeficientes de particionamento, conforme exposto no capítulo anterior. O entendimento do meio físico e das características do contaminante serão de fundamental importância para embasar as ações de intervenção de uma área contaminada, porém, afirma Newell (1994), que a distribuição dos contaminantes não é um cenário estático, e pode variar ao longo do tempo, devido a implantação de medidas de remediação.

3.4 Estratégias e tecnologias de investigação de alta resolução

De acordo com a Agência Ambiental Americana, do inglês *United Nation Environmental Protection Agency* (USEPA, 2016), as investigações de alta resolução, do inglês *High Resolution Site Characterization* (HRSC) são estratégias e técnicas aplicadas em escala apropriada de medição e densidade de amostras, com o intuito de identificar a distribuição da contaminação e caracterizar o meio físico com elevada precisão, implicando em medidas de intervenção mais rápidas e efetivas. (ITRC, 2019)

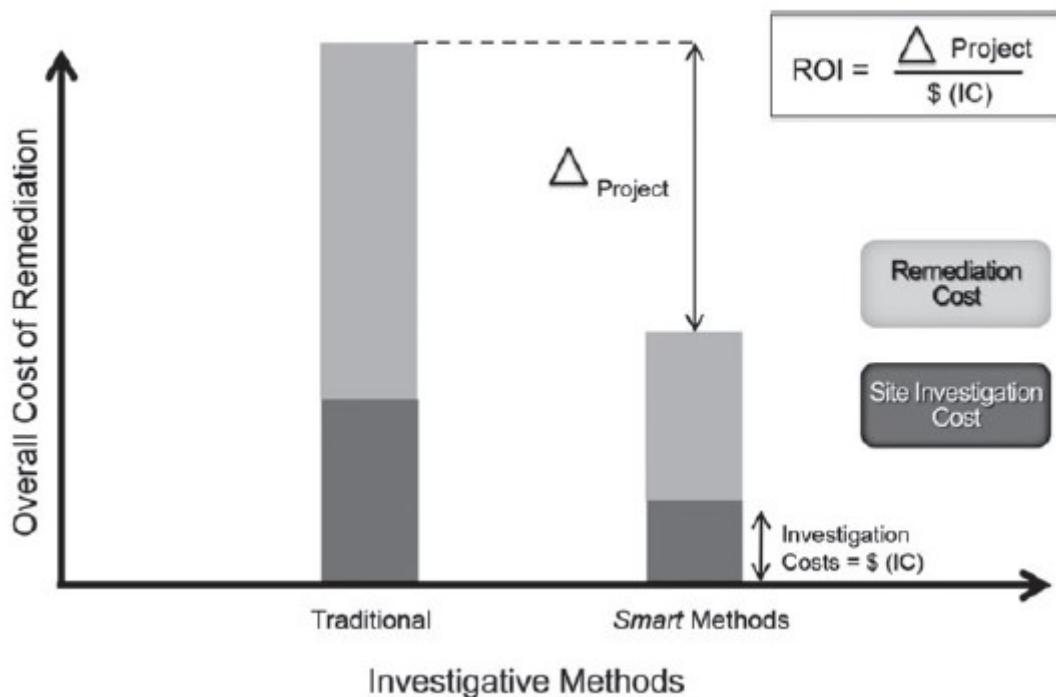
O Conselho Interestadual de Tecnologia e Regulação dos Estados Unidos (ITRC), define como Ferramentas Avançadas de Caracterização de Sites, do inglês *Advanced Site Characterization Tools* (ASCT), as ferramentas de rápida implementação e resposta, que podem ser usadas para formulação de modelos conceituais mais precisos e acurados.

O uso de tais ferramentas ampliou a capacidade de entendimento do comportamento dos contaminantes em subsuperfície, bem como do diagnóstico das complexas nuances do meio físico.

De acordo com Suthersan et al. (2015), através da correlação da distribuição da concentração dos contaminantes no solo, com os dados hidroestratigráficos e de permeabilidade fornecidos pela aplicação de tecnologias de alta resolução para investigação das áreas contaminadas, é possível mapear e distinguir entre as zonas de transporte e as zonas de retenção da massa, permitindo uma avaliação em tempo real das variabilidades que controlam o transporte de massa. A disponibilização de tais tecnologias permitiu uma leitura dinâmica dos dados de campo, levando a tomadas de decisão mais rápidas e assertivas, reduzindo assim os custos das investigações, e o desenvolvimento de modelos conceituais mais robustos.

Estudos realizados por Suthersan et al. (2015), mostraram que a cada dólar investido nas técnicas de alta resolução empregadas para definição do modelo conceitual de fluxo de massa, realizado durante a etapa de investigação detalhada, quando comparados aos métodos tradicionais de investigação, podem levar a uma redução de três a cinco vezes do custo aplicado para a remediação, o que o autor chamou de retorno das investigações (do inglês *return on investigations*). A Figura 3.2, mostra uma comparação geral dos custos evitados em um projeto de remediação, quando aplicadas técnicas de alta resolução para investigação da área.

Figura 3.2. Redução de custos de projetos de intervenção como consequência de modelos conceituais desenvolvidos com base em investigações de alta resolução para formulação de um modelo de fluxo de massa.



Fonte: Suthersan et al. (2015).

A Cetesb, através da publicação da DD nº038/2017, recomenda o uso de métodos de investigação de alta resolução na etapa de investigação detalhada das áreas onde identifica-se uma complexidade associada ao meio físico e à distribuição da contaminação, bem como, para identificação de fontes primárias não mapeadas em etapas anteriores.

A definição da escala de investigação será determinante na caracterização de um site. O conceito de representatividade demanda que a escala espacial, temporal, das substâncias químicas de interesse e demais dados do modelo conceitual, seja a mesma escala necessária para se tomar as decisões necessárias para alcançar o objetivo pretendido com o projeto, como por exemplo, qual a massa a ser removida ou tratada pela remediação, ou qual o tipo de tratamento mais apropriado (Crumblin, 2002, apud. Nielsen, 2006, p.49).

Segundo o ITRC (2019), a escala adequada de medições deve considerar os seguintes critérios:

- Dimensão vertical da amostra: tamanho pequeno da amostra;
- Espaçamento vertical entre as amostragens: minimização do espaçamento vertical entre os pontos de amostragem;
- Espaçamento horizontal entre as amostras: minimização do espaçamento horizontal entre os pontos de amostragem;
- Sondagens organizadas ao longo de *transects* orientados transversalmente (perpendiculares) à direção prevista de transporte de contaminantes

O ITRC (2019) divide as ferramentas de alta resolução em quatro grandes categorias:

1. Ferramentas de detecção direta:

São ferramentas de varredura para medição dos parâmetros de interesse por contato direto ou amostragens discretas, capazes de rapidamente e eficientemente detectar a presença de contaminação e caracterizar as condições do meio. São geralmente aplicadas através do uso da tecnologia *direct-push*¹, e podem ser desenvolvidas em uma variedade de escalas. Seus resultados podem refinar o modelo conceitual, bem como subsidiar um projeto de remediação robusto, capaz de englobar as características de heterogeneidade do meio, dinâmica hidráulica, e a distribuição de massa, através da detecção da presença de compostos orgânicos voláteis e NAPLs. Alguns exemplos deste tipo de ferramentas são:

¹ Direct-push ou cravação contínua, consiste em uma técnica de amostragem por percussão, composta por uma ferramenta tubular oca de aço carbono como amostrador, com comprimentos típicos de 1,20 a 1,50m, e 40 a 70 mm de diâmetro interno, contendo em seu interior um tubo plástico transparente (*liner*), onde serão recuperadas as amostras de solo após a cravação.

