

AValiação DA PRESENÇA DE VAPORES NO SOLO EM ANTIGA ÁREA INDUSTRIAL CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS*EVALUATION OF THE VAPOR PRESENCE IN THE SOIL IN OLD INDUSTRIAL AREA CONTAMINATED BY HYDROCARBONATES*

José Eduardo ZAINÉ¹, Roberto SORIANO-JR¹, Scandar Gasperazzo IGNATIUS², Sabrina Cristina MARTINS¹

RESUMO: A contaminação de solos e água subterrânea por hidrocarbonetos derivados de petróleo tende a liberar vapores que migram da subsuperfície para o ar, expondo, principalmente o ser humano à inalação de compostos que podem oferecer risco a sua saúde. Porém a volatilização desses compostos pode indicar possíveis fontes de contaminação em subsuperfície. As agências de proteção ambiental, como a EPA (Environmental Protection Agency), nos Estados Unidos, e os órgãos ambientais no Brasil, como a CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, tem recomendado a avaliação dos Compostos Orgânicos Voláteis – VOC, por meio da técnica denominada Soil Gas Survey. Esta técnica vem sendo largamente utilizada por empresas de consultoria ambiental. Consiste na verificação de concentrações anômalas de VOC, por meio de analisadores portáteis e Oxidação Catalítica, balizando os trabalhos de investigação. Desta forma, o presente trabalho avaliou a presença de possíveis vapores no solo, provenientes da volatilização dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea local, por meio da técnica Soil Gas Survey com a utilização do analisador portátil de Oxidação Catalítica, em uma antiga área industrial abandonada contaminada por BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) além de Organoclorados. Com os resultados das análises químicas, constatou-se nas amostras de água subterrânea, elevadas concentrações para os compostos Benzeno e Tolueno 1,2.

Palavras-chave: Amostragem de Vapores, Áreas Contaminadas, BTEX e Organoclorados, Compostos Orgânicos Voláteis.

ABSTRACT: Evaluation Of The Vapor Presence In The Soil In Old Industrial Area Contaminated By Hydrocarbonates. The contamination of soils and underground water by hydrocarbonates of petroleum derivatives tends to release vapours that migrate from the subsurface to the air, exposing, mainly humans to the inhalation of compounds that may offer health risks. However, this volatilisation of these compounds may indicate possible sources of surface contamination. The environmental protection agencies, such as EPA (Environmental Protection Agency), in America, and the environmental organisations in Brazil, such as CETESB – Environment Company of Sao Paulo state, has recommended the evaluation of Volatile Organic Compounds – VOC, through a technique called Soil Gas Survey. This technique has been largely used by environmental consulting companies. It consists on the verification of VOC by portable analysers and Catalytic Oxidation, based on the investigation work. Thus, the current work evaluated the possibility of vapours present in an old abandoned industrial area contaminated by BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes) and organic-chlorines. The results of chemical analysis, found of underground waters samples, high concentrations for the compounds Benzene and 1, 2 Toluene.

Keywords: Vapor Sample, Contaminated Sites, BTEX and Organic-Chlorine, Volatile Organic Compounds.

1 - Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Instituto de Geociências e Ciências Exatas / UNESP. E-mail: jezaine@rc.unesp.br, robertosorianojr@ig.com.br, sabrinaeco@yahoo.com.br .

2 - Instituto de Pesquisas Tecnológicas / IPT. E-mail: ignatius@ipt.br.

INTRODUÇÃO

Em locais onde o solo ou a água subterrânea foram contaminados por substâncias químicas, como é o caso de contaminações provenientes dos hidrocarbonetos, há grande probabilidade dos contaminantes volatilizarem e migrarem da fonte de contaminação, na sub-superfície, em direção ao ar atmosférico ou confinado em locais como garagens, porões e edificações. Esse movimento migratório se dá, principalmente, devido ao processo difusivo de transporte dos vapores e gases entre os poros do solo.

