



INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL DE UMA ANTIGA INDÚSTRIA QUÍMICA

ENVIRONMENTAL INVESTIGATION OF THE OLD CHEMICAL INDUSTRY

Paola Pasqualini Gayego Bello¹

Artigo recebido em: 06/05/2020 e aceito para publicação em: 08/09/2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v20i4.12395>

Resumo: Nos últimos 50 anos questões de contaminação de solo e águas subterrâneas têm sido objeto de grande preocupação no Mundo e no Brasil, principalmente em antigos centros urbanos industriais. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar quantitativa e qualitativamente o meio físico local de uma antiga indústria química, utilizando amostras de solo e água subterrânea, e elaborar o modelo conceitual da área à luz do desenvolvimento teórico das áreas contaminadas ao longo das últimas décadas. Os resultados analíticos indicaram a presença de etilbenzeno e xilenos totais acima dos valores de intervenção da CETESB/16 no solo, e benzeno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno, xilenos totais, TPH Total (C8-C40) e 1,2-dicloroetano acima dos padrões comparativos de referência para a água subterrânea. Ainda que não tenha sido identificada fase aquosa não miscível (LNAPL), esta pesquisa apontou que as concentrações elevadas indicam uma fração de contaminante residual ou trapeada na zona saturada que continuamente alimenta a água subterrânea, gerando as plumas em fase dissolvida identificadas à jusante e fora dos limites do terreno.

Palavras-chave: Investigação Ambiental. Contaminação Ambiental. Indústria Química.

Abstract: Over the past 50 years, soil and groundwater contamination issues have been the object of great concern in the World and Brazil, especially in old industrial urban centers. Therefore, the objective of this research was to characterize quantitatively and qualitatively the environment of an old chemical industry, using soil and groundwater, and elaboration of the conceptual model of the area in light of the theoretical development of the contaminated areas over the past decades. The analytical results indicated the presence of ethylbenzene and total xylenes above the intervention values of CETESB/16 in the soil, and benzene, ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene, total xylenes, Total TPH (C8-C40) and 1,2-dichloroethane above comparative groundwater reference standards. Although no non-miscible aqueous phase (LNAPL) has been identified, this research pointed out that high concentrations indicate a fraction of residual or trapped contaminant in the saturated zone that continuously feeds groundwater, generating the dissolved plumes identified downstream and outside the boundaries of the terrain.

Keywords: Environmental Contamination. Environmental Investigation. Chemical Industry.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados representam a principal fonte de energia mundial

¹ HABITAT Engenharia, Campinas/SP – Brasil. E-mail: paola.bello@hab.eng.br

e matéria prima para manufatura de diversos produtos como solventes, plásticos e resinas (FRUMKIN, 2009). Em razão dos grandes volumes de derivados de petróleo produzidos, transportados, manipulados e armazenados, acidentes envolvendo a liberação destas substâncias no ambiente são cenários comuns de contaminação ambiental.

Se um volume suficientemente grande de hidrocarbonetos é liberado em sub-superfície, esta migrará na zona não-saturada até alcançar a vizinhança da zona saturada, onde passa a se distribuir como fase aquosa não miscível, denominada LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*) (ITRC, 2009).

A fração do LNAPL exposta ao ar na zona não-saturada passa a volatizar, particionando compostos para a fase gasosa. A fração que se encontra na zona saturada como fase residual ou trapeada, passa a liberar compostos solúveis para a água, gerando então as plumas de fase dissolvida.

Tendo em vista o risco carcinogênico de alguns compostos presentes nos LNAPL, é imperativo a investigação e remediação de áreas impactadas por hidrocarbonetos (THORNTON *et al.*, 2013). O sucesso na delimitação da área contaminada, bem como a remoção ou destruição destes contaminantes, é fortemente dependente da representatividade dos modelos conceituais elaborados.

Também chamado de “*Brownfield*”, este conceito refere-se a qualquer terreno ou local que tenha sido anteriormente utilizado ou desenvolvido e não esteja totalmente em uso, embora possa ser parcialmente ocupado, podendo também estar vazio, abandonado ou contaminado (ALKER, 2000).

Esses locais apresentam desafios específicos para os formuladores de políticas nacionais e regionais, incluindo a remediação de riscos aos seres humanos, águas subterrâneas e ecossistemas, e a necessidade de facilitar a reintegração de locais reabilitados no mercado imobiliário para garantir que eles possam ser regenerados para novos usos econômicos (THORNTON *et al.*, 2007).

Dentro deste contexto, e em função das implicações legais, sociais, econômicas e principalmente de riscos à saúde humana oriundas de áreas onde ocorreram contaminações, este tema assumiu ponto de destaque e preocupação nos últimos 50 anos nos Estados Unidos e na Europa.

No Brasil, a problemática passa pela transformação do perfil das cidades, com a decadência de antigos bairros industriais, e uma quantidade razoável de imóveis vazios e subutilizados – edificações e instalações fabris, galpões, depósitos e terrenos

que, embora com boas características de localização, guardam restrições para novos usos em função da potencialidade de contaminação.

A busca de soluções parte dos órgãos de administração e controle ambiental, que contemplam um conjunto de medidas de investigação e procedimentos técnicos para assegurar tanto o conhecimento das características da contaminação, quanto dos impactos por elas causados, e assim evitar prejuízos ao meio ambiente e à saúde da população.

Este trabalho insere-se neste contexto, e se refere a um estudo de caso de contaminação ambiental de uma área ocupada no passado por uma indústria química localizada no perímetro urbano do município de Hortolândia/SP, à Noroeste do Estado de São Paulo.