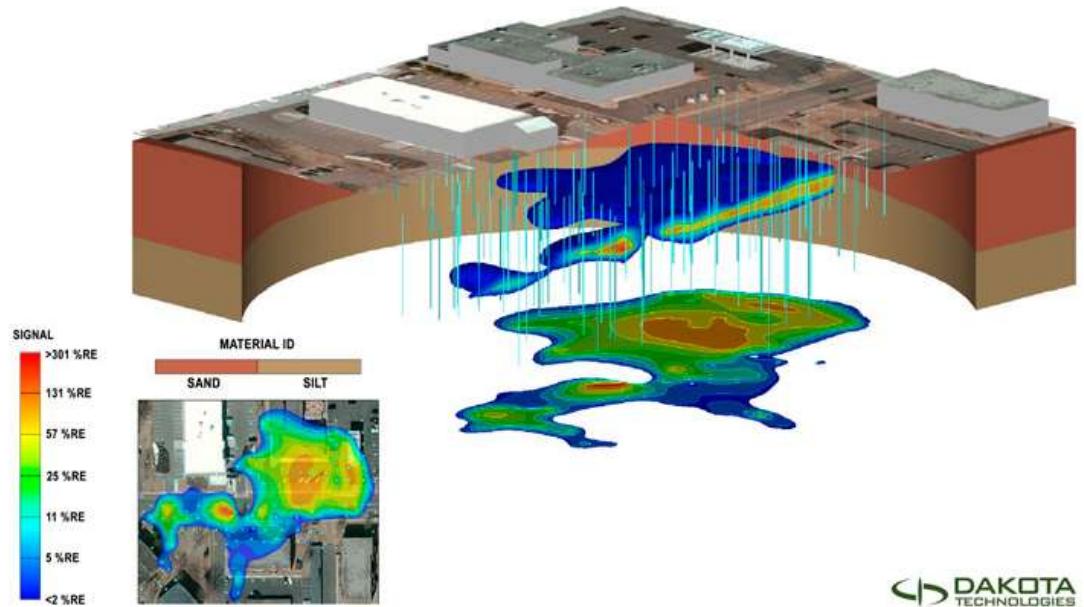
i. Fluorescência Induzida por Laser (Laser Induced Fluorescence - LIF)

Por meio desta ferramenta é possível mapear em tempo real, zonas com presença de contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), presentes no NAPL ao longo de uma sessão vertical. A detecção é qualitativa a semiquantitativa, e os resultados são obtidos através da emissão de um laser que será capaz de excitar os elétrons de um determinado NAPL, a estados de maior energia. Ao retornar para o estado inicial de energia, ocorre o fenômeno de fluorescência, onde são emitidos fôtons com comprimentos de onda menores que os do laser. O fenômeno é captado através de um sensor acoplado a ponteira de cravação, que captará a proporção entre o fluxo de radiação incidente e o fluxo refletido. Esta proporção é denominada reflectância. A resposta da ferramenta é dada em porcentagem de reflectância relativa à resposta de um padrão de calibração do emissor de referência. (ITRC, 2019)

A aplicação da ferramenta em pontos espacialmente distribuídos dentro de uma determinada área, permite a obtenção da variabilidade horizontal do NAPL, bem como, sua variabilidade vertical, ou da espessura do NAPL.

O LIF não apresenta boa resposta para detecção de contaminantes nas fases dissolvida e vapor (ITRC, 2019). A Figura 3.3 mostra o modelo conceitual de uma área cuja ferramenta LIF foi utilizada em conjunto com sondagens *direct-push* para delineamento da pluma de fase livre. A alta densidade de resultados permitiu a visualização em um modelo tridimensional.

Figura 3.3. Modelo Conceitual de uma área com a aplicação da tecnologia LIF



Fonte: ITRC (2019).

ii. Optical Imagem Profiler (OIP)

Esta ferramenta baseia-se no mesmo princípio de funcionamento do LIF, em que através da emissão de um feixe luminoso, neste caso um Light-Emitting Diode (LED), acoplado a uma ponteira de cravação no solo, induzirá o fenômeno de fluorescência nas moléculas do NAPL presente em subsuperfície. Um sensor captará a reflectância, e sua resposta se dará em porcentagem de fluorescência relativa à resposta de um padrão de calibração do emissor de referência. (ITRC, 2019)

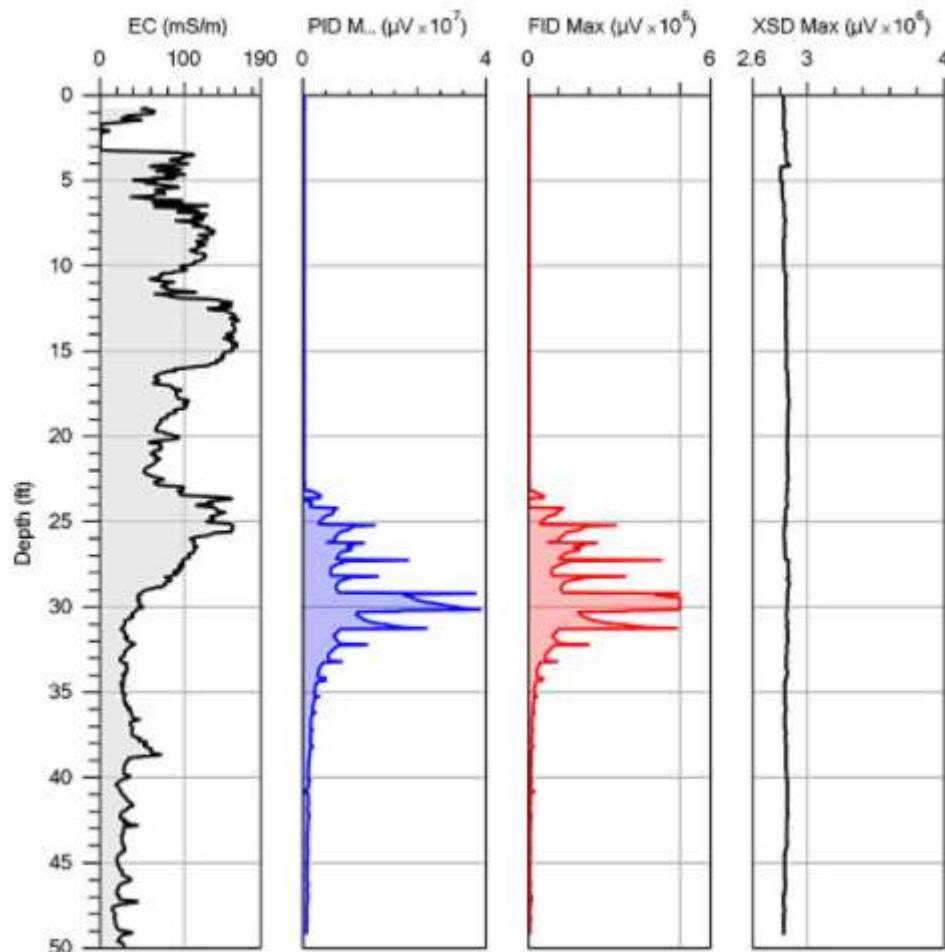
iii. Membrane Interface Probe (MIP)

Diferentes tipos de sensores acoplados a uma ponteira de cravação contínua, faz com que esta ferramenta seja capaz de gerar dados qualitativos sobre a presença de contaminação. A ferramenta consiste em uma sonda equipada com uma pequena membrana permeável a gás conectada a um fluxo de gás inerte que é direcionado para um ou mais detectores (por exemplo, um PID). A sonda também contém um aquecedor de bloco e uma pequena matriz EC. O MIP pode detectar VOCs e alguns compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs) na subsuperfície e gera registros em tempo real da resposta do detector. A ferramenta é normalmente usada para avaliar as concentrações relativas de hidrocarbonetos ou solventes no subsolo e a profundidade de sua ocorrência.

Em conjunto com outras ferramentas e sensores de detecção direta, o MIP permite uma ampla compreensão do meio físico e da distribuição dos contaminantes nas zonas de fluxo e armazenamento (ITRC, 2019).