Dentre os diferentes tipos de líquidos imiscíveis com a água, os NAPLs (Non Aqueous Phase Liquid), diferenciam-se entre os menos densos que a água, os LNAPL (Light Aqueous Phase Liquid) grupo dos hidrocarbonetos monoaromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) e os DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid), grupo que abrange os hidrocarbonetos alifáticos clorados (Percloroeteno, Tricloroeteno e Dicloroeteno).

Os vapores formados por tais hidrocarbonetos, por serem mais densos que o ar, se dissiparão ao longo da superfície atingida (Figura 1) e poderão se acumular às concentrações que oferecem riscos em curto prazo tais como explosões ou efeitos agudos à saúde humana ou incômodos devido à geração de odores (Johnson, 2002).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA), nos Estados Unidos e muitas outras agências ambientais pelo Brasil, como a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), recomendam uma avaliação da existência de Compostos Orgânicos Voláteis – VOC no solo por meio da técnica denominada Soil Gas Survey (U.S. EPA, 1993). Esta técnica vem sendo largamente utilizada por empresas de consultoria ambiental. Consiste na verificação de concentrações de VOC no solo in-situ, por meio de analisadores portáteis como FID, PID e Oxidação Catalítica, balizando os trabalhos de investigação, direcionando a quantidade de sondagens e poços de monitoramento para co-

letas de amostras de solo e água subterrânea para análises químicas.

Existe, porém uma incerteza associada a não detecção de vapores no solo em locais onde a água subterrânea apresenta elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis, comprovada através de análises químicas, sendo necessária uma análise mais detalhada dos processos que afetam a volatilização destes compostos para a zona não saturada do solo.

Vários são os fatores que podem interferir na volatilização dos compostos dissolvidos na água subterrânea para o solo não saturado. Dentre eles, os principais são suas características físico-químicas, como pressão de vapor e a constante da Lei de Henry (KH) – medida da tendência de partição de um composto dissolvido em água para a fase de vapor. Esta pode ser usada para estimar a probabilidade de um constituinte dissolvido na umidade do solo ou na água subterrânea em particionar para o ar presente nos poros do solo (USEPA, 1997) - além das características físico-químicas do solo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a presença de possíveis vapores no solo, provenientes da volatilização dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea local, por meio da técnica Soil Gas Survey com a utilização de analisador portátil de Oxidação Catalítica, em uma antiga área industrial abandonada contaminada por Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) e Organoclorados, sob a óptica dos processos de atenuação natural em curso na área.

LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudos está localizada no município de Araras, estado de São Paulo, no Km 51,2 da rodovia SP 191, que liga as cidades de Araras e Rio Claro (Figura 2).

O acesso a partir da rodovia SP 330 é feito no cruzamento com a rodovia SP 191, a partir do qual o local de estudos está distante cerca de 1400 m sentido Rio Claro.