O objetivo do estudo foi avaliar a situação ambiental da área por meio da consolidação de resultados analíticos de investigação nas matrizes solo e água subterrânea, e o desenvolvimento de um modelo conceitual de contaminação à luz do desenvolvimento teórico das áreas contaminadas ao longo das últimas décadas, e sua execução como base o “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas” (CETESB/GTZ, 2001), atualizado pela DD 038/2017/C, de 07 de fevereiro de 2017, e a ABNT 15515-2 Passivo Ambiental em solo e água subterrânea – Parte 2: Investigação Confirmatória.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo

A área de estudo refere-se a um terreno cujo uso no passado esteve associado a uma indústria química de fabricação de resinas. Nos últimos anos a área encontrou-se desocupada após encerramento de suas atividades.

Em 2015 foi realizada uma Investigação Confirmatória com a execução de sondagens, instalação de 07 poços de monitoramento (PM-01 a PM-07) e coleta de amostras de solo e água subterrânea, que identificou a presença dos compostos etilbenzeno e xilenos no solo local, e Bário, Chumbo dissolvido, Nitrato como N, estireno, etilbenzeno e xilenos na água subterrânea em discordância aos Valores de Intervenção vigentes na época (CETESB, 2014).

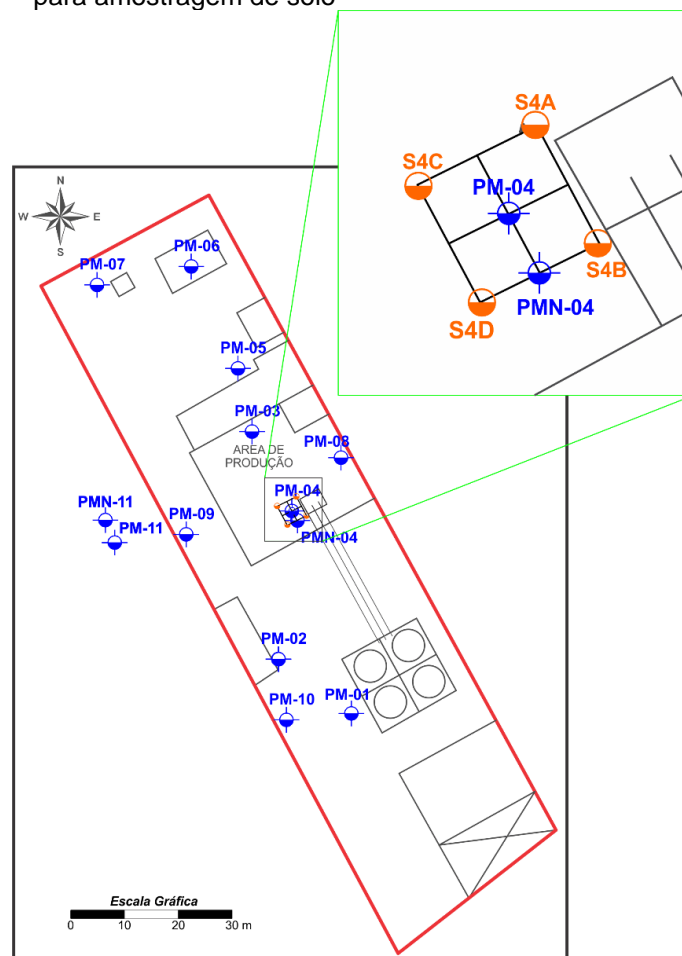
No entanto, não foram detalhados neste trabalho diversas informações importantes para o avanço no gerenciamento do passivo ambiental da área, como as

premissas do Modelo Conceitual Inicial, fontes potenciais e suspeitas de contaminação, justificativas para os pontos de investigação executados, localização das amostras de solo, perfil dos poços de monitoramento instalados, dentre outras.

Em 2017 foi apresentado outro estudo para dar prosseguimento nas investigações, no qual foram instalados 04 poços de monitoramento no interior da área (PM-08, PM-09, PM-10 e PMN-04) e realizadas análises químicas para substâncias químicas consideradas de interesse.

O presente trabalho prosseguiu com as informações disponibilizadas que foram possíveis de ser extraídas e entendidas, e novas instalações e análises químicas para avançar nas avaliações a respeito da contaminação do *site* e de seu modelo conceitual, em vistas de sua situação atual.

Figura 1 – Localização dos poços de monitoramento e das sondagens executadas para amostragem de solo



LEGENDA
□ Limite da Área de Estudo
PM-04 Poços de monitoramento

2.2 Amostragem de Solo

O sistema consiste basicamente na cravação de um amostrador cilíndrico, que possui em seu interior um tubo de PVC, transparente e de paredes finas, com diâmetro Ø 2" e comprimento de 1,20 m (*macro core*), denominado *liner*, e utilizado para sondagens executadas até o nível d'água.

O material do intervalo sondado fica retido no interior do *liner*, permitindo a seleção da amostra sem manipulação. Os *liners* são descartáveis, sendo utilizado um novo a cada avanço de sondagem.

Como forma de se eliminar contaminações diretas ou cruzadas, entre pontos de sondagem ou entre profundidades distintas do mesmo furo, foram realizados procedimentos de descontaminação para retirada do amostrador do equipamento. Todo procedimento de perfuração e amostragem de solo seguiu as orientações descritas na NBR 15.492 (2007) da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT.

As amostras de solo foram obtidas por meio das sondagens *direct push* em profundidades variadas em função de evidências observadas em campo e objetivos investigativos. A ausência de altas concentrações de compostos orgânicos voláteis medidas *in situ* excluiu tal procedimento como critério de seleção de amostras, no entanto as características observadas na avaliação táctil-visual e principalmente de odor foram levadas em consideração para a seleção das profundidades de coleta.

As amostras retiradas foram mantidas sob refrigeração e armazenadas em *coolers* (caixas com isolamento térmico), sendo no final encaminhadas ao laboratório para realização das análises químicas.

2.3 Medição de Compostos Orgânicos Voláteis

Durante a execução das sondagens *direct push*, separou-se alíquotas de solo a cada 0,5m de profundidade que foram submetidas a uma medição do teor de compostos orgânicos voláteis. No procedimento executado *in situ* foi utilizado o equipamento portátil *Thermo Gastech*, modelo *Innova Soil Vapor*.