A Figura 3.4 mostra a resposta dos sensores da sonda quando aplicada a investigação de uma área contaminada por gasolina. O primeiro gráfico mostra os valores de resposta da condutividade elétrica (EC), o segundo e terceiro gráficos mostram as respostas a presença de hidrocarbonetos (sensores PID e FID), enquanto o último gráfico mostra a resposta a detecção de solvês clorados no meio (sensor XSD).

Figura 3.4. Resposta dos sensores de uma sonda MIP na investigação de uma contaminação por gasolina.



Fonte: ITRC (2019).

2. Ferramentas geofísicas de sondagem:

Estimam os parâmetros de interesse através de medições do contraste entre propriedades físicas dos materiais, por exemplo, contrastes observados em uma radiação gama, podem ser relacionados com mudanças nas camadas litológicas. Ferramentas geofísicas são aplicadas geralmente quando métodos de detecção direta não são aplicáveis, como por exemplo em formações muito densas, ou grandes profundidades. São exemplos desse tipo de ferramenta: sondas para medição da temperatura e resistividade do fluido ao longo do perfil do poço; dispositivo para fornecer o perfil vertical do diâmetro do poço; televisionamento óptico e acústico da parede de sondagens (OTV – *Optical Televiwer* e ATV – *Acoustic Televiwer*); detector passivo de radiação gama natural; medidores de vazão de poço.

3. Ferramentas geofísicas de superfície:

São ferramentas geofísicas não intrusivas para caracterização em subsuperfície, capazes de realizar medições indiretas de propriedades físicas dos materiais, através da resposta de sinais naturalmente ou artificialmente produzidos por meio de instrumentos portáteis. Fornecem um retrato de características que controlam o transporte de contaminantes em subsuperfície, e da contaminação, mas não são capazes de detectar as concentrações de contaminantes específicos. São exemplos deste tipo de ferramenta: equipamentos de resistividade elétrica e equipamentos de tomografia sísmica.

4. Ferramentas de sensoriamento remoto:

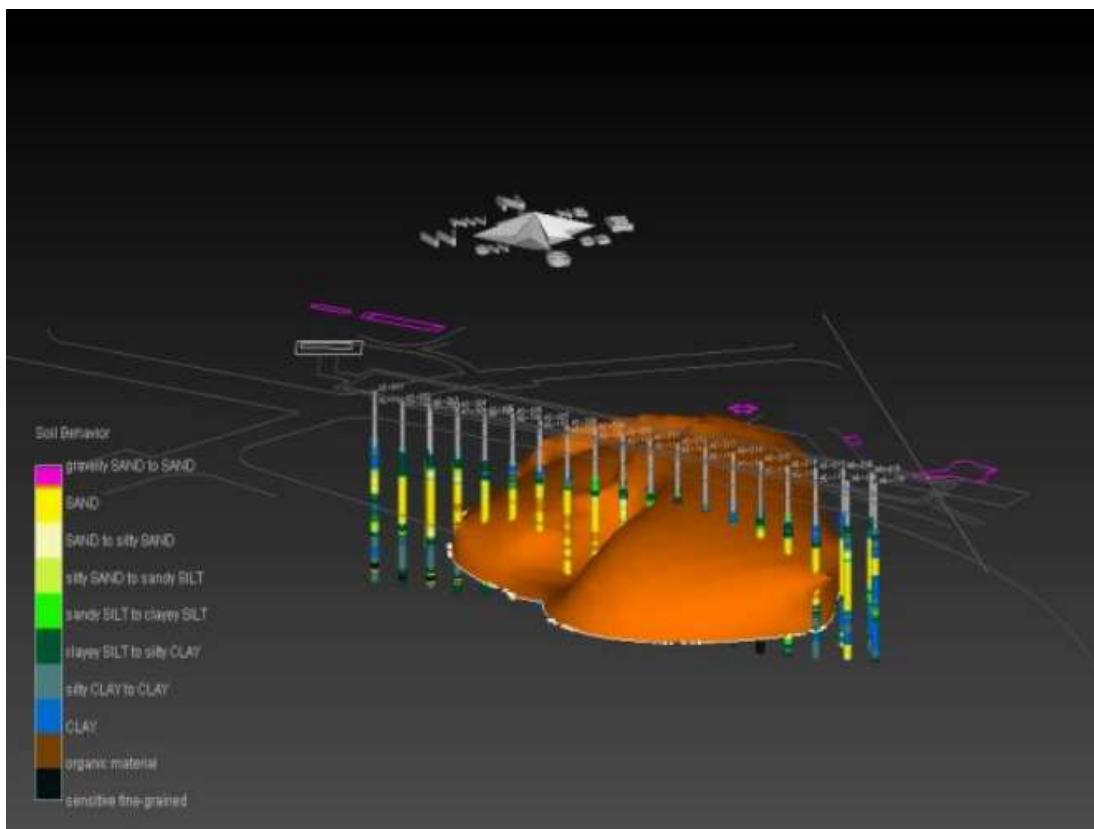
Ferramentas e métodos que geralmente usam sensores via satélite ou aeronaves para detectar e classificar objetos na superfície terrestre, na atmosfera, ou na superfície da água, através da propagação de sinais eletromagnéticos. Um exemplo que vem sendo popularizado no gerenciamento de áreas contaminadas, é o uso de drones para o mapeamento e caracterização de sites.

3.4.1 Representação Trimensional

A aplicação de ferramentas de representação 3D, aliadas ao denso conjunto de dados provenientes de investigações de alta resolução, têm sido utilizadas para o desenvolvimento de modelos conceituais cada vez mais realistas da área contaminada.

A abordagem tridimensional, empregando uma variedade de métodos e ferramentas de investigação, permite um delineamento muito preciso de contaminação do subsolo, características físicas críticas, características importantes que controlam movimento do contaminante e estimativas precisas da massa nas diferentes fases (Nielsen, 2006 pg.50).

Figura 3.5. Visualização 3D de um modelo conceitual de um componente de remediação.



Fonte: EPA (2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido através do estudo de caso de uma área industrial onde foi realizada a quantificação da massa de contaminantes em fase livre, durante investigação para remediação. A avaliação da metodologia para a quantificação da massa e suas incertezas, foi desenvolvida através das seguintes etapas:

- a) Revisão das propriedades do solo e dos contaminantes que afetam seu comportamento em subsuperfície, bem como das metodologias de investigação aplicadas para criação de modelos conceituais e especificamente para a delimitação da massa de contaminantes orgânicos voláteis em fase livre;
- b) Caracterização da área de estudo e da substância química de interesse;
- c) Análise das possíveis fontes de erro do modelo utilizado e de ferramentas de alta resolução aplicáveis para a minimização das incertezas.

4.1 Histórico da área de estudo

A área de estudo está localizada na região metropolitana de São Paulo, pertencente a uma indústria do ramo químico/petroquímico, inserida em um polo industrial consolidado. Suas atividades tiveram início na década 1978.

Como parte de seu processo produtivo, fazia-se o uso de um solvente orgânico, basicamente composto por Isoctano.

Em 1998, quando foi iniciado o gerenciamento ambiental da área, foi detectada a presença de compostos orgânicos voláteis em poços instalados no interior do empreendimento. As investigações realizadas nos anos subsequentes mostraram que a área estava impactada pela presença do Isoctano, encontrado principalmente em fase livre.

Investigações complementares delimitaram a extensão da pluma e a implantação de medidas de remediação foram iniciadas a partir de 2001. Em 2003, houve a eliminação da fonte primária, e um sistema de remediação de extração multifásica iniciou sua operação em 2004.

Após anos de operação do sistema de remediação, em 2016 foi realizada nova investigação com a aplicação de metodologias e a ferramentas disponíveis, a fim de refinar a distribuição do

contaminante e subsidiar as decisões quanto as medidas de intervenção atuais e futuras. Os resultados indicaram perfil relativamente homogêneo do solo e os centros de massa de isoctano remanescentes na área. Neste mesmo ano, o sistema de remediação foi descontinuado e estudos complementares foram conduzidos a fim de avaliar a dinâmica e disponibilidade de produto móvel no meio poroso. No período foram mantidas medidas de remoção passiva.