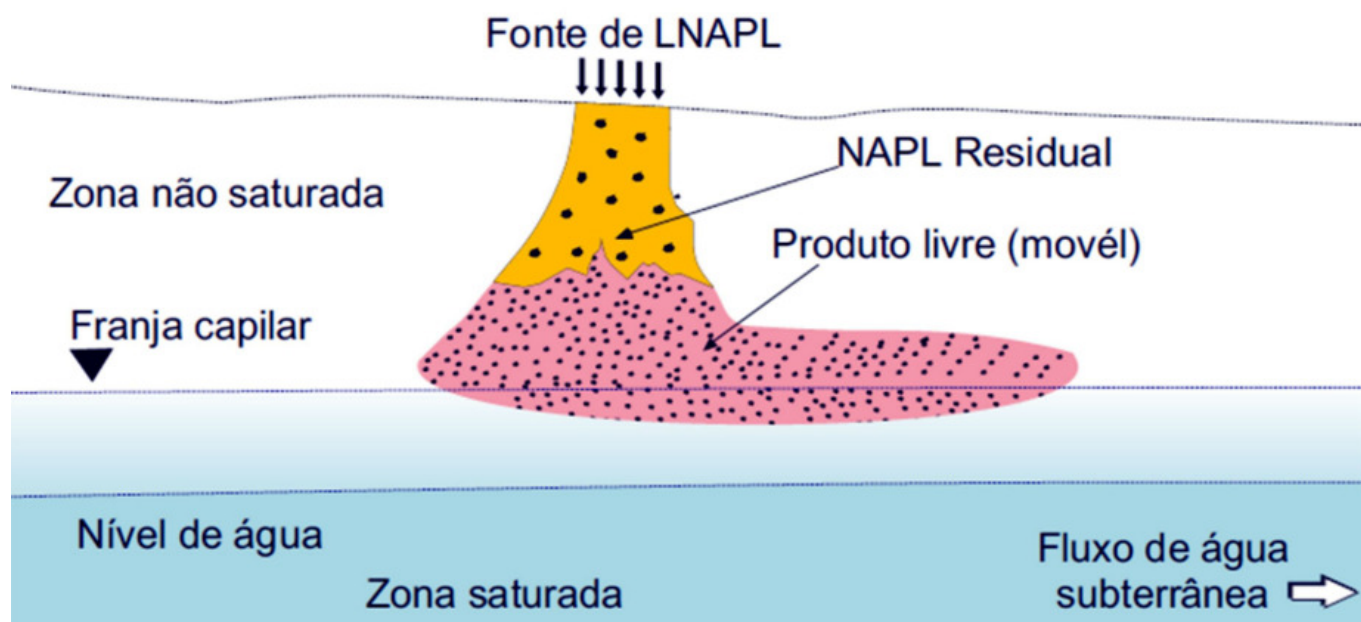


Figura 1: Perfil esquemático de solo e água subterrânea impactados por injeção de efluentes.
Figure 1: Schematic profile of soil and underground water impacted by effluent injection.

O local foi ocupado pela Residil Indústria Química Ltda e pela Indústria Química Sulfabrás S/A, entre os anos de 1981 e 1992. Dentre os produtos produzidos estão o dieloxalato, acetato de etila, 4-amino-N-2-tiozotil-benzeno-sulfonamida, aceto-piruvato de metila, 5-metil-3-carboxiamidoxazol (carboxiamido), e dentre os solventes utilizados durante o processo estavam o 1,2 dicloroetano e o tolueno (CETESB, 1997).

Os solventes utilizados por ambas as indústrias eram reutilizados após passarem por colunas de destilação. As águas residuais deste processo passavam por um evaporador (também conhecido como “tacho de evaporação”) para concentrar os efluentes. Em seguida, os efluentes gerados eram infiltrados em poço de injeção existentes na área. Este procedimento foi executado entre os anos de 1981 e 1988 (CETESB, 1997). A Figura 3 apresenta um perfil esquemático da contaminação do aquífero por poço de injeção.

A partir de 1992, com o encerramento das atividades da indústria, a CETESB iniciou o monitoramento da atenuação natural dos contaminantes, a partir de análises químicas das águas

subterrâneas nos poços de monitoramentos instalados na área e adjacências (CETESB, 1997; Moreira, 2003).

O meio geológico é caracterizado por siltitos argilosos pertencentes à Formação Tatuí, representados no local por solo vermelho escuro argiloso, com matriz de fração silte entre 1 e 3 metros de profundidade e matriz de fração argila entre 3 e 13 metros de profundidade, com transição gradual entre os níveis. O nível freático está situado entre 11,3 a 8,0 metros. O fluxo de água subterrânea tem direção Nordeste-Sudoeste, no Sistema Aquífero Tubarão. Este aquífero é descontínuo em escala regional, devido à presença de intrusões de diabásio. Está assentado em rochas do embasamento cristalino e, em grande parte, é recoberto por sedimentos cenozóicos de espessura variada. No sentido oeste do estado, passa a ser confinado por seqüências sedimentares do Grupo Passa Dois (DAEE, 1981). Possui espessura saturada variável, com progressivo aumento no sentido oeste do estado e espessura máxima de 1300m. Nas proximidades da área de estudos, apresenta espessura superior à 400m (TONETTO, 2001).