Cada alíquota de solo retirada foi colocada em um saco plástico novo e descartável. Após ser desagregada dentro do invólucro fechado, introduz-se o tubo

de sucção de ar do equipamento procedendo-se à leitura da concentração de compostos voláteis em ppm (partes por milhão).

2.4 Instalação de Poços de Monitoramento

Para a instalação dos poços de monitoramento adotou-se a perfuração com equipamento mecanizado, onde o avanço da ferramenta de sondagem é feito a seco, com a capacidade roto-percussiva dos equipamentos.

Por meio deste equipamento realiza-se a perfuração do substrato, pela rotação de trados ociosos em espiral, que permitem ao mesmo tempo a abertura e revestimento da perfuração, através dos quais são instalados os filtros e pré-filtros do poço.

Executou-se procedimento de descontaminação de todos os equipamentos e ferramentas utilizadas na operação, quando do deslocamento para novo ponto de instalação de poço de monitoramento, conforme as orientações da NBR 15.495-1 (2007) e NBR 15.495-2 (2008), da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT.

2.4.1 Poço de Monitoramento Multinível

Poços de monitoramento multiníveis são também instrumentos permanentes que permitem o acesso direto à água subterrânea visando à obtenção de amostras representativas para caracterização adequada do *site*, coleta de amostras de água subterrânea isentas de turbidez para análises químicas e monitoramento permanente das condicionantes hidrogeológicas e hidrogeoquímicas locais.

Basicamente o método de perfuração e instalação é o mesmo de poços de monitoramento, com a diferença do filtro ser mais curto e o poço instalado em maiores profundidades, com a finalidade de investigação vertical da contaminação presente no *site* e a avaliação hidrodinâmica local (fluxo ascendente ou descendente). Desta forma, um poço de monitoramento multinível apresenta impreterivelmente um par raso, instalado conjuntamente.

2.5 Ensaios do Tipo *Slug Test*

Com o objetivo de determinar a condutividade hidráulica do aquífero local foram realizados ensaios do tipo *slug test* em todos os poços de monitoramento instalados na área, seguindo os procedimentos descritos por Butler (1997). A determinação da condutividade hidráulica pelo método de *Hvorslev* (1951) é obtida através da seguinte fórmula:

$$K = \frac{r^2 \ln(L_e / R)}{2L_e T_0} \quad (1)$$

Onde, K representa a condutividade hidráulica (L/T), r o raio do revestimento (L), R o raio do poço (L), L_e o comprimento do filtro (L) e T_0 o tempo necessário para que o nível d'água atinja 37% do seu nível original (T).

2.5.1 Amostra Deformada e Indeformada

A coleta da amostra deformada de solo foi efetuada com trado concha, para a qual não há preocupação em manter inalterada a estrutura e teor de umidade para os ensaios de classificação.

A coleta da amostra indeformada foi efetuada com amostrador tubular de paredes finas, do tipo *shelby*, confeccionado em aço inoxidável, com diâmetro de Ø 2" e 0,15 mm de espessura. O amostrador foi cravado no solo manualmente sob pressão, pressionando-o para baixo, de uma vez só, sem interrupção ou movimentos de rotação. O *shelby* com a amostra indeformada foi acondicionado e transportado cuidadosamente para o laboratório responsável pelos ensaios de determinação dos parâmetros geotécnicos.

2.6 Amostragem de Água Subterrânea em Baixa Vazão (*Low Flow Sampling*)

A amostragem da água subterrânea foi realizada pelo método de baixa vazão (*low flow* ou micro purga), seguindo a norma EPA/540/S-95/504 (EPA, 1996), e o sub-anexo 03 da CETESB (2006). O procedimento de amostragem consistiu na instalação de uma bomba de bexiga de baixa vazão (0,1 a 0,4 L/min.), posicionada na porção

intermediária da seção filtrante do poço, para bombeamento e purga na amostragem da água subterrânea.

Durante o bombeamento do poço para purga da água estagnada, foram monitorados os parâmetros: pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), oxigênio dissolvido (mg/L), Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Potencial de Oxirredução (ORP) e Turbidez (NTU) a cada intervalo de tempo predeterminado.

O poço foi considerado pronto para amostragem quando foi atingida a vazão de equilíbrio (sem rebaixamento de NA) e quando os parâmetros físico-químicos, monitorados em intervalos de tempo determinados, apresentaram em três medidas sucessivas (EPA, 1996), variações menores que 0,1 para pH, 3% para condutividade, 10% para Oxigênio Dissolvido e 10V para Eh (potencial de Oxirredução).

2.7 Métodos Analíticos Empregados

Para cada grupo de substâncias químicas foram empregados diferentes métodos de análises.

Metais

SMEWW (*Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*) 3120 B – *Metals by Plasma Emission Spectroscopy – Inductively Coupled Plasma (ICP) Method.*

SMEWW (*Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*) 3125 B – *Metals by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (2009) – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Method.*

USEPA SW 846 → *Method 6010 – Inorganics by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy; Method 6020 – Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry.*

Mercúrio

USEPA *Method 1631 – Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry.*

USEPA *Method 245.7 – Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry.*

Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's) / BTEX

USEPA SW 846 → *Method 8260C – Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS); Method 5021A – Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis.*

Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (SVOC's) / PAH

USEPA SW 846 – 8270D – *Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 3510C – Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction; Method 3550C – Ultrasonic Extraction.*

SMEWW (*Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*) 6410 B – *Extractable Base/Neutrals and Acids – Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method.*

TPH

USEPA SW 846 → *Method 8015C – Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography.*

2.8 Controle de Qualidade do Laboratório

O laboratório analítico utiliza dois métodos de controle de qualidade de suas análises: a análise do traçador (*surrogate spike compounds*) e o método de branco de laboratório (*method blank*).

O método da análise de traçador (*surrogate spike compounds*) consiste na adição de uma quantidade conhecida de uma substância com comportamento cromatográfico semelhante aos compostos em análise, mas com certeza não presente na amostra em processamento.