Em 2018, com base nas orientações dispostas no Decreto Estadual Paulista nº 59.263/2013 e na Decisão de Diretoria nº 038/2017/C da Cetesb, foi protocolado um plano de Intervenção para a área, onde foi apresentado estudo de alternativas de remediação e a quantificação da massa de contaminante remanescente em fase livre.

Em 2019 entrou em operação um novo sistema de remediação de duas fases, visando a máxima remoção da massa de contaminante prontamente disponível nas fases dissolvida, vapor e sobretudo em fase livre.

Após o período de um ano, a avaliação da performance do sistema estimou uma remoção da massa de fase livre que superou a massa previamente estimada em mais de 60%.

4.2 Caracterização do meio físico

De acordo com as informações disponíveis sobre a área, o local possui um perfil de solo natural (saprólico), composto principalmente por frações finas de areia-siltosa a argilosa com presença de micas, apresentando compactação média a baixa e coloração variável, predominando a cor marrom avermelhado.

Na camada de saprólico é possível diferenciar cinco prováveis litotipos devido a diferenças granulométricas sutis, conforme descrito a seguir:

- Solo silto-argiloso: com coloração que varia de marrom a avermelhado, e presença de micas e matriz fina que ocorre em grande parte do saprólico;
- Areia siltosa a argilosa: pacotes com menor presença de matriz finas (silte e argila) que ocorre na forma de lentes descontínuas, de forma interdigitada ao litotipo descrito acima;
- Solo arenoso: se apresenta em formas de lentes ao longo dos perfis;
- Argila orgânica: de coloração marrom a preta, apresenta formato lenticular descontínuo; e

- Argila arenosa: de coloração cinza a amarelada, aparece em formas de lentes ao decorrer das seções.

A hidrogeologia local é caracterizada pela presença de um aquífero livre, poroso, cujo nível d'água apresenta-se na profundidade de 2,0 metros e se estendendo abaixo de 14,5 metros.

O aquífero possui, de modo geral, baixa condutividade hidráulica (10^{-7} a 10^{-11} m/s).

A Tabela 4.1 apresenta os principais parâmetros físicos do solo, conforme informações apresentadas em relatórios técnicos da área.

Tabela 4.1. Parâmetros do Meio Físico

Parâmetro	Valor
Porosidade total (média)	55,8 %
Porosidade efetiva	13,4 %
Fração de carbono orgânico (média)	0,69 g Carbono/kg solo
Teor de matéria orgânica (média)	1,42 %

Fonte: Relatórios da área em estudo do ano de 2021.

4.3 Caracterização do contaminante

A principal SQI da área em estudo é o Isoctano, que possui fórmula molecular C_8H_{18} (CAS NUMBER 540-84-1). Esta substância possui vários isômeros, isto é, compostos que possuem a mesma fórmula molecular, porém, diferentes fórmulas estruturais. O único isômero referenciado pela EPA, é o 2,2,4 Trimetilpentano (EPA, 2017).

O Isoctano ocorre na forma de líquido incolor, usado principalmente na alquilação de reações de isobuteno e butileno para derivar combustíveis de alta octanagem (EPA, 2017). Possui odor semelhante a gasolina, é facilmente inflamável e é considerado insolúvel em água (EMBRAPA, 2001).

A Tabela 4.2. apresenta as propriedades físico-químicas do Isoctano.

Tabela 4.2. Propriedades Físico-Químicas do Isoctano.

Propriedade Físico-Química	Valor de Referência
Densidade Relativa (água=1)	0,69
Solubilidade em Água	Insolúvel
Pressão de Vapor a 21°C (mmHg)	40,6
Densidade Relativa do Vapor a 20°C (ar=1)	3,94

Fonte: EMBRAPA (2001).

4.4 Metodologia aplicada para a estimativa da massa de contaminante

Em 2018, foi feita a estimativa da massa de contaminantes presentes na área de estudo. Para fins deste estudo serão abordadas apenas as massas estimadas em fase livre e retida.

A estimativa da massa em fase livre no aquífero foi calculada com base nos resultados obtidos nos monitoramentos de níveis de fluídos dos poços de monitoramento instalados. Para tal, foi feita a correção da espessura aparente de fase livre para a espessura real, baseada na gravidade específica do produto. As Equações 4.1 e 4.2 foram utilizadas.

$$tg = t \cdot (1 - SG) - ha \quad (Equação\ 4.1)$$

Onde,

tg = espessura real da fase livre;

t = espessura aparente da fase livre;

SG = gravidade específica do produto;

ha = distância da base da fase livre ao nível d'água

O volume de fase livre foi estimado com base no produto entre a área de abrangência dos poços que apresentaram detecção de fase livre na campanha de monitoramento analisada, pela espessura da fase livre calculada através da Equação 4.1. À partir deste resultado, a massa foi obtida através da Equação 4.2.

$$M_{fl} = V_{fl} \cdot SG \quad (Equação 4.2)$$

Onde,

M_{fl} = massa de fase livre;

V_{fl} = volume de fase livre;

SG = gravidade específica do produto.

O resultado de massa obtida através dos cálculos foi de aproximadamente 2,7 t de fase livre de isoctano.

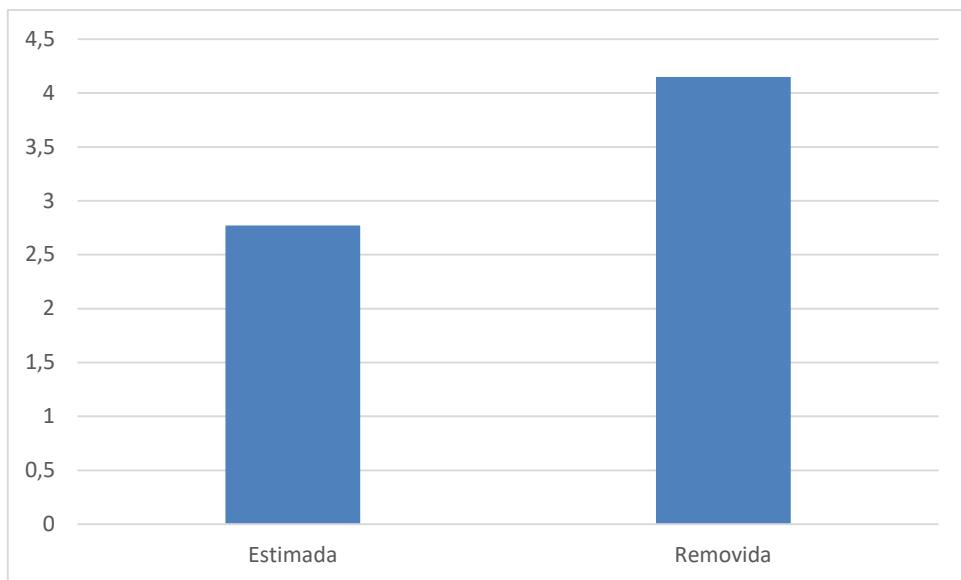
A massa de isoctano em fase retida, foi estimada apenas para a camada de solo insaturado, com base na cubagem de áreas selecionadas, a partir dos resultados de amostras de solo coletadas entre os anos de 2014 e 2016. Para tanto, foi utilizada também uma abordagem conservadora, considerando uma extração das maiores concentrações pontualmente detectadas, e sua distribuição homogênea em todo o perfil do solo. De igual maneira, foi feita a extração, considerando que todo o volume de solo do cubo continha esta mesma concentração, e para os cubos com ausência de dados, foram atribuídos valores médios das amostras próximas. Desta forma, a massa de isoctano retida no solo insaturado, foi estimada em 442,9 kg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A implementação de medidas de intervenção após o estudo de alternativas de remediação e a quantificação da massa de contaminante remanescente em fase livre na área, ocorreu entre 2018 e 2019. Após o período de um ano de operação do sistema de remediação para extração em duas fases, compreendido entre 2019 e início de 2020, foi feita a avaliação da e verificou-se que a estimativa da massa de fase livre removida ultrapassou a massa previamente estimada.