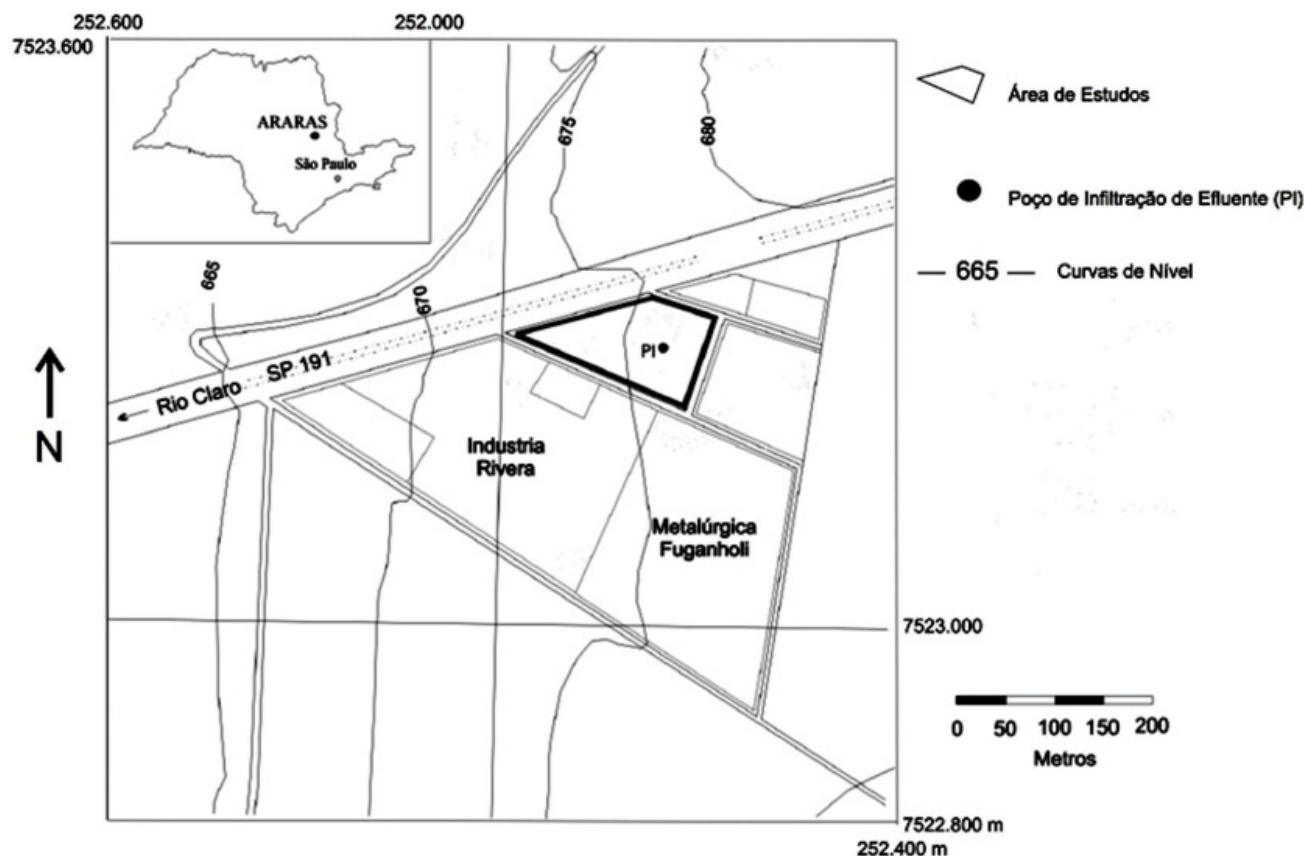


Figura 2: Localização da área de estudo.

Figure 2: Location of study área.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para efeito de comparação, foram utilizadas fotografias aéreas dos anos de 1972, 1988, 2008. Na foto de 1972, as atividades da Redistil Indústria Química Ltda, não haviam sido iniciadas nesta época, nesta fotografia há um remanescente de mata nativa, onde posteriormente foi implantada a indústria. O entorno da área apresenta baixa densidade populacional. A fotografia de 1988, um ano após a instalação da indústria química Sulfabrás S/A, pode-se observar a presença de lotes sem construções e algumas propriedades rurais. Após vinte anos, com a fotografia de 2008, é notável a mudança no uso da área. A ocupação do entorno da área apresenta aumento significativo por atividades agrícolas (cana de açúcar), serviços e indústria.