A determinação é feita em conjunto com os demais parâmetros e o resultado é expresso em porcentagem de recuperação. O valor é uma indicação de qual fração do composto existente a análise está determinando. Nas amostras deste trabalho o método apresentou bons resultados, com taxas de recuperação sempre dentro das faixas aceitáveis estabelecidas pelos laboratórios.

O método da análise de branco de laboratório (*method blank*) consiste na execução das análises em amostras "limpas" do próprio laboratório. A eventual ocorrência de algum composto ou elemento indica a existência de contaminação no

laboratório ou no procedimento para o dado composto ou elemento analisado. Para estas amostras o método apresentou ótimos resultados, não sendo detectados quaisquer compostos analisados.

Os limites de quantificação das análises também se mantiveram inferiores a todos os valores de Intervenção da CETESB (2016) para as amostras de solo e água subterrânea, e, portanto, não comprometem a avaliação geoquímica do substrato.

2.9 Padrões de Referência Comparativa

Neste trabalho utilizou-se prioritariamente os novos valores orientadores da CETESB (2016), e quando estes não tinham comparativo para determinado parâmetro, foram utilizados os RSLs da USEPA (2019).

Para o solo, optou-se por compará-los à Intervenção Industrial, uma vez que a princípio não havia sido determinado o tipo de mudança de uso da área.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Geológica e Hidrogeológica

Para reconhecimento do substrato geológico local e amostragem de solo foram executadas sondagens diretas até o nível de água subterrânea em 04 pontos em torno do PM-04 (local com contaminação pretérita identificada), em profundidades até 8,20 metros cada quando observou-se umidade representada pela franja capilar (Figura 1).

Essa porção de maior interesse ambiental da área de estudo (limite interno ao antigo galpão de produção e próximo ao PM-04), possuía áreas com piso de concreto característicos de remanescentes da antiga ocupação industrial, e parte com piso desgastado chegando no solo com entulhos, e espessura não superior a 0,10m. Imediatamente abaixo deste ocorre uma camada de aterro composto basicamente por entulhos até 0,20 m.

O substrato natural imediatamente abaixo do corpo de aterro é composto por um pacote de areia fina siltosa e silto-argilosa, vermelha e marrom-clara, com espessuras variando entre 1,25 e 5,60 m, até a profundidade máxima de 5,80 m (S4A).

Logo abaixo deste pacote encontra-se uma camada de areia fina mais argilosa, compacta e bem consolidada, de coloração variegada, entre vermelha, branca e

amarela. Esta porção argilosa é encontrada com espessuras entre 2,30 a 2,50m até os 8,20m (profundidade máxima atingidas pela sondagem). Neste pacote encontra-se o nível piezométrico.

Das sondagens executadas, foram coletadas no total 08 (oito) amostras de solo para análises químicas, distribuídas de forma a abranger o entorno do PM-04 onde no estudo de 2015 identificou-se concentrações de BTEX acima dos valores orientadores da CETESB (2014).

As amostras foram coletadas em diferentes profundidades subsuperficiais ($\geq 1\text{m}$), e tiveram variação de 4,0m a 7,7m, com o objetivo de caracterizar a distribuição da contaminação ao longo do perfil até atingir a franja capilar, selecionadas em função da maior ou menor presença de odor conforme resumido na Tabela 1.

Tabela 1 – Características das amostras de solo coletadas

Denominação da Amostra	Sondagem	Profundidade (m)	Parâmetros Analisados
S4A(4,5m)	S4A	4,5	Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis (BTEX)
S4A(7,7m)		7,7	
S4B(4,0m)	S4B	4,0	
S4B(7,7m)		7,7	
S4C(5,0m)	S4C	5,0	
S4C(7,7m)		7,7	
S4D(5,5m)	S4D	5,5	
S4D(7,7m)		7,7	

3.1.1 Parâmetros Geotécnicos

Para determinação das propriedades físico-químicas do meio físico superficial (solo raso) foi coletada uma amostra de solo deformada (granulometria e fração de carbono orgânico) e uma indeformada (porosidade total e efetiva, densidade e umidade do solo), na profundidade de 1,0m no perfil de solo da sondagem de instalação do PMN-11 (fora do limite do terreno).

Tais parâmetros são importantes para entender as condições de migração e transporte de água e de eventuais contaminantes presentes no substrato, bem como é um indicativo da capacidade de adsorção de contaminantes no próprio meio físico.

Os parâmetros analisados e os resultados determinados por ensaios laboratoriais realizados pelo IAC – Instituto Agrônomo de Campinas, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados dos parâmetros geotécnicos

Parâmetros Geotécnicos	Amostra S11-1m
Densidade de Partículas (g/cm ³)	2,63
Densidade do Solo (mg/m ³)	1,76
Porosidade Total (%)	34
Microporosidade (%)	28
Porosidade Efetiva ou Macroporosidade (%)	6
Umidade (%)	11
Matéria Orgânica (g/dm ³)	4
Carbono Orgânico (g/Kg)	0,04
Areia Total: 2,00 - 0,053 mm (g/Kg)	731
Silte: 0,053-0,002 mm (g/Kg)	92
Argila: < 0,002 mm (g/Kg)	177
Classificação Textural	Franco-arenosa

Conforme pode ser observado, a classificação textural encontrada nesta porção rasa de 1,0 m de profundidade muito provavelmente remete-se às observações tátil-visuais realizadas em campo da presença de lentes de areia ao longo desta primeira camada de solo natural.

A porosidade efetiva da amostra ficou em 6% e a Umidade em 11%. A matéria orgânica foi da ordem de 4 g/dm³ e o carbono orgânico representou uma fração de apenas 0,04 g/Kg.

Para investigar a qualidade ambiental da água subterrânea na área de estudo, bem como sua situação à jusante fora dos limites do terreno, foram avaliados os poços de monitoramento existentes, e instalados 02 novos poços (PM-11 e PMN-11) na porção Oeste da área de estudo, o que permitiu também uma avaliação da pedologia neste ponto conforme observado a seguir.