A Figura 5.1 mostra a comparação entre a massa de fase livre removida, e a massa estimada.

Figura 5.1. Massa de fase livre de isoctano estimada vs removida (ton).



Comparativamente, dentro de um curto período de operação do sistema, a massa removida foi mais que 60% maior que a massa inicialmente estimada, e a área permanece em processo de remediação, podendo potencialmente resultar em uma massa final ainda maior, e uma discrepância ainda maior da massa de fase livre estimada.

A estimativa da massa de LNAPL conforme a metodologia tradicional utilizada no caso em estudo, baseada nas espessuras de NAPL medidas de forma pontual em poços de monitoramento, foi e ainda é amplamente utilizada no gerenciamento de áreas contaminadas, e foi batizada como “modelo de panqueca” (do inglês *pancake model*).

O modelo de panqueca recebe esse nome, pois assume que o LNAPL após atingir a zona saturada, flutua acima do lençol freático de modo contínuo e com uma distribuição homogênea,

independentemente da variação do nível freático e da ação de outras variáveis do meio e do contaminante (Riyis, 2019). Sabe-se atualmente que este é um modelo incorreto e muito simplista para delinear a realidade do meio complexo e heterogêneo que se caracteriza em subsuperfície, nos espaços porosos acima e abaixo do lençol freático (MASSDEP, 2016).

De acordo com o ITRC (2018), alguns dos principais equívocos cometidos no entendimento da presença de LNAPL em subsuperfície, assumidos pelos métodos convencionais e o modelo de panqueca, estão relacionados a sua ocorrência em poços de monitoramento e a espessura pontualmente detectada que é extrapolada em valores médios para toda a área.

A ocorrência de produto em fase livre em poços de monitoramento indica a presença de LNAPL acima da saturação residual em sua proximidade, porém, não é factível assumir que todos os poros do solo, e consequentemente todo o volume de solo da área de abrangência dos poços com detecção, estarão preenchidos com o contaminante, uma vez que os poros serão também preenchidos por outros fluídos, tais como a água e o ar (ITRC, 2018).

Adicionalmente, a espessura de um LNAPL detectada em um poço de monitoramento poderia ser extrapolada para a espessura presente em toda a formação geológica do aquífero, caso sua geologia pudesse ser considerada homogênea, isto é, desconsiderando a heterogeneidade do meio, e considerando ainda que ele fosse pouco afetado por flutuações no nível d'água (ITRC, 2018). Sabe-se atualmente que as variações no nível d'água irão promover a migração do contaminante para áreas não contaminadas, ou regiões com baixa saturação de LNAPL. O que resultará em uma redução no LNAPL móvel e a ocorrência de uma fase trapeada e imóvel nos poros do solo (ITRC, 2018).

O que comumente se observa, é que tais inferências implicarão em uma estimativa do volume/massa de NAPL superestimada em relação à realidade, principalmente por extrapolar as espessuras detectadas pontualmente nos poços para toda a área de abrangência. No entanto, na área foco do estudo deste trabalho, o que se observou foi uma subestimativa da massa através do modelo.

A caracterização da área e da SQI, baseados nos relatórios pretéritos da área e em dados da literatura, permitem avaliar alguns importantes aspectos e características do meio físico que estão intimamente ligados ao processo de armazenamento e fluxo da massa de contaminantes e podem ser citados como incertezas do modelo e possíveis fontes de erro para a subestimativa da massa de NAPL.

As características do meio físico na área mostraram a presença de um substrato caracterizado por aterro e solos de alteração com textura predominantemente fina, composta principalmente por siltes areno-argilosos, com baixa condutividade hidráulica, e algumas lentes com frações mais arenosas e a presença de argila orgânica. De modo geral, pode-se dizer que o perfil do solo é bastante heterogêneo, contemplando ao menos cinco litotipos diferentes, e condutividades hidráulicas variando em até quatro ordens de grandeza. Tais heterogeneidades, conforme discutido anteriormente, influenciarão diretamente as vias de percolação dos contaminantes em subsuperfície.

Os dados da área mostram uma porosidade total média alta, acima de 55%. Por outro lado, sua porosidade efetiva de apenas 13,4%, implica em uma baixa vazão específica, isto é, uma baixa capacidade de fornecer água/NAPL sobre a influência da gravidade, e consequentemente uma maior retenção específica.

A existência de um significativo gradiente hidráulico, com nível d'água detectada nos poços de monitoramento variando de 2 a 14,5 metros de profundidade, aliado a operação do sistema de remediação de extração multifásica que operou na área, podem ser associados a migração do produto ao longo do perfil vertical do solo, através do fluxo da água subterrânea. Estes fatos associados a propriedade de um contaminante pouco solúvel, resultaram em uma importante fase residual do contaminante, que provavelmente ficou retida na porosidade intergranular do solo ao longo do perfil vertical e tem atuado como uma fonte secundária de aporte contínuo de contaminante.

Através da análise do relatório técnico do estudo de caso, verifica-se que a estimativa da massa em fase retida foi realizada apenas para a camada insaturada do solo, onde foi aplicada uma abordagem conservadora, considerando uma extração das maiores concentrações pontualmente detectadas, e sua distribuição homogênea em todo o perfil do solo, e para os cubos com ausência de dados, a atribuição de valores médios das amostras próximas. Pode-se afirmar que tal metodologia contribuiu para uma subestimativa da massa de NAPL retida no solo. De acordo com Riyis et al (2019),

Na maioria das fontes secundárias, não é o NAPL móvel que contém a maior massa de SQI, nem é quem sustenta uma pluma ao longo do tempo, mas sim a massa de NAPL residual, que está imobilizada nas unidades hidroestratigráficas de baixa condutividade hidráulica (zonas de armazenamento).

Desta forma, o significativo gradiente hidráulico, e a heterogeneidade do meio, com a presença de lentes de argila e areia que se intercalam por vezes no terreno, são de suma importância para avaliação das zonas de armazenamento e transporte, e sua amostragem de forma representativa através de uma investigação detalhada com uso da metodologia de amostragem de perfil completo do solo se faz imprescindível para minimizar as incertezas em um modelo conceitual para quantificação da massa de contaminantes.

É possível também questionar a ocorrência de incertezas referente a questões de escala e representatividade dos dados analisados. De acordo com MassDep (2016), o uso de dados de espessura de produto em fase livre em poços de monitoramento como uma linha de evidência para a caracterização de um LNAPL, irá depender de três importantes fatores: (1) poços de monitoramento instalados conforme normas técnicas, isto é, intervalo da seção filtrante se estendendo pela zona de flutuação do nível d'água, mesmo em períodos de rebaixamento do lençol; (2) seleção da malha de poços adequada em número e distribuição espacial a fim de garantir a abrangência de todo o limite da pluma; (3) frequência de amostragem adequada para levar em conta as flutuações sazonais do lençol freático que podem afetar significativamente as espessuras medidas (e a ocorrência) de LNAPL.

Poços de monitoramento com seções filtrantes instaladas em desacordo com as normas técnicas, podem resultar em informações que não condizem com as camadas de interesse, em outras palavras, irá contabilizar contribuições que serão responsáveis pela diluição da concentração da SQI em uma amostra. Quanto a seleção da malha de poços, ainda de acordo com MassDep (2016), sua delimitação dependerá do modelo conceitual da área, suas heterogeneidades e caminhos de fluxo preferencial. É recomendado que sua abrangência espacial seja delimitada por poços que nunca apresentaram produto em fase livre em uma série histórica.