Levantamento de Dados Existentes do Meio Físico Local

A partir do Relatório nº 312900 Levantamento Geofísico para Diagnóstico para Contaminação na Área da Indústria Sulfabrás (CETESB, 1997) e da solicitação de vistas e cópias aos processos da indústria química Sulfabrás S/A foram obtidos: mapa topográfico da área com as locações das sondagens e poços de monitoramento, poços de abastecimento (cacimba e profundo), poços de monitoramento, perfis de descrição geológica das sondagens realizadas pela Tecsolo-Sulfabrás. Além de perfis de descrição geológica dos poços de monitoramento executadas pela Sondosolo-Sulfabrás, ensaios geotécnicos executados pela Sondosolo-Sulfabrás e análises químicas do solo e da água subterrânea realizadas pela CETESB-Pirassununga.

Amostragem da Água Subterrânea

Foram coletadas amostras de água subterrânea em 2 poços de monitoramento existentes na área, instalados pela CETESB em 1997. Utilizou-se a técnica de amostragem em baixa vazão (*Low Flow*), com uso de bomba bexiga, painel controlador e célula de fluxo.

Análises Químicas

Com base em campanhas anteriores realizadas pela CETESB foram selecionados para análise da água subterrânea os parâmetros BTEX (Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, m,p-Xilenos e o-Xileno) e compostos organoclorados (Clorofórmio, 1,2 Dicloroetano, Tetracloreto, Tetracloreto de Carbono e Tricloroeteno).

Avaliação da presença de vapores no solo

Para a avaliação da presença de vapores no solo foi realizada uma campanha de amostragem em 72 pontos com 1,00 m de profundidade distribuída ao longo de toda área da antiga fábrica. Não foi possível estabelecer uma malha regular de 10 x 10 m, em função da existência de pilhas de sucatas obstruindo os pontos de amostragem. Apenas na porção a Oeste da área foi possível adotar este procedimento. Nos demais pontos foram locados aleatoriamente de acordo com a possibilidade do local.

Os procedimentos utilizados foram os seguintes:

- Inicialmente perfurou-se o solo até 0,60 m com martete roto-percussivo (sem utilização de água) com broca de 1/2" de diâmetro até 0,60 m de profundidade;

- Após a perfuração introduziu-se uma sonda amostradora até a base do furo. Esta sonda é constituída por um tubo de aço carbono com cerca de 1,20 m de comprimento por 5/8" de diâmetro, dotada na sua parte inferior de 24 aberturas nas laterais do tubo com 4 mm de

diâmetro cada uma, distribuídas num trecho de 120 mm, na extremidade superior da sonda amostradora, encontra-se um bico para conexão da mangueira;

- Em seguida a sonda amostradora, por cravação dinâmica no solo atingiu 1 m de profundidade, por golpes de marreta de 4 kg em um batedor acoplado na extremidade superior da sonda;

- Após este procedimento conectou-se uma bomba manual de vácuo da marca Mityvac na mangueira. A bomba Mityvac de vácuo dispõe de um manômetro para medida da pressão de vácuo gerado, provido de uma escala de volume, de 0 no valor mínimo de vácuo na linha até o valor máximo de 30" Hg/585-635 mm hg;

- Em seguida conectou-se no bico de saída da sonda amostradora uma mangueira de polietileno de 4 mm de diâmetro o aparelho analisador portátil Thermo Gastech, modelo Innova SV para realização das leituras (Figura 3).

As leituras com o equipamento Thermo Gastech, modelo Innova SV foram realizadas com inclusão e retirada de metano (CH₄), oriunda da decomposição de matéria orgânica presente no solo.

Após cada medição efetuada, aguardava-se a obtenção de leitura zero para o ar ambiente, antes de se proceder à leitura da amostra seguinte. Entre as leituras de amostras de pontos diferentes ou aleatoriamente durante o processo, fez-se à calibração para leitura zero, denominada fresh air calibration.