O limite externo da área é ocupado por imóveis residenciais, e na porção de perfuração o piso era composto por solo batido com britas, sendo uma região de passagem de veículos, com espessura não superior a 0,05m. Imediatamente abaixo deste ocorre uma camada de aterro composto basicamente por material argilo-arenoso, marrom avermelhado e pouco compacto até aproximadamente 0,50m.

O substrato natural imediatamente abaixo do corpo de aterro é composto por um pacote de argila arenosa, marrom avermelhada, friável e pouco compacta, por vezes observadas lentes de areia ao longo do perfil, com espessuras entre 7,50 a

9,50m, atingindo a profundidade de 10,0m (PMN-11). Nesta porção observou-se solo com forte odor característico de tinta/solvente.

Logo abaixo deste pacote verifica-se uma camada de argila amarela, siltosa, pouco compacta e pouco plástica, também com odor de solventes. Este pacote argiloso foi encontrado no nível piezométrico até 15,00 m (profundidade máxima atingida na perfuração).

Em investigações pretéritas realizadas na área em diferentes momentos, foram instalados 10 poços de monitoramento “rasos” (PM-01 a PM-10), e o poço multinível PMN-04, próximo ao PM-04 na porção central.

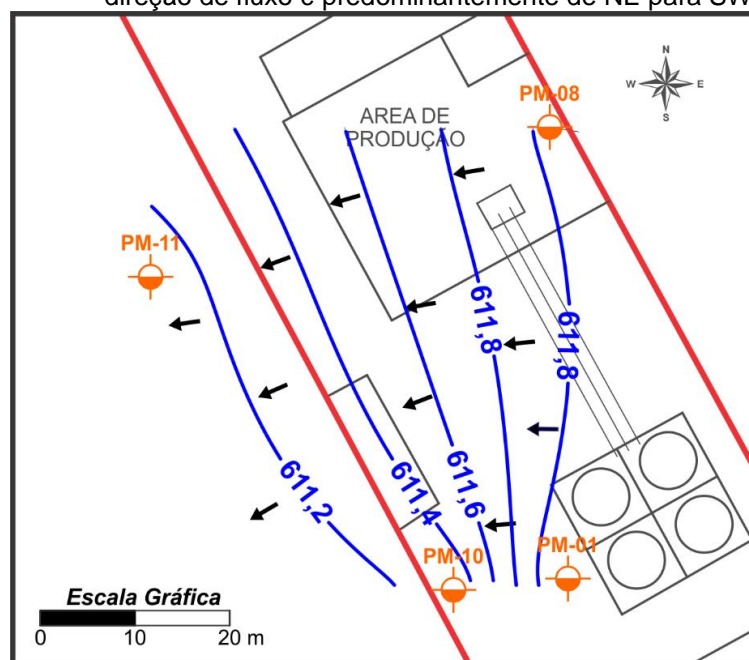
No presente estudo foram instalados 02 poços formando um par multinível, e a Tabela 3 apresenta suas características.

Tabela 3 – Características dos poços de monitoramento instalados

Poço de Monitoramento	Profundidade (m)	Filtro (m)	Data de Instalação
PM-11	10,95	3	29/11/2017
PMN-11	14,95	1	29/11/2017

A partir dos dados de profundidade do nível d'água medidos nos poços de monitoramento, associados às coordenadas e cotas topográficas, calculou-se as cargas hidráulicas, o que permitiu a elaboração do mapa da superfície potenciométrica do aquífero raso, apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Mapa potenciométrico da área de estudo, apontando que a direção de fluxo é predominantemente de NE para SW



LEGENDA

- Limite da Área de Estudo
- PM-04 Poços de monitoramento
- 611,2— Linhas Equipotenciais
- Direção de fluxo

Na Tabela 4 estão apresentados os dados dos poços de monitoramento utilizados para a confecção do mapa potenciométrico.

Tabela 4 – Dados utilizados para confecção do mapa potenciométrico

Coordenadas UTM		Poços de Monitoramento	Cota Topográfica	Nível d'água estabilizado	Carga Hidráulica (m)
E (m)	N (m)				
278092,11	7467293,36	PM-01	621,16	8,89	612,27
278091,15	7467317,16	PM-08	620,44	8,4	612,04
278086,06	7467292,76	PM-10	620,42	9,19	611,23
278070,07	7467309,26	PM-11	619,1	7,99	611,11
278087,09	7467311,31	PMN-04 ¹	620,74	9,18	611,56
278070,07	7467309,26	PMN-11 ¹	619,1	8,21	610,89

¹ poços não utilizados para interpolação do mapa potenciométrico.

Para o modelo hidrogeológico interpolado e apresentado foram utilizados os dados dos poços de monitoramento rasos que se mantiveram preservados, os quais permitiram verificar um fluxo subterrâneo do aquífero raso local com tendência

preferencial de deslocamento de Leste para Oeste, em direção ao nível de base local (Ribeirão Jacuba).

Comparando-se os dados de níveis d'água e cargas hidráulicas do par multinível (PM-11/PMN-11), verifica-se a ocorrência de gradiente vertical descendente.

Para determinação da permeabilidade da unidade geológica da porção saturada da região foram realizados ensaios tipo *slug test* nos poços do par multinível recém-instalado (PM-11/PMN-11), os quais foram resumidos na Tabela 5. Os resultados podem ser verificados nos gráficos presentes no Apêndice B – Resultados dos Ensaios de *Slug Test*.

As condutividades hidráulicas foram obtidas através da interpretação dos ensaios tipo *slug test* pelo método de Hvorslev (1951).

Tabela 5 – Valores de condutividade hidráulica, unidade geológica e média aritmética do par multinível (PM-11/PMN-11)

Poço de Monitoramento	Horizonte Geológico Principal	Condutividade Hidráulica K (cm/s)	Média Geométrica Condutividade Hidráulica K (cm/s)
PM-11	argila siltosa	1,72E-06	1,36E-05
PMN-11	amarela	1,08E-04	

Com base nos resultados apresentados, observa-se que as condutividades hidráulicas têm valores relativamente próximos entre as zonas rasa e intermediária do aquífero poroso, típicos de meios argilosos e compatíveis com a caracterização táctil-visual deste pacote e no qual estão instaladas as seções filtrantes dos poços de monitoramento.