A respeito da malha de poços e detecções de fase livre utilizadas no modelo, é relatado que os dados foram obtidos através dos resultados de uma única campanha de amostragem, que ocorreu entre os meses de dezembro e fevereiro. MassDep (2016) afirma que uma frequência adequada de amostragem para avaliar a estabilidade de uma pluma de LNAPL, é geralmente realizada com frequência trimestral durante ao menos o período de um ano, com eventos de amostragem ocorrendo em condições de lençol freático alto e baixo.

Desta forma, é possível inferir que as flutuações sazonais não foram consideradas na metodologia utilizada. De uma forma geral, os meses de dezembro a fevereiro, quando os dados de espessura de fase livre nos poços foram coletados, correspondem aos meses de maior

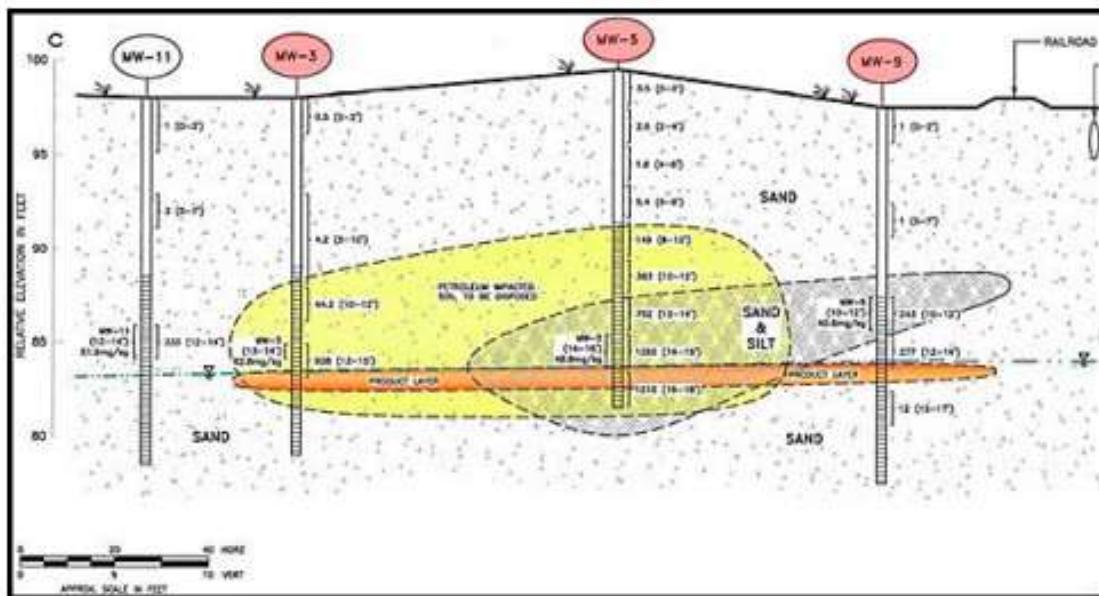
pluviosidade, o que implica em uma elevação do lençol freático e a ocorrência de uma significante fase trapeada nas camadas de solo abaixo do lençol freático.

Com base nas metodologias de quantificação aplicadas, e das incertezas anteriormente discutidas, a seguir são apresentados brevemente dois exemplos de estratégias de alta resolução que foram utilizadas para refinar o modelo de uma área impactada por NAPL, e delimitar de forma mais precisa a massa de contaminante. Tais metodologias poderiam ser aplicadas também a área foco do presente estudo.

Delimitação da massa de fase livre através da tecnologia LIF

Um estudo de caso divulgado pelo ITRC (2019), mostrou o uso da ferramenta LIF/UVOST para a delimitação e quantificação da contaminação em uma área de armazenamento de petróleo desativada em New Hampshire, nos Estados Unidos. Durante a investigação inicial do site foram utilizados os chamados métodos tradicionais de investigação, com a realização de sondagens para amostragens pontuais, e instalação de poços de monitoramento, que mostraram que a área impactada estaria em profundidades entre 3 e 5 metros (Figura 5.2).

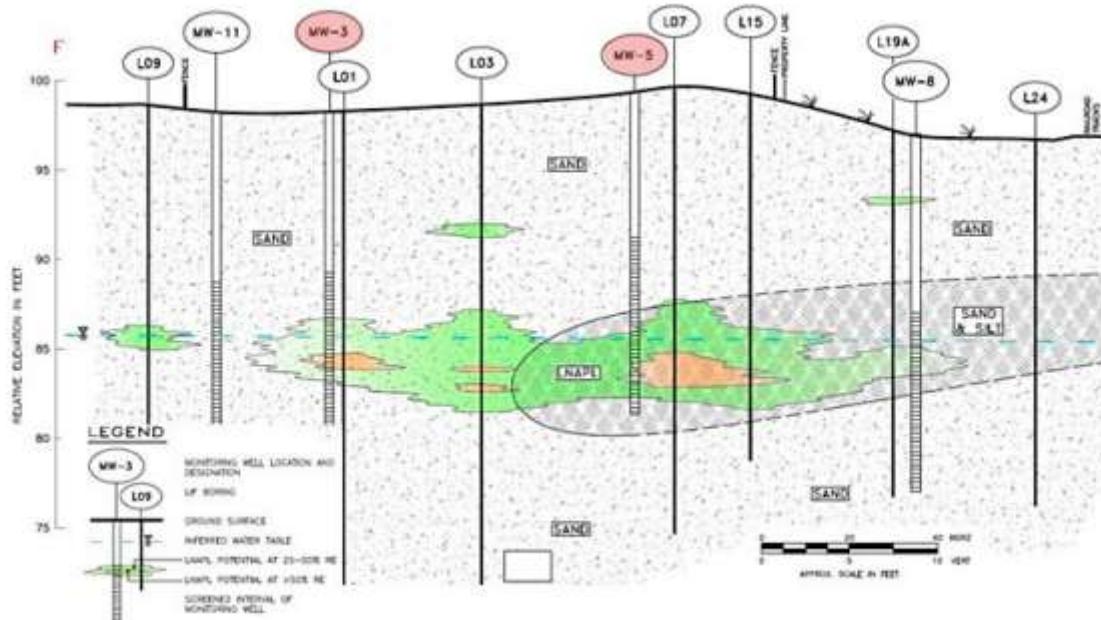
Figura 5.2. Modelo conceitual inicial com dados obtidos através de técnicas de investigação tradicionais para o site em New Hampshire



Fonte: ITRC (2019).

Apesar da investigação ter auxiliado no entendimento da geologia e da extensão horizontal da contaminação, foi selecionada outra técnica capaz de refinar o entendimento principalmente sobre a extensão vertical da contaminação. A técnica selecionada foi a perfuração do solo por *direct push* utilizando uma sonda LIF/UVOST, que foi aplicada a um total de 26 sondagens. Os resultados mostraram a extensão vertical da contaminação abaixo do nível freático, o equivalente a aproximadamente 7 metros de profundidade, isto é, 3 metros mais profundos do que estimado previamente. E a espessura da fase livre na zona impactada foi estimada em até 2 metros, ao invés dos 0,3 m inicialmente detectados através dos poços de monitoramento (Figura 5.3).

Figura 5.3 Modelo conceitual atualizado do site em New Hampshire com a aplicação de ferramentas de alta resolução.