A espera da leitura zero e a fresh air calibration foram efetuados visando a não interferência entre medições de diferentes pontos, de modo a serem evitados que a impregnação residual de supostos compostos voláteis nos tubos e filtros da câmara de absorção comprometesse a leitura seguinte.



Figura 3: Procedimento para leituras de vapores no solo.

Figure 3: Procedure for measurement of vapors in the soil.

RESULTADOS

Os resultados das análises químicas das amostras de água subterrânea indicaram elevadas concentrações para os compostos Benzeno, Tolueno e 1,2 Dicloroetano, como pode ser observado no Quadro 1.

O padrão observado, referente à alta concentração de Benzeno e Tolueno no poço de monitoramento PM-02 mais próximo ao poço de injeção de efluente localizado a jusante do referido poço de injeção, sugere que a contaminação por estes dois compostos (pluma orgânica dissolvida) pode ter atingido pontos mais distantes da área da indústria, de acordo com o sentido de fluxo da água subterrânea, em direção a Nordeste-Sudoeste.

O 1,2 Dicloroetano foi detectado apenas no poço de monitoramento PM-02, podendo ter sido solubilizado na pluma dissolvida e acompanhado o fluxo de água subterrânea em direção ao PM-02 próximo do poço de injeção de efluentes. Porém, considerando-se o fato deste contaminante não ter sido detectado no PM-01 não se descarta a possibilidade dele ter ultrapassado o limite da área, por ser um

DNAPL pode ter migrado para posições mais profundas do aquífero e assim não foi detectado no PM-01.

Porém, vale resaltar que os dois poços de monitoramento existentes na área são insuficientes para o monitoramento, havendo a necessidade de mais poços para uma melhor representabilidade da condição espacial e temporal da pluma.

Nas leituras de VOC's excluído o metano (CH_4), nas profundidades de 1,00 m não obteve-se respostas do equipamento, pois todas as leituras resultaram em concentração zero para os VOC's.

Na profundidade de 1,00 m foi detectado a presença de metano (CH_4) em 8 sondagens, apresentando concentrações baixas que variaram entre 30 a 120 ppm (Quadro 2, Figura 4).

As concentrações de metano (CH_4) detectadas mostraram-se localizadas sendo, o valor máximo de 120 ppm's a 1,00 m de profundidade. Estes valores detectados podem ser associados à presença de matéria orgânica no solo em avançado estado de decomposição.

Substância	Amostras (µg/L)	
	PM-01	PM-02
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis		
Benzeno	60	5790
Etilbenzeno	1,0	4,4
m,p-Xilenos	< 2	11
o-Xileno	< 1	5,3
Tolueno	7,0	21300
Etanos clorados		
1,2-Dicloroetano	< 1	87
Etenos clorados		
Tricloroetano - TCE	< 1	< 1
Tetracloroetano - PCE	< 1	< 1
Metanos clorados		
Clorofórmio	< 1	< 1
Tetracloroeto de carbono	< 1	< 1

Quadro 1: Concentrações dos compostos nas amostras de água subterrânea.

Chart 1: Concentrations of compounds in underground water samples.



Figura 4: Localização do poço de infiltração/ pontos de amostragem e distribuição e curvas de isoconcentração de metano no solo, na profundidade de 1,0 m.

Figure 4: Location of the infiltration/points and sampling points and curves of methane isoconcentration in the soil at a depth of 1.00 m.

Ponto	VOC c/ metano	VOC s/ metano	Ponto	VOC c/ metano	VOC s/ metano
	1,00 m	1,00 m		1,00 m	1,00 m
1	0	0	38	0	0
2	0	0	39	0	0
3	0	0	40	0	0
4	0	0	41	0	0
5	0	0	42	0	0
6	0	0	43	0	0
7	0	0	44	0	0
8	0	0	45	0	0
9	0	0	46	0	0
10	0	0	47	0	0
11	0	0	48	0	0
12	0	0	49	0	0
13	0	0	50	0	0
14	30	0	51	0	0
15	80	0	52	0	0
16	0	0	53	0	0
17	0	0	54	0	0
18	120	0	55	0	0
19	80	0	56	0	0
20	0	0	57	0	0
21	0	0	58	0	0
22	0	0	59	0	0
23	40	0	60	0	0
24	0	0	61	0	0
25	30	0	62	0	0
26	60	0	63	0	0
27	0	0	64	0	0
28	0	0	65	0	0
29	70	0	66	0	0
30	0	0	67	0	0
31	0	0	68	0	0
32	0	0	69	0	0
33	0	0	70	0	0
34	0	0	71	0	0
35	0	0	72	0	0
36	0	0			
37	0	0			