Calculando-se a média geométrica dos dois ensaios verifica-se uma condutividade hidráulica de $K = 1,36 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, para o aquífero não consolidado, considerado um grau de permeabilidade baixa (TERZAGHI & PECK, 1967), compatível com o horizonte de solo identificado.

Com base nos resultados, foi possível calcular o Gradiente Hidráulico (i) de cada uma das zonas (rasa e intermediária), que é a relação da diferença entre as cargas hidráulicas de dois pontos pela distância entre eles (m/m).

i (raso): adotou-se a distância entre as equipotenciais 612,04m e 661,11m (poços PM-8 e PM-11) = 22,47m de distância = 0,0412 (adimensional).

i (intermediário) = adotou-se a distância entre as equipotenciais 661,56m e 610,89m (poços PMN-04 e PMN-11) = 17,85m de distância = 0,0373 (adimensional).

Ambos os gradientes representam pontos na direção de deslocamento do nível d'água e, por conseguinte, das plumas de contaminação identificadas nos aquíferos.

A partir desses dados, calculou-se a velocidade média de escoamento no aquífero, através da seguinte equação:

$$v = \frac{k.i}{n_{eff}}$$

Sendo:

V – velocidade de escoamento;

K – condutividade hidráulica;

i – gradiente hidráulico;

n_{eff} – porosidade efetiva – valor de referência do local, no entanto não no mesmo pacote geológico (6% = 0,06).

Assim sendo, tem-se:

$$V \text{ (raso)} = \frac{(1,72 \times 10^{-6} \text{ cm/s}) * (0,0412)}{0,06}$$

$$V \text{ (raso)} = 1,18 \times 10^{-6} \text{ cm/s} = \underline{0,372 \text{ m/ano}}$$

$$V \text{ (intermediário)} = \frac{(1,08 \times 10^{-4} \text{ cm/s}) * (0,0373)}{0,06}$$

$$V \text{ (intermediário)} = 6,71 \times 10^{-6} \text{ cm/s} = \underline{21,2 \text{ m/ano}}$$

Conforme dados apresentados, a velocidade de escoamento da água subterrânea na zona intermediária do aquífero poroso é superior à zona rasa.

3.2 Medições de Compostos Orgânicos Voláteis

A medição das concentrações de vapores orgânicos, bem como a análise táctil-visual e olfativa das amostras coletadas podem ser verificadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Compostos orgânicos voláteis e análise táctil-visual e olfativa

Profundidade (m)	Medições de voláteis e análise táctil-visual-olfativa nas sondagens executadas							
	Pontos de Sondagem							
	S4A		S4B		S4C		S4D	
	VOC (ppm)	Odor	VOC (ppm)	Odor	VOC (ppm)	Odor	VOC (ppm)	Odor
0,5	0	-	0	-	0	-	0	-
1,0	0	-	0	-	0	-	0	-
1,5	0	-	0	sim	3	-	0	-
2,0	6	sim	3	sim	4	-	0	pouco
2,5	7	sim	4	sim	3	-	2	sim
3,0	3	sim	7	sim	2	-	4	criolina ¹
3,5	4	sim	3	sim	0	-	7	sim
4,0	7	sim	8	mais forte	5	sim	6	mais forte
4,5	4	sim	3	sim	6	sim	8	sim
5,0	2	sim	3	sim	8	sim	8	sim
5,5	3	sim	2	sim	3	sim	7	sim
6,0	2	-	5	sim	4	sim	5	menos forte
6,5	0	-	0	sim	5	sim	6	sim
7,0	0	-	2	sim	6	menos forte	4	sim
7,5	0	-	3	sim	7	menos forte	3	sim
8,0	AS	-	AS	-	AS	-	AS	-

Observações: (AS) Amostra Saturada (úmida);

(-) sem odor observado;

(sim) odor semelhante a solvente - intensidade: mais forte / menos forte;

(¹) odor semelhante à 'criolina'.

Como pode ser observado, apesar das baixas concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) verificadas, a partir de 1,5m até 7,5m o perfil das 04 sondagens apresenta odor característico de solvente e até algo semelhante ao composto denominado 'criolina'.

3.3 Análises Químicas – Substâncias Químicas de Interesse (SQIs)

A contaminação ambiental identificada na área está relacionada à compostos orgânicos voláteis, mais especificamente ao grupo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – BTEX, que são, portanto, as substâncias químicas de interesse (SQIs).

A fonte dessa contaminação está relacionada à antiga área do galpão de produção da indústria, mais especificamente ao local onde ficava instalada a balança para envase de produtos químicos, onde de acordo com dados e informações obtidas, eram manipulados compostos de xilol e toluol, culminando no provável *hot spot*.

Para a avaliação quantitativa e qualitativa do *site*, foram utilizadas amostragens de solo e água subterrânea analisadas para as SQIs realizadas em diferentes períodos (2016 e 2017), e comparadas aos valores de referência ambiental vigentes.

3.3.1 Matriz Solo

Os resultados das amostras de solo subsuperficiais oriundas das sondagens S4A, S4B, S4C e S4D alocadas no entorno do PM-04, comparados aos Valores de Intervenção da CETESB (2016) e aos RSL's da USEPA (2019), estão apresentados na Tabela 7, e permitem observar o que segue.

- Etilbenzeno: concentrações nas amostras S4A(4,5m), S4B(4,0m), S4C(5,0m) e S4C(7,7m) acima do Valor de Intervenção (VI) da CETESB/2016 para o cenário Industrial;
- Xilenos totais: concentrações acima da Intervenção CETESB/16 nas amostras S4A(4,5m), S4B(4,0m) e S4C(5,0m).