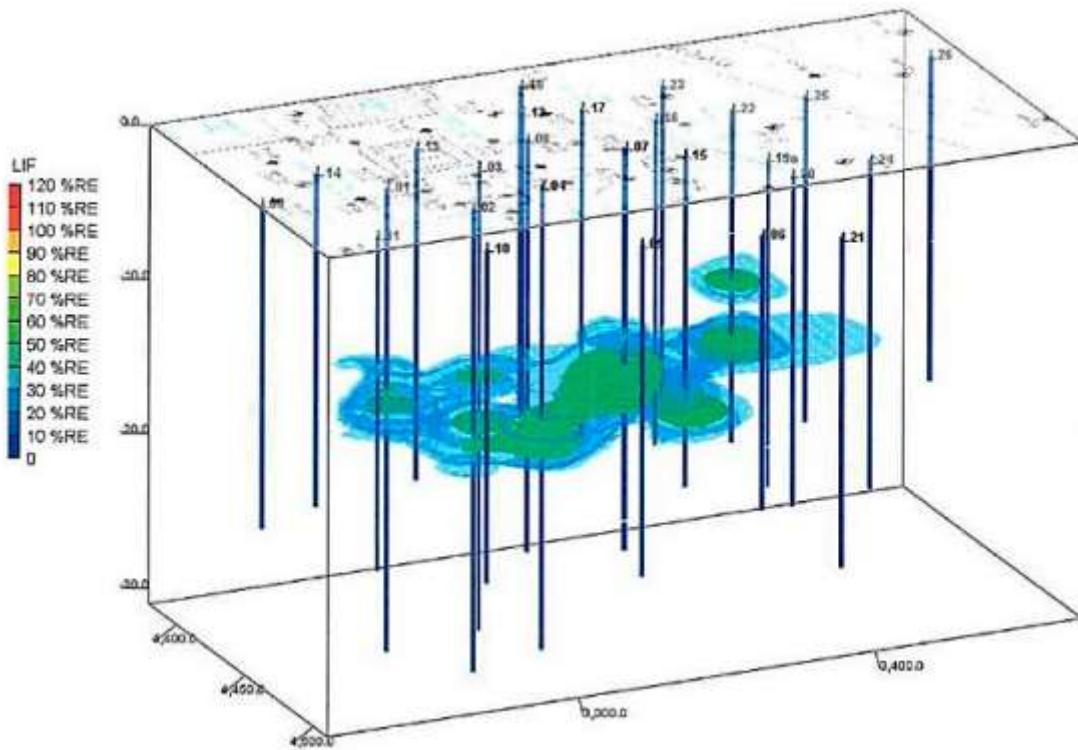
Legenda:

- LNAPL potencial em 25-50% RE
- LNAPL potencial em >50% RE

Fonte: ITRC (2019).

Semelhantemente ao caso apresentado para o composto Isoctano, o modelo conceitual de New Hampshire apresentava uma subestimativa do volume de fase livre, principalmente devido às incertezas referentes a escala vertical do impacto. A maior densidade de pontos analisados, aliado a tecnologia de alta resolução e rápida resposta, com a aplicação da tecnologia LIF e o desenvolvimento de um modelo 3D da área, permitiram o refinamento do modelo conceitual da área impactada em New Hampshire e uma maior precisão na estimativa do volume de produto em fase livre (Figura 5.4).

Figura 5.4. Representação 3D da pluma de LNAPL.



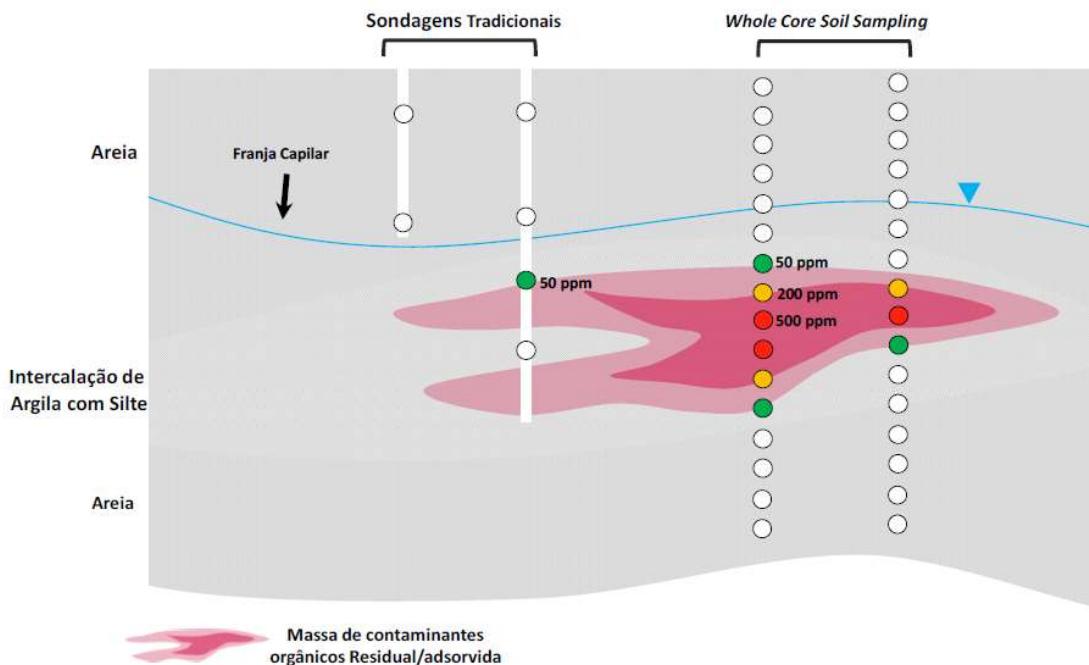
Fonte: ITRC (2019).

Delimitação da fase retira através da amostragem de solo de perfil completo

Um estudo de caso realizado por Vilar et.al (2018), em uma área fonte de solventes clorados, dentro de uma indústria metalúrgica, utilizou a metodologia de alta resolução de amostragem de solo de perfil completo (do inglês *Whole Core Soil Sampling*) para mapeamento dos impactos da contaminação no solo, e coleta de dados para identificação dos centros de massa.

Esta metodologia consiste na densidade na coleta de amostras de solo, principalmente nas camadas de baixa permeabilidade (zona de armazenamento) (Figura 5.5).

Figura 5.5. Comparação entre a metodologia tradicional e de alta resolução para amostragem de solo.

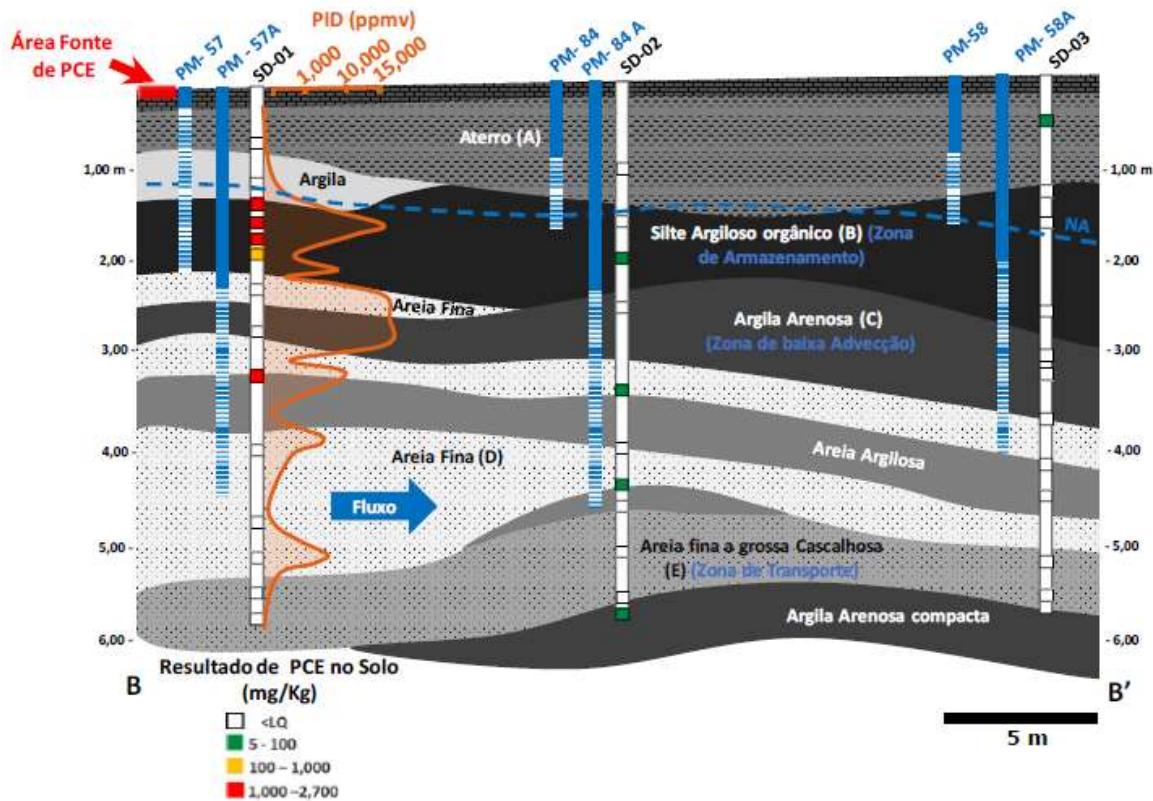


Fonte: VILAR et.al (2018).