Quadro 2: Leituras de VOC's na profundidade de 1.00 m.

Chart 2: Measures of VOC's in the depth of 1.00 m.

Condutividade Hidráulica (K)

Nos poços de monitoramento PM-01 e PM-02, foram realizados ensaios de slug test. Este tipo de ensaio permite estabelecer o parâmetro físico – condutividade hidráulica do aquífero raso local, variável importante na definição da velocidade de fluxo da água subterrânea local e consequentemente do deslocamento das plumas de contaminação.

Dessa maneira, a condutividade hidráulica do aquífero PM-01 obtida é de $4,97 \times 10^{-5}$ e a do aquífero raso local (PM-02) é de $5,96 \times 10^{-5}$ cm/s.

CONCLUSÕES

A área apresenta contaminação na água subterrânea por BTEX e solventes organoclorados, com concentrações elevadas para Benzeno e Tolueno. As maiores concentrações para os dois compostos foram observadas no poço PM-02 indicando que as maiores concentrações para os referidos contaminantes estão próximas ao poço de injeção de efluentes.

As medições de compostos orgânicos voláteis por meio da técnica Soil Gas Survey, na profundidade de 1,00 m não apontaram quaisquer valores existentes na zona vadosa do solo. Detectou-se em 8 sondagens a presença de metano (CH_4) em concentrações baixas. O metano (CH_4) detectado pode estar associado a presença de matéria orgânica no solo em avançado estado de decomposição.

A não detecção dos vapores através da zona vadosa do solo podem estar associadas a vários fatores que contribuíram para a sua não detecção. As variações que os vapores podem sofrer ao longo do tempo devido a processos importantes como a profundidade do lençol freático e a sua variação, a redução das concentrações dos contaminantes na fonte, além daqueles que contribuem para diminuição dos compostos na fase vapor no solo, como a biodegradação por processos de atenuação natural e o confinamento destes vapores por camadas impermeáveis ou barreiras geológicas que

impedem o transportes destes vapores até a profundidade de investigação.

Desta forma, a técnica de investigação de vapores no solo Soil Gas Survey demonstrou-se eficiente, tanto na detecção de metano (CH_4) como na não detecção dos vapores oriundos dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea. Porém vale ressaltar que esta técnica é recomendada apenas para a avaliação preliminar da área, uma vez que outros métodos de investigação devem ser aplicados na área de estudo.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Rio Claro e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida ao mestrando.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Collecting and Interpreting Soil Gas Samples from the Vadose Zone. A Practical Strategy for Assessing the Subsurface Vapor-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Sites, Regulatory Analysis and Scientific Affairs.** Publication No.4741. Washington D.C, 2005.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório do levantamento geofísico para diagnóstico da contaminação da indústria Sulfabrás**, São Paulo: CETESB, 91p. 1997.

EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1998. **Technical Protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water.** Washington DC, epa/600/r-98/128.

EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2004. **Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and Underground Storage Tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive 9200.** p. 4–17, Chapter IX Monitored Natural Attenuation, final version. 2004.

EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1993. **Subsurface characterization and monitoring techniques: A desk reference guide.** Volume 2: The vadose zone, field screening and analytical methods, EPA/625/R-93/003b. Office of Research and Development, Washington, DC.

JOHNSON, P. C. Identification of Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapor Intrusion Model. **American Petroleum Institute Bulletin** No. 17 May. 2002.

MOREIRA, C.A. **Análise temporal e espacial de pluma de contaminação por meio de métodos geofísicos.** Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro: SP, 2003. 107 p.