Conforme pode ser observado, as maiores concentrações de etilbenzeno e dos compostos de xileno encontram-se nas porções 'mais rasas' de 4,0 a 5,0 metros de profundidade.

Tabela 7 – Resultados Analíticos de Solo – BTEX

Identificação	Amostras (mg/kg)								CETESB 2016 (mg/kg) Industrial	USEPA 2016 (mg/kg) Industrial
	S4A(4,5m)	S4A(7,7m)	S4B(4,0m)	S4B(7,7m)	S4C(5,0m)	S4C(7,7m)	S4D(5,5m)	S4D(7,7m)		
Data	10/11/16	10/11/16	10/11/16	10/11/16	10/11/16	10/11/16	11/11/16	11/11/16		
Parâmetros	Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis (BTEX)									
benzeno	< 0,0057	< 0,0063	< 0,0057	< 0,0063	< 0,0057	< 0,0061	< 0,0057	< 0,0062	0,2	5,1
tolueno	0,88	0,04	0,66	0,02	0,80	0,20	0,02	0,02	80	47000
etilbenzeno	753,00	1,32	706,00	0,41	11,40	1,42	0,13	0,07	1,4	25
o-xileno	189,00	0,50	178,00	0,61	0,49	0,45	0,05	0,02	-	2800
m,p-xilenos	1167,00	1,97	1117,00	0,52	20,10	3,26	0,22	0,12	-	2400
xilenos totais	1355,00	2,47	1294,00	1,13	20,60	3,71	0,27	0,14	19	-
BTEX Total	2109,35	3,83	2000,67	1,55	32,80	5,33	0,42	0,23	-	-

Observações:

CETESB: Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo da CETESB (DD 256/2016/E);

USEPA: *Regional Screening Level's* – RSL's (Maio/2019);

(-) Não possui valor orientador.

3.3.2 Matriz Água Subterrânea

Os resultados obtidos nas análises químicas para a água subterrânea encontram-se nas tabelas a seguir, e as concentrações obtidas apontam para:

- Benzeno: o PM-04 apresentou concentração superior ao Valor de Intervenção (VI) da CETESB/16, o PM-11 apresentou concentração exatamente igual ao VI e o PMN-11 concentração muito próxima à respectiva Intervenção;
- Etilbenzeno: os poços PM-04, PM-11 e PMN-11 (16.300 µg/L) apresentaram concentrações superiores ao VI CETESB/16;
- Xilenos totais: os poços PM-04, PM-11 e PMN-11 apresentaram concentrações superiores ao VI CETESB/16;
- O-xileno e m,p-xilenos: os poços PM-11 e PMN-11 apresentaram concentrações superiores ao valor de Intervenção da USEPA (2019);
- TPH Total: medido através da faixa de carbono C8 a C40, indicou detecção apenas no PM-04;
- Etanos Clorados: identificado o composto 1,2-dicloroetano somente no PM-04 com concentração de 61,0 µg/L.

Os demais poços não tiveram concentrações superiores aos valores de intervenção ambiental adotados como referência comparativa e/ou não excederam ao limite de quantificação laboratorial.

Tabela 8 – Resultados Analíticos de Água Subterrânea – BTEX, 1,2-dicloroetano e TPH Total (2016)

Identificação Data	Amostras (µg/L)									CETESB 2016 (µg/L)	USEPA 2019 (µg/L)
	PM-01 14/11/16	PM-02 14/11/16	PM-03 14/11/16	PM-04 14/11/16	PM-05 14/11/16	PM-06 14/11/16	PM-07 14/11/16	BC 14/11/16	BE 14/11/16		
Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis (BTEX)											
benzeno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	7,7	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	5	0,46
estireno	NA	< 1,0	< 1,0	< 1,0	NA	< 1,0	< 1,0	NA	NA	20	1200
tolueno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	349	< 1,0	< 1,0	3,5	< 1,0	< 1,0	700	1100
etilbenzeno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	20702	< 1,0	< 1,0	4,0	< 1,0	< 1,0	300	1,5
o-xileno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4950	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	-	190
m,p-xilenos	< 2,0	< 2,0	< 2,0	26215	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	-	-
xilenos totais	< 1,0	< 1,0	< 1,0	31165	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	500	-
BTEX Totais	< 1,0	< 1,0	< 1,0	52223,2	< 1,0	< 1,0	7,6	< 1,0	< 1,0	-	-
Etanos clorados											
1,2-dicloroetano	NA	< 1,0	< 1,0	61	NA	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	10	-
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)											
TPH Total (C8 a C40)	< 175	< 175	< 175	811	< 175	< 175	< 175	< 175	< 175	CETESB 2007 (µg/L) 600	-

Tabela 9 – Resultados analíticos de Água Subterrânea – BTEX (2017)

Identificação Data de Coleta	Amostras (µg/L)					CETESB 2016 (µg/L)	USEPA 2019 (µg/L)
	PM-11 08/12/2017	PMN-11 08/12/2017	BC 08/12/2017	BE 08/12/2017	BV 08/12/2017		
Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis (BTEX)							
Benzeno	5	4,7	< 1	< 1	< 1	5	-
Estireno	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	20	-
Tolueno	699	620	< 1	< 1	< 1	700	-
Etilbenzeno	16300	34400	< 1	< 1	< 1	300	-
o-Xileno	4620	6780	< 1	< 1	< 1	-	190
m,p-Xilenos	29000	42100	< 2	< 2	< 2	-	190
Xilenos	33600	48900	< 3	< 3	< 3	500	-

4 DISCUSSÃO

Conforme resultados analíticos das SQIs, em especial dos hidrocarbonetos aromáticos voláteis (BTEX), observou-se concentrações muito altas de etilbenzeno e xilenos tanto no solo quanto na água subterrânea da região representada pelo PM-04, área-fonte (*hot spot*) da contaminação.

A área-fonte da contaminação identificada está estritamente relacionada à porção central do *site* onde no passado localizava-se a balança do galpão de produção. Nesta porção era realizada a manipulação de matérias-primas líquidas compostas por xilol e toluol, e que apresentam correlação direta às SQIs identificadas.