No total foram realizadas 3 sondagens, nas quais foram coletadas 38 amostras. As amostras foram coletadas de acordo com as referências normativas NBR 16344:2015 e ASTM D4547:2015.

Os resultados analíticos mostraram que a zona saturada estava impactada pelos contaminantes clorados, e identificou a principal zona de armazenamento da área (zona B) e concentrações altas no contato entre as camadas arenosas e argilosas (Figura 5.6).

Figura 5.6. Sondagens realizadas, amostras de solo e identificação das principais zonas de armazenamento e transporte.



Fonte: VILAR et.al (2018).

A aplicação da metodologia de amostragem de solo de perfil completo permitiu a identificação de uma considerável massa residual, presente no solo, e que não foi considerada no modelo conceitual inicial da área, baseado apenas nos resultados da água subterrânea.

A exemplo do estudo deste estudo de caso, a metodologia de amostragem de solo de perfil completo poderia ter sido aplicada a área impactada por isooctano com a finalidade de identificar as zonas de fluxo e armazenamento abaixo do nível freático, e fornecer informações das concentrações detectadas em tais zonas, como forma de complementar o modelo conceitual e subsidiar a quantificação da massa retida na zona saturada.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo realizar o estudo de caso de uma área impactada por um contaminante orgânico volátil, denominado Isoctano, cuja metodologia aplicada durante a investigação para remediação, quantificou uma massa em fase livre que mostrou-se subestimada quando comparada com a estimativa da massa removida pelo sistema de remediação.

Apesar das aproximações fornecidas pelo modelo de panqueca em geral resultar em uma super-estimativa da massa, principalmente por extrapolar as espessuras detectadas pontualmente nos poços para toda a área de abrangência; os principais indícios que apontaram para a obtenção de um modelo sub-estimado foram: (i) características do meio físico que permitem inferir a presença de uma fase residual significativa, e também subestimada pela análise de amostras apenas na zona não saturada, (ii) incertezas quanto a definição da escala adequada de abrangência da área impactada, e (iii) a escala temporal de análise dos dados que foram baseados apenas em resultados obtidos por uma única campanha de amostragem, não permitindo contabilizar as variações sazonais que influenciarão diretamente na mobilidade do NAPL.

Através desta análise foram apresentados estudo de caso com a utilização de ferramentas de alta resolução com a tecnologia LIF e a metodologia de amostragem de solo de perfil completo, como possíveis alternativas para refinamento do modelo. A utilização de ferramentas de alta resolução além de permitir um maior entendimento do meio impactado, inevitavelmente conduzirá também a tomadas de decisões mais rápidas e assertivas tanto na etapa de investigação quanto em etapas de remediação, consequentemente reduzindo os custos e o tempo necessário para a remediação de uma área contaminada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Caracterization and Monitoring. What is HRSC?. Environmental Protection Agency (EPA). 23 set. 2016. Disponível em: <https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/hrscintro.cfm> . Acesso em: 30 de set. 2021.

CETESB – Companhia Ambiental de São Paulo. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2021. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>>

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria nº 038/2017/C de 07 de fevereiro de 2017. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. São Paulo. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Apêndice D. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%A3ndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-1.pdf>. Acesso em: 15 de jan. 2022.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION OF MASSACHUSETT, MASSDEP.2016. Light Non Aqueous Phase Liquid (LNAPL) and the MCP: Guidance for Site Assessment and Closure (2016). Disponível em: <https://www.mass.gov/doc/wsc-16-450-light-nonaqueous-phase-liquids-lnapl-and-the-mcp-guidance-for-site-assessment-and/download>. Acesso em: 03 de jan. 2022.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Ficha de Informações de Segurança. Isooctano. Ed. 051-08/06/2001 (3ª). Disponível em: <https://cloud.cnpq.embrapa.br/wp-content/igu/fispq/laboratorios/Isooctano.pdf> . Acesso em 15/01/2022.

FEITOSA, Fernando A.C. – HIDROGEOLOGIA: CONCEITOS E APLICAÇÕES / organização e coordenação científica / Fernando A.C. Feitosa...[et al.]...3. ed.rev. e apl. – Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. 812 p.

FREEZE, Allan R. – ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 1979 / Allan R. Freeze, John A. Cherry; tradução de Everton de Oliveira... [et al.]; Everton de Oliveira (Coord.). – São Paulo (SP): Everton de Oliveira, 2017

GALANTI, G. C. (2008). PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS EM DIFERENTES CENÁRIOS HIDROGEOLÓGICOS PAULISTAS. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2018. LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies. LNAPL-3. Washington,

D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council. LNAPL Update Team. Disponível em: <https://lnapl-3.itrcweb.org>. Acesso em: 15 de dez. 2021.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2019. Implementing Advanced Site Characterization Tools. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council. Disponível em: https://asct-1.itrcweb.org/asct_full_pdf_12_15_19.pdf. Acesso em: 15 de dez. 2021.

MACEDO, L., N. Ruiz, R. Horioka. Determinação das Massas de Contaminantes: Principais Aspectos, Aplicabilidade e Relevância para uma Remediação Ambiental Eficaz. 2016. Dissertação (Especialização) – Remediação Ambiental, SENAC, São Paulo, 2016.

NEWELL, C. J., S. D. Acree, R R. Ross, AND S G. Huling. Light Non Aqueous Phase Liquids. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/540/S-95/500 (NTIS 95-267738), 1995.

NIELSEN, M.D. Practical Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring. 3^a edição. Florida. Ed. Taylor and Francis 2006.1280 p.

PENNER, G.C. Estudo de caso da contaminação do solo e da água subterrânea por descarte de resíduos vinculados a óleos lubrificantes. 2005. Tese (Doutorado) – Curso de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

RIYIS, M. T.; DERRITE, R.M. Estimativa da massa retida de contaminantes utilizando ferramentas de alta resolução (HRSC). In: III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2013. São Paulo

SILVERIO, P.F.; GONÇALVES, C. Influência dos métodos de determinação da fração de carbono orgânico em solos nos estudos de qualidade da água subterrânea e de avaliação de risco. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. The New ROI: Return on Investigations by Utilizing Smart Characterization Methods. Groundwater Monitoring & Remediation v.35. n.3, summer. 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G). Environmental Cleanup Best Management Practices: Effective Use of the Project Life Cycle Conceptual Site Model. USEPA, 2011. 12 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-04/documents/csm-life-cycle-fact-sheet-final.pdf>. Acesso em 14/12/2021.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2,2,4 Trimethylpentane. USEPA, 2017. Disponível em: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=614

UNITED NATIONS. Soil and United Nations Sustainable Development Goals. Dezembro de 2019. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2019-content-list/infographics/soil-and-united-nations-sustainable/view>. Acesso em 18 de out. 2021.

VILAR, J.; JARDIM, L.; RIYIS, M. T.; CUNHA, R. C. A.. Smart Characterization para mapeamento da distribuição de contaminantes em área fonte impactada por solventes clorados.

Revista InterfacEHS, Volume 13, número 1. 2018. Disponível em <http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/wp-content/uploads/2018/06/02.pdf>