

Investigação Detalhada de uma Área Contaminada por Etenos Clorados

Marcelo Braga¹; Marina P. Siqueira Brito¹; Pedro Aronchi Neto¹; Patrícia S. Braga¹;
Reginaldo A. Bertolo²

RESUMO

Apresentam-se os resultados de uma investigação detalhada onde foram delimitadas as plumas de fase livre de tetracloroetano (PCE) e de fase dissolvida deste composto e de seus compostos de degradação, num contexto hidrogeológico dos sedimentos da Bacia de São Paulo. Cerca de 120 furos de sondagem e 66 poços de monitoramento foram realizados para a delimitação da fase livre e das plumas de fase dissolvida. A fase livre de PCE foi identificada e totalmente delimitada em três níveis aquíferos intercalados por camadas argilosas até a profundidade de 25 m. Estas plumas de fase livre ocorrem numa área que totaliza 248 m². Plumam de fase dissolvida de PCE e de produtos filhos foram também delimitadas nos mesmos três níveis aquíferos, com uma extensão máxima de cerca de 150 m. As condições de atenuação natural dos compostos foram avaliadas com o programa Biochlor (USEPA, 2000), resultando que as plumas se encontram em expansão e sob pequenas taxas de biodegradação anaeróbica.

ABSTRACT

The results of a detailed investigation of soil and groundwater contamination by chlorinated ethenes are presented and discussed. The geological context is the sediments of São Paulo Basin and the parent contaminant is tetrachloroethene (PCE), which was observed both as a dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) and dissolved in water, together with its daughter products. Around 118 boreholes and 66 monitoring wells were accomplished aiming at the delimitation of the DNAPL and dissolved plumes. PCE NAPL plumes were delimited in three aquifer levels interbedded with clayey layers until the depth of 25 m. These three DNAPL plumes sum an area of 248 m². The PCE dissolved plumes, together with its daughter products plumes, were also delimited in the same aquifer levels, with a maximum extent of 150 m. The conditions for natural attenuation of the chlorinated ethenes were assessed with Biochlor (USEPA, 2000), resulting that the plumes are in continuous expansion under a very low rate of anaerobic biodegradation.

Palavras-chave: Etenos clorados, atenuação natural, fase livre.

1 Essencis Soluções Ambientais S/A. Av. Paulista, 2644, São Paulo, SP. Email mbraga@essencis.com.br; msiqueira@essencis.com.br

2 Instituto de Geociências (IGc-USP). Rua do Lago 562 Cidade Universitária, São Paulo, SP. Email bertolo@igc.usp.br

1 - INTRODUÇÃO

A determinação mais precisa dos riscos ambientais decorrentes de uma área contaminada, assim como a eficácia de um sistema de remediação durante a sua etapa de operação, dependem de maneira fundamental da prévia realização de uma precisa investigação detalhada da contaminação no solo e na água subterrânea.

Com relação aos riscos ambientais, a realização inexata e imprecisa de uma investigação detalhada frequentemente resulta em valores superdimensionados ou subdimensionados dos riscos, desta forma resultando na obtenção de metas de remediação superdimensionadas ou subdimensionadas. Como consequência, a remediação destas áreas pode ser mais cara do que o necessário ou ineficaz.

No que se refere à eficácia do sistema de remediação, a execução incompleta da investigação detalhada pode redundar na escolha equivocada da técnica de remediação e, mais comumente, no subdimensionamento e posicionamento inadequado do sistema no subsolo. Não raro, o posicionamento equivocado do sistema de remediação pode tornar o problema ambiental mais complexo, por conta do possível deslocamento do centro de massa da contaminação para locais indesejados.

Os procedimentos para a execução de uma investigação detalhada encontram-se bem definidos pela CETESB no seu Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001). Em resumo, os procedimentos indicam que se deve determinar o mais precisamente possível o comportamento espacial dos estratos geológicos em subsuperfície e os aquíferos impactados, incluindo as suas características de reservação e fluxo (ou seja, o modelo hidrogeológico conceitual). Adicionalmente, deve-se delimitar de forma tridimensional todas as áreas fontes e as plumas de contaminação de fase dissolvida da água subterrânea (ou seja, determina-se o modelo conceitual da contaminação). Tais determinações são realizadas com base na execução de sondagens e instalação de poços que possibilitam a coleta de amostras representativas de solo e água subterrânea para análises químicas dos compostos presentes nestes meios.

Dada a complexidade da tarefa de se determinar os modelos conceituais de fluxo e da contaminação com a delimitação completa da contaminação nos principais estratos permeáveis em subsuperfície, é comum acontecer de haver a necessidade de se proceder a duas ou mais mobilizações de campo para construção de novos poços de monitoramento. Embora a etapa de investigação detalhada possa aparentemente se mostrar demorada e dispendiosa, a prática revela que o investimento de esforços nesta

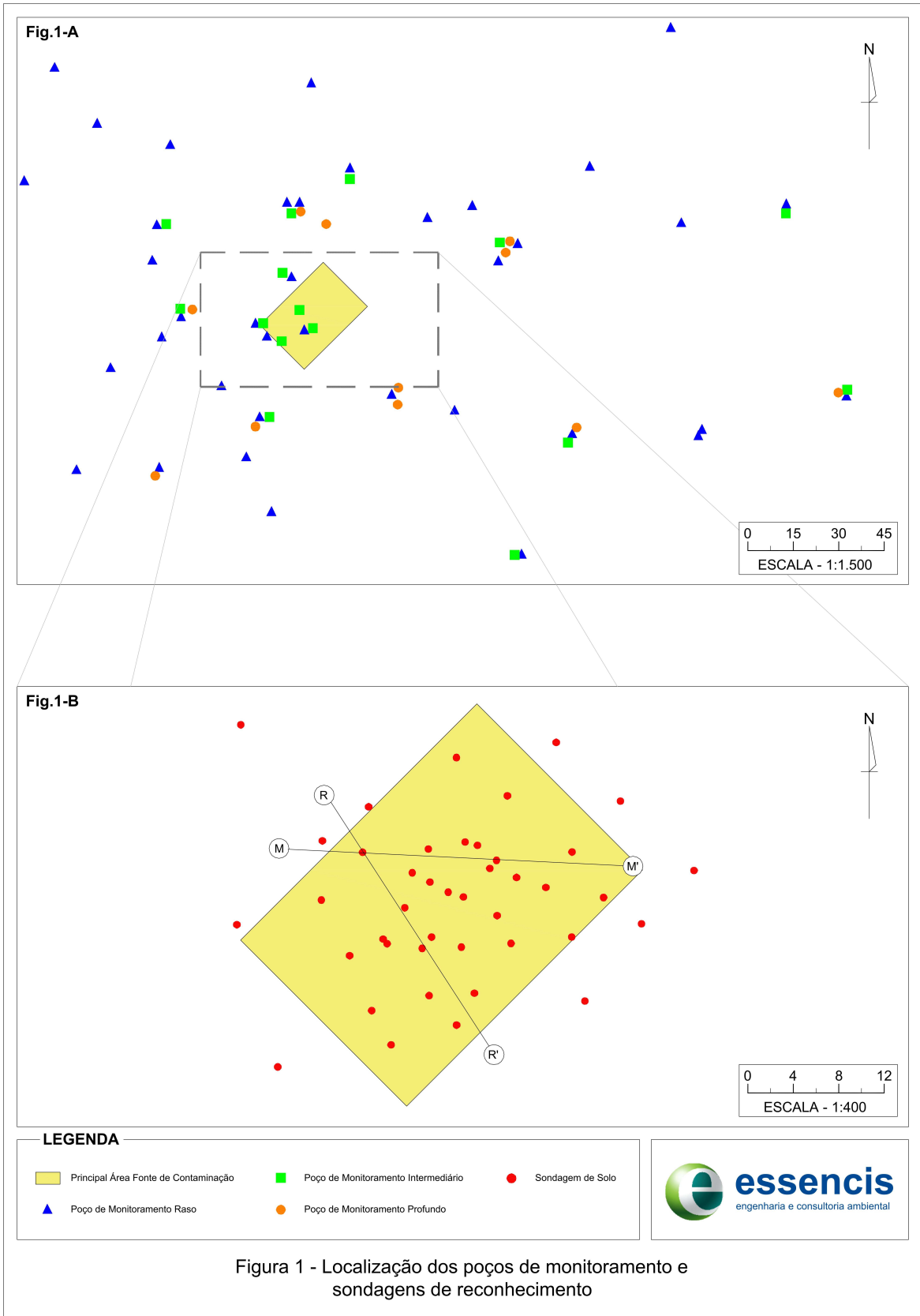
etapa implica em economias amplamente compensadoras no momento de se colocar em prática as atividades de remediação.

Este trabalho objetiva apresentar um caso que se encontra em fase de investigação detalhada pela ESSENCIS, em que se mapeou uma pluma de fase livre de tetracloroetano (PCE) e as respectivas plumas de fase dissolvida de PCE e compostos de degradação, distribuídas em três níveis de um aquífero sedimentar. Um número considerável de sondagens e poços de monitoramento foi executado para mapear tridimensionalmente os locais com fase livre e fase dissolvida e julga-se que este caso seja um bom exemplo de investigação que pode dar sustentação para a instalação adequada do sistema de remediação. De forma complementar, este trabalho também objetiva apresentar os resultados de uma avaliação preliminar da possibilidade de ocorrência de atenuação natural dos contaminantes. Esta avaliação se deu com base nos resultados prévios das análises químicas de água subterrânea proveniente da rede de poços de monitoramento existente e na utilização do programa Biochlor (USEPA 2000) e do protocolo de avaliação de atenuação natural de compostos organoclorados (USEPA 1998).

2 - HISTÓRICO

O trabalho foi desenvolvido em uma antiga área industrial localizada na região metropolitana de São Paulo contaminada por etenos clorados, sendo o tetracloroetano (PCE) o principal composto que gerou a contaminação. Em razão da ocorrência de alguma taxa de degradação do PCE, entretanto, ocorre no site também a contaminação por seus subprodutos, como tricloroetano (TCE), dicloroetenos (DCE) e cloreto de vinila (CV).