Também foram identificadas altas concentrações de etilbenzeno e xilenos na água subterrânea à jusante e fora do limite do terreno e em níveis de água mais profundos do aquífero (PM-11 e PMN-11).

Por meio dos dados hidrogeológicos e geoquímicos avaliados, foi possível elaborar e consolidar o Modelo Conceitual de contaminação da área, que está relacionada à liberação no piso/solo dos compostos de xilol e toluol manipulados na região do envase/balança, seguida do processo de migração para a zona insaturada até atingir a zona saturada do aquífero raso local.

Ainda que não tenha sido identificada em campo fase aquosa não miscível dos contaminantes nos poços de monitoramento (LNAPL – *light non-aqueous phase liquid*), as concentrações encontradas apresentaram-se muito elevadas, indicando uma fração residual ou trapeada na zona saturada que continuamente alimenta a água subterrânea gerando as plumas em fase dissolvida identificadas à jusante e em pelo menos 10 metros de profundidade fora do limite da área de estudo.

A despeito de conceitos e investigações tradicionais desenvolvidas principalmente na década de 1990, a interpretação e formulação de um modelo conceitual de contaminação representativo de uma área necessita que se avalie os aspectos de interação das substâncias químicas com os compartimentos do meio físico, e os processos de movimentação entre as diferentes fases em que o contaminante pode estar presente.

Para isso podem-se adotar novas tecnologias mais avançadas de investigação, como as técnicas e equipamentos em alta resolução, de modo a promover uma correta interpretação e modelos conceituais adequados na fase de diagnóstico, resultando assim em melhores escolhas nas fases de intervenção e eventual remediação do *site*.

Conforme apontado nos resultados, o terreno se trata de um “*Brownfield*” com contaminação confirmada e em processo de mudança de uso industrial para comercial, devendo seguir, portanto, todas as diretrizes técnicas e legais aplicáveis supracitadas para seu correto gerenciamento ambiental, sobretudo pelos resultados geoquímicos verificados.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os trabalhos de investigação ambiental realizados no terreno da antiga indústria química foram motivados pela necessidade de avaliação da situação ambiental do meio físico frente à mudança de uso da área.

Com o intuito de averiguar qualitativamente o solo e a água subterrânea foram coletadas amostras nas respectivas matrizes, e os resultados apontaram o seguinte:

- As amostras de solo indicaram concentrações acima dos valores preconizados pela CETESB/16 para etilbenzeno em 04 das 08 amostras e xilenos totais em 03 dessas mesmas 08 amostras coletadas;
- Para a matriz água subterrânea os poços PM-04, PM-09, PM-09, PM-11, PMN-04 e PMN-11 indicaram concentrações em valores superiores aos padrões comparativos (CETESB/16 e USEPA/19) para benzeno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno, xilenos totais, TPH Total (C8-C40) e 1,2-dicloroetano.

O Modelo Conceitual de contaminação permite observar que a porção central da área de estudo, onde antigamente era realizado o envase de matéria-prima e produtos químicos, é o *hot spot* principal, tendo atingido a água subterrânea à jusante e fora do limite da área de estudo, bem como níveis de água mais profundos do aquífero.

Em função do quadro geral apresentado recomendou-se as seguintes etapas:

- Execução de uma Investigação Detalhada para a delimitação do solo contaminado na região do PM-04 (*hot spot* – produção/balança/envase), e delimitação vertical e horizontal das plumas de BTEX, 1,2-diclorobenzeno, cresóis e TPH total encontradas na água subterrânea da área;
- Execução de um Plano de Intervenção, o qual vai apresentar e apontar a(s) melhor(es) técnica(s) para remediação da área em função de novos dados físico-químicos a serem extraídos e interpretados;

- Restrição do contato direto (contato dérmico e ingestão) das águas subterrâneas da região, em virtude da confirmação de contaminação por Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis (BTEX) e riscos ambientais associados.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025** - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Versão Corrigida 2: 2006. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.492** - Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.495-1** - Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 1: projeto e construção. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.495-2** - Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 2: Desenvolvimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.847** - Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.515-2** - Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea – Parte 2 – Investigação Confirmatória. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ALKER, Sandra *et al.* The definition of brownfield. **Journal of Environmental Planning and Management**, v. 43, n. 1, p. 49-69, 2000. <https://doi.org/10.1080/09640560010766>

CETESB. **Manual de preservação de amostras**. São Paulo: CETESB, 1993. 38p.

CETESB/GTZ. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2. Ed. São Paulo, 2001. 389 p.

CETESB. **Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22/11/2016** - Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo – 2016, em substituição aos Valores Orientadores de 2014 e dá outras providências. São Paulo: CETESB, 2016.

EEA - European Environment Agency. **Environment in den European Union at the turn of the century**. Appendix to the summary. Facts and findings per environmental issue, 42 p., Copenhagen, 1999.

FRUMKIN, Howard; HESS, Jeremy; VINDIGNI, Stephen. Energy and public health: the challenge of peak petroleum. **Public Health Reports**, v. 124, n. 1, 2009. <https://doi.org/10.1177/003335490912400103>

ITRC. Evaluating natural source zone depletion at sites with LNAPL. **The Interstate Technology & Regulatory Council**, LNAPLs Team, 76, 2009.

THORNTON, Steven F.; TOBIN, Kevin; SMITH, Jonathan WN. Comparison of constant and transient-source zones on simulated contaminant plume evolution in groundwater: Implications for hydrogeological risk assessment. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 33, n. 3, p. 78-91, 2013. <https://doi.org/10.1111/gwrm.12008>

THORNTON, Gareth *et al.* The challenge of sustainability: incentives for brownfield regeneration in Europe. **Environmental Science & Policy**, v. 10, n. 2, p. 116-134, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2006.08.008>

USEPA. **Regional screening levels table**. United States Environmental Protection Agency – USEPA, 2019.