A atividade industrial se utilizou de solventes clorados por mais de 40 anos, sendo identificada uma área fonte principal de contaminação do solo e da água subterrânea onde ocorria o processo de desengraxe de peças metálicas (Figura 1A). É certa também a existência de outras áreas fontes de contaminação menores no site.



Visando identificar os impactos no solo e na água subterrânea decorrentes destas atividades foram realizados trabalhos de investigação ambiental na área industrial. Estes trabalhos tiveram início em meados da década de 90, estendendo-se até o presente. Desde o início dos trabalhos de investigação foram realizadas 6 mobilizações de equipes de campo que resultaram na execução de 118 furos de sondagem e na instalação de 66 poços de monitoramento em três diferentes profundidades. Foram instalados 38 poços no aquífero “raso” (com profundidades variando de 2,5 m a 7,5 m), 15 no aquífero “intermediário” (com profundidades variando de 8,5 m a 20,0 m) e 13 no aquífero “profundo” (com profundidades variando de 16,5 m a 28,0 m). Estes poços encontram-se distribuídos numa área com comprimento que se estende por aproximadamente 200 metros a jusante da principal fonte de contaminação (Figura 1A).

3 – ESTRATIGRAFIA E DELIMITAÇÃO DE FASE LIVRE

A área de estudo situa-se sobre sedimentos terciários da Bacia Sedimentar de São Paulo e o manto de intemperismo desenvolvido sobre esses sedimentos.

Durante uma das etapas de investigação foi identificada a presença de fase livre densa (DNAPL) na área fonte principal. Visando a delimitação da fase livre e também a melhor caracterização estratigráfica dos sedimentos no local, foram realizadas 52 sondagens de solo com equipamento mecanizado *hollow stem auger*, sendo 08 rasas (até 15,0 metros de profundidade), 04 intermediárias (até 21,0 metros de profundidade) e 40 profundas (até 31,50 metros), conforme localização na Figura 1B. Em todas as sondagens, ocorreu a amostragem contínua do material de perfuração com a utilização de *liners* de polietileno transparentes, de onde foi possível identificar a olho nu a ocorrência do produto livre móvel ocupando o espaço poroso do material perfurado (Fotografia 1).



Fotografia 1 – Fase livre móvel em amostra de material de perfuração

Dado que o PCE possui densidade mais elevada que a da água ($d=1,62 \text{ kg/L}$), tomou-se o cuidado para não permitir a migração vertical da fase livre para porções mais profundas do aquífero durante a execução das tarefas de perfuração. Para tanto, ao final de cada perfuração, procedeu-se a selagem do furo com a injeção sob pressão de calda de bentonita a partir da sua base, por dentro do trado oco.

Nas sondagens de reconhecimento realizadas para identificação da fase livre, as seguintes unidades litológicas foram identificadas:

- Aterro: compostos predominantemente por material argilo-arenoso de coloração vermelha e marrom;

- Sedimentos argilo-arenosos (Litologia A – LA): compreende uma sequência de sedimentos argilo-arenosos com variação na proporção argila – areia;

- Sedimentos argilosos (Litologia B – LB): consiste em pacotes de argila plástica e localmente compacta;

- Sedimentos arenosos a areno-argilosos (Litologia C – LC): consiste em sequência de sedimentos arenosos de granulometria fina a média, podendo ocorrer ou não contribuições argilosas;

- Sedimentos argilosos compactos (Litologia D – LD): fechando o pacote litoestratigráfico identificado na área, ocorrem sedimentos argilosos extremamente compactos de coloração verde oliva e cinza. Esta camada é atribuída a Formação Tremembé, típica de ambiente lacustre de deposição, e foi identificada nas profundidades entre 18,0 e 27,5 m. Esta camada foi perfurada no site por 5 metros e sua base não foi identificada. A camada ocorre em toda a área do site, estendendo-se continuamente até pelo menos 200 metros a jusante da área fonte, sendo considerada a superfície de base do aquífero estudado e confinando os estratos aquíferos subjacentes. A descrição do perfil geológico de dois poços de abastecimento profundos situados a 400 metros de distância da área fonte indicam a ocorrência de uma camada de argila compacta cinza esverdeada em profundidades compatíveis com aquelas observadas no site e com espessuras variando de 32 a 43 metros.

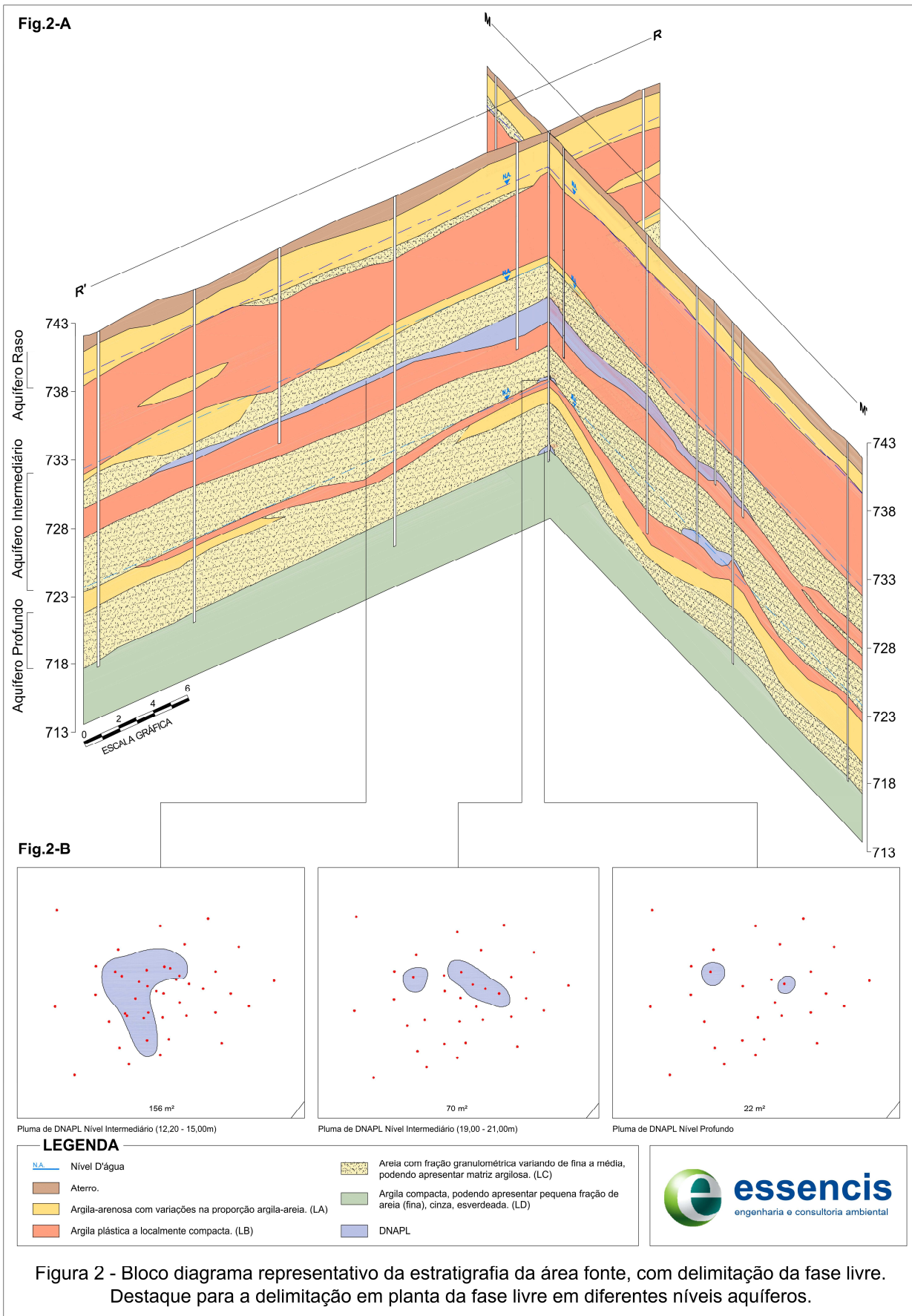
A Figura 2A apresenta um bloco diagrama representativo da geologia do subsolo da área onde foi identificada a fase livre. Observa-se que por sobre a camada basal de argila compacta (LD), ocorre a intercalação de três níveis de sedimentos arenosos a areno-argilosos (estrato LC) com duas camadas de argila plástica (LB). Essa sequência compreende os níveis aquíferos determinados como intermediário (dois níveis arenosos superiores) e profundo (o nível arenoso sobre a camada LD). Ambos os níveis aquíferos (intermediário e profundo) foram caracterizados como semiconfinados, uma vez que

apresentam camadas argilosas pouco permeáveis na base e no topo dos pacotes arenosos. Sobre os sedimentos arenosos do aquífero intermediário, ocorre um espesso pacote argiloso plástico (LB) que sustenta uma camada de sedimentos argilo-arenosos (LA) e lentes de sedimentos arenosos (LC), que correspondem ao aquífero raso. A zona não saturada é composta predominantemente pelo material argilo-arenoso e pela camada de aterro.

A fase livre móvel foi identificada a olho nu na base dos pacotes arenosos a areno-argilosos mais permeáveis (camadas LC) e sobre as camadas argilosas menos permeáveis (LB e LD) (Figura 2A). A espessura média aparente de fase livre nos liners foi de 0,5 m, com espessura máxima alcançando 2,0 m. As camadas argilosas funcionam como armadilhas estratigráficas, retardando a migração vertical da fase livre, que se acumula em bolsões.

A Figura 2B apresenta a distribuição da fase livre em planta nos 3 horizontes mais permeáveis onde ela foi identificada. Avalia-se que a fase livre móvel distribui-se em bolsões contínuos de área de 156 m² e de 70 m² nos dois níveis do denominado aquífero intermediário e numa área de 22 m² no nível aquífero mais profundo. A fase livre não foi identificada na camada aquífera rasa. A estimativa do volume total de fase livre nos níveis aquíferos não foi calculada, pois não se realizou até o momento uma avaliação do grau de saturação do DNAPL nos poros do sedimento.

Chama a atenção o fato do primeiro bolsão de DNAPL ser identificado no primeiro nível do aquífero intermediário, situado sob a camada contínua de argila homogênea de aproximadamente 5 metros de espessura (camada LB), ao mesmo tempo em que não se observa o produto livre na base do aquífero freático (camada LA). Não há até o momento uma explicação clara que justifique este padrão. Considera-se inesperada, porém, a ocorrência de contaminação subjacente à camada de argila compacta LD, devido à sua provável baixa condutividade hidráulica e às suas propriedades geométricas de contínua extensão horizontal e vertical, conforme descrito acima.



4 – DELIMITAÇÃO DA FASE DISSOLVIDA

4.1 - Hidrogeologia

A hidrogeologia na área de estudo é caracterizada por um aquífero multicamadas onde predomina a intercalação de camadas argilosas de baixa permeabilidade e pacotes arenosos mais permeáveis. A partir da distribuição dos pacotes de sedimentos identificados na área de estudo e das diferenças de cargas hidráulicas medidas nos poços de monitoramento multiníveis construídos nas diversas etapas de campo desenvolvidas no site, foi possível a distinção em subsuperfície de três níveis aquíferos (Figura 2B):

- Aquífero freático (superior), de porosidade primária e caráter livre, é formado por sedimentos argilo-arenosos e arenosos das camadas LA e LC, limitado em sua base por um pacote argiloso (LB) de espessura média de 5 metros;
- Aquífero semiconfinado (intermediário), de porosidade primária, é formado pelos sedimentos arenosos da camada LC. Este aquífero é limitado em seu topo e base por camadas argilosas de baixa permeabilidade (LB), o que induz a característica de semiconfinamento.
- Aquífero semiconfinado (profundo), de porosidade primária, é composto por sedimentos arenosos podendo apresentar contribuição argilosa (LB). Este aquífero é limitado no topo por camadas argilosas (LA e LB) e na porção basal é limitado por um espesso pacote argiloso, compacto (LD) que se estende por toda a área.

As cargas hidráulicas das camadas aquíferas foram obtidas a partir da leitura das profundidades de níveis d'água nos poços de monitoramento e da cota altimétrica da boca dos poços. Os mapas potenciométricos resultantes de cada nível aquífero (Figura 3) indicam que o fluxo preferencial da água subterrânea se dá para leste nos três níveis aquíferos considerados. As linhas equipotenciais da camada aquífera freática (Figura 3A) indicam uma maior variação de cargas hidráulicas e a ocorrência de zonas onde há uma maior densidade destas linhas equipotenciais, provavelmente indicando a ocorrência de trechos com menor condutividade hidráulica ou menor espessura do aquífero freático. As camadas aquíferas inferiores (Figuras 3B e 3C) apresentam linhas equipotenciais mais espaçadas e um menor gradiente hidráulico, indicando uma maior homogeneidade relativa do material geológico. As camadas aquíferas apresentam potenciais hidráulicos que decrescem com a profundidade, o que é indicativo da ocorrência de potenciais de fluxos verticais descendentes da água subterrânea ao longo da área estudada (Figura 2).

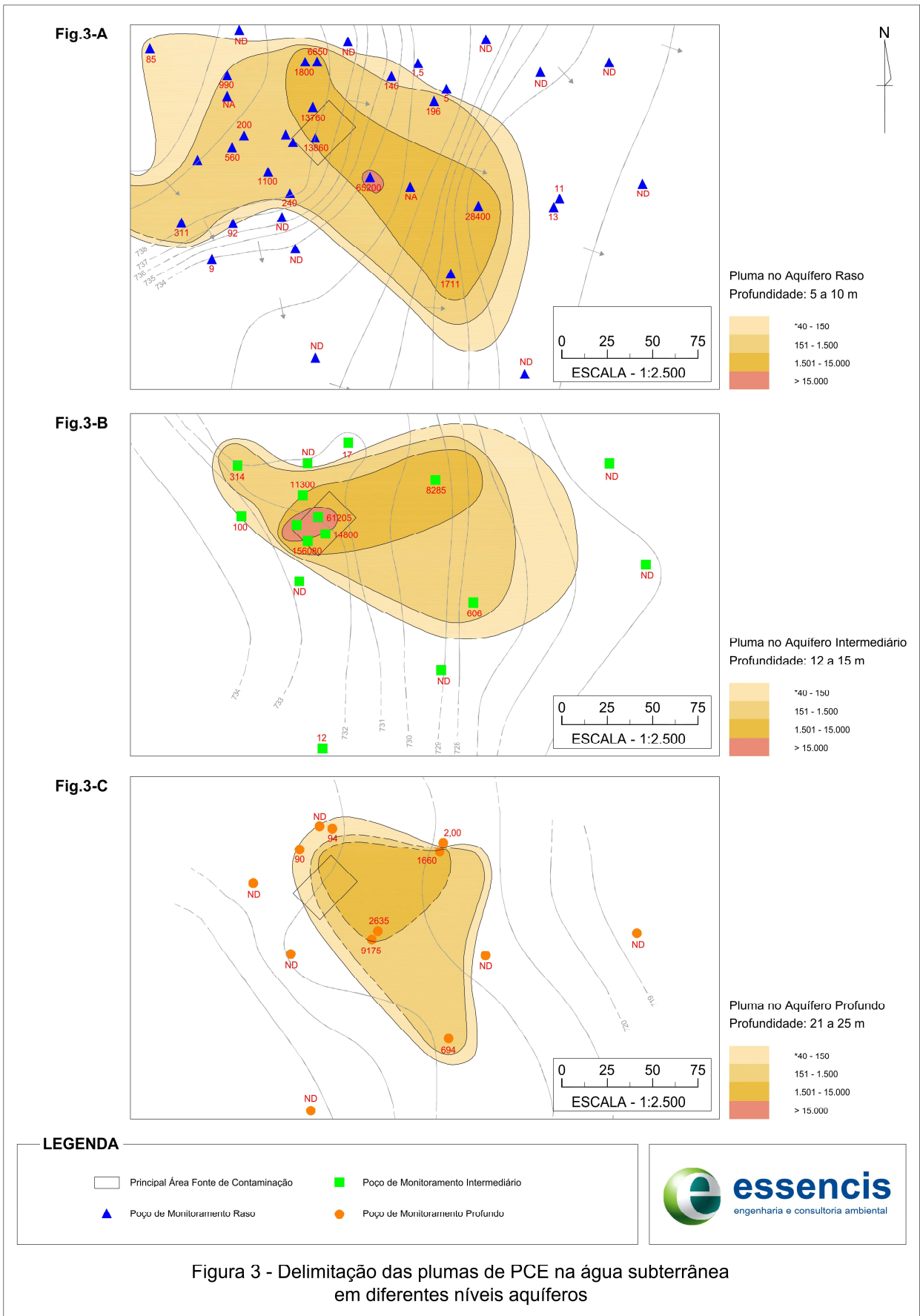


Figura 3 - Delimitação das plumas de PCE na água subterrânea em diferentes níveis aquíferos

As velocidades dos fluxos advectivos da água subterrânea nas três camadas aquíferas foram estimadas com base nos valores obtidos de condutividade hidráulica, gradiente hidráulico e porosidade efetiva e aplicando-se a Lei de Darcy (Tabela 1). Para a obtenção dos valores de condutividade hidráulica, foram realizados 13 ensaios do tipo *bail test*, com a interpretação dos dados segundo o método de Hvorslev. As velocidades obtidas são compatíveis com os tamanhos e idade das plumas de contaminação.

| Tabela 1 – Velocidades de fluxos advectivos da água subterrânea nas três camadas aquíferas identificadas | | | | |
|---|-----------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|
| | K (cm/s) | Gradiente hidráulico (%) | Porosidade efetiva (%) | Velocidade (m/ano) |
| Aquífero raso | $5,47 \times 10^{-5}$ | 8,8% | 7% | 21,6 |
| Aquífero intermediário | $1,35 \times 10^{-4}$ | 5,1% | 21% | 10,3 |
| Aquífero profundo | $2,20 \times 10^{-4}$ | 3,0% | 21% | 9,8 |

4.2 - Plumias de contaminação

Historicamente os principais compostos detectados na área de estudo são os cloretotenos, sendo encontrado o tetracloroeteno (PCE) e os seus produtos de degradação tricloroeteno (TCE), dicloroeteno (DCE) e cloreto de vinila (CV). Através da compilação dos resultados de análises químicas referentes à última campanha de amostragem dos poços de monitoramento instalados nos três níveis aquíferos investigados, foi possível realizar uma boa delimitação horizontal e vertical das plumas de etenos clorados dissolvidos nas águas subterrâneas.

A Figura 3 apresenta a distribuição das plumas de tetracloroeteno (PCE) nos aquíferos raso, intermediário e profundo. A Figura 3A apresenta a delimitação do tetracloroeteno (PCE) no aquífero raso (freático), que tende a ser menos permeável que os níveis aquíferos subjacentes. Observam-se concentrações na ordem de 14000 µg/L junto à área fonte principal, concentrações de 6600 µg/L à montante e de 65000 µg/L à jusante da área fonte principal. As concentrações elevadas observadas à montante e à jusante da área fonte principal devem relacionar-se a outras áreas fontes além daquela principal identificada. Apesar de não ter sido observada a presença de fase livre nos poços de monitoramento deste nível freático, as concentrações obtidas são indicadores indiretos da sua ocorrência no aquífero por estarem muito acima do limite de 1% de solubilidade total do PCE (206 mg/L). A área de ocorrência de fase dissolvida de PCE e dos demais produtos de degradação encontra-se bem delimitada no aquífero freático,

sendo que os poços de monitoramento situados mais a jusante não apresentam a detecção dos compostos.

A Figura 3B apresenta a pluma de PCE no aquífero intermediário. Observa-se que as maiores concentrações encontram-se na área onde foi observada as maiores quantidades de fase livre, alcançando valores da ordem de 156000 µg/L no centro de massa da pluma, valor este muito próximo do limite de solubilidade do composto. A distribuição espacial da pluma neste nível aquífero é mais restrita se comparada com o aquífero freático, reflexo da menor velocidade do fluxo advectivo da água subterrânea e possivelmente porque a contaminação neste nível aquífero esteja relacionada a apenas uma área fonte de contaminação. A borda norte da pluma de contaminação neste nível aquífero necessita de melhor detalhamento.

A Figura 3C apresenta a pluma de PCE no aquífero profundo (entre profundidades de 21 e 25 m). As concentrações mais elevadas de PCE encontram-se a jusante do local onde foi observada fase livre, com valores variando entre 2600 µg/L e 9100 µg/L. A pluma de contaminação possui área menor que a dos níveis mais rasos, provavelmente devido à menor velocidade relativa do fluxo advectivo da água subterrânea, e necessita de um melhor fechamento na sua borda sudeste.

Considerando que as concentrações mais elevadas de PCE estão associadas com o bolsão de DNAPL mapeado no aquífero intermediário, a Figura 4 apresenta a distribuição dos compostos etenos clorados filhos, resultantes da degradação do PCE. As Figuras 4A, 4B e 4C apresentam a distribuição do tricloroetano (TCE), cis 1,2-dicloroetano (DCE) e cloreto de vinila (CV) neste nível aquífero. Nota-se que as concentrações mais elevadas também se encontram próximas da área fonte de contaminação, mas estas são expressivamente menores que aquelas observadas para o composto pai. Da mesma forma, as concentrações do composto filho mais leve tendem a ser menores que o composto imediatamente degradado. A distribuição em área das plumas de contaminação apresenta o mesmo padrão identificado para o PCE.

Fig.4-A

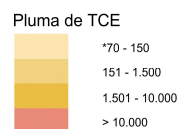
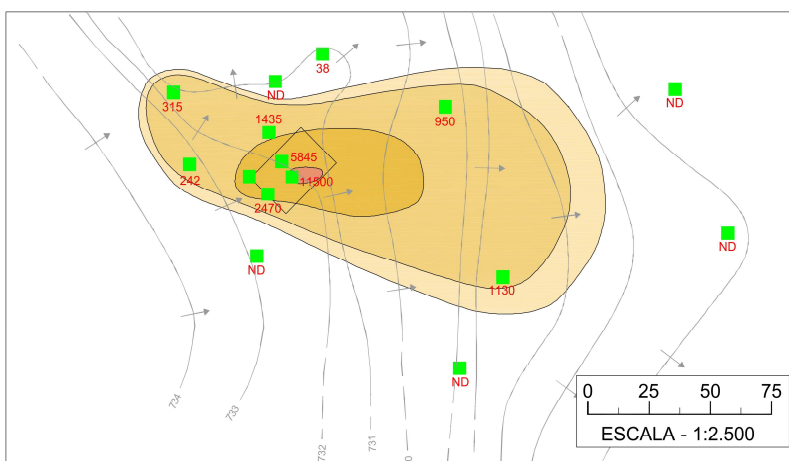


Fig.4-B

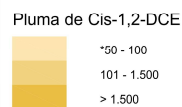
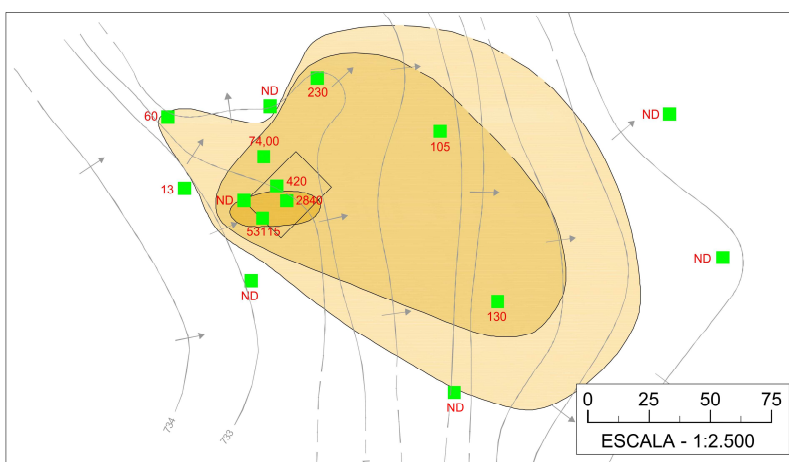
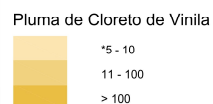
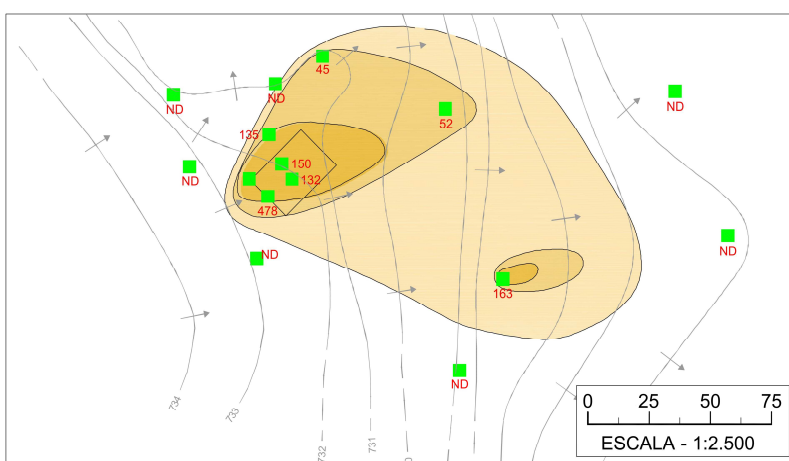


Fig.4-C



LEGENDA

- Principal Área Fonte de Contaminação
- Poço de Monitoramento Intermediário



Figura 4 - Delimitação das plumas de compostos etenos na água subterrânea (Aqüífero intermediário)

5 – MODELAÇÕES COM BIOCHLOR

O modelo Biochlor (USEPA, 2000) foi utilizado com a intenção de se realizar uma avaliação preliminar da possibilidade de ocorrência de atenuação natural dos compostos etenos clorados nas plumas de fase dissolvida e, complementarmente, verificar se a estas apresentam sinais de se encontrar em estado estacionário ou em expansão.

A avaliação é considerada preliminar pois o modelo possui uma série de simplificações. Dentre as principais, destacam-se: (1) o modelo resolve analiticamente a equação de fluxo e transporte de contaminantes, assumindo condições hidrogeológicas simplificadas, como homogeneidade e anisotropia e ausência de componentes verticais de fluxo; e (2) assume-se que a decloração reductiva seja o único processo geoquímico de degradação dos compostos e que o decaimento seja de primeira ordem. Além das limitações próprias do modelo, há que se levar em conta que há outras relacionadas com a investigação, tal como o número limitado de poços de monitoramento com dados de campo utilizados para calibração do modelo e o número insuficiente de análises no mesmo ponto de monitoramento, a fim de se obter um valor específico do site para os coeficientes de decaimento dos compostos.

A Figura 5 apresenta os dados de entrada do modelo, que se relacionam com o aquífero intermediário, que é o nível aquífero mais permeável e onde há um maior acúmulo de DNAPL de PCE, além das maiores concentrações dissolvidas do composto na água subterrânea junto à área fonte de contaminação (na ordem de 150 mg/L).

A área modelada foi construída considerando-se as concentrações da área fonte e dimensões das plumas de fase dissolvida, que possui extensão menor que 150 m (500 pés). Três poços de monitoramento se encontram na linha de fluxo que se origina na área fonte. Os dados de campo para calibração do modelo são apresentados na Figura 5.

O fluxo advectivo da água subterrânea foi obtido considerando os dados de campo de condutividade hidráulica e de níveis d'água da camada aquífera modelada (nível intermediário). Os valores de dispersividade foram obtidos a partir do método de Xu & Eckstein (USEPA, 2000). O fator de retardação foi uma variável de calibração do modelo, tendo sido utilizado um valor que resultou numa pluma de contaminação com comprimento compatível com aquele observado no campo hoje. Considerou-se, para tanto, um tempo de simulação fixado em 40 anos, ou seja, a geometria da pluma observada como resultado do modelo é consequência de uma contaminação que atingiu o aquífero intermediário há 40 anos atrás, tempo este compatível com o histórico de utilização de solvente clorado na área de estudo. Apesar de ser uma variável de

calibração, o valor do fator de retardação utilizado pode ser considerado factível, pois foram utilizados valores razoáveis e compatíveis de K_{oc} e de f_{oc} .

BIOCHLOR Natural Attenuation Decision Support System
Version 2.2
Excel 2000

Run Name: _____

TYPE OF CHLORINATED SOLVENT: Ethenes Ethanes

1. ADVECTION
Seepage Velocity* Vs: 32.6 (ft/yr)
Hydraulic Conductivity K: 1.3E-04 (cm/sec)
Hydraulic Gradient i: 0.05 (ft/ft)
Effective Porosity n: 0.2 (-)

2. DISPERSION
Alpha x*: 18 (ft)
(Alpha y) / (Alpha x)*: 0.1 (-)
(Alpha z) / (Alpha x)*: 1.E-99 (-)

3. ADSORPTION
Retardation Factor* R: 8.54
Soil Bulk Density, rho: 1.6 (kg/L)
Fraction Organic Carbon, foc: 1.0E-2 (-)
Partition Coefficient Koc: 270 (L/kg) → 22.60 (-)
PCE: 94 (L/kg) → 8.54 (-)
TCE: 36 (L/kg) → 3.84 (-)
DCE: 19 (L/kg) → 2.49 (-)
VC: 302 (L/kg) → 25.16 (-)
ETH: Common R (used in model)* = 8.54

4. BIOTRANSFORMATION
Zone 1: PCE → TCE (lambda = 0.030, half-life = 0.79 yrs, Yield = 0.79)
TCE → DCE (lambda = 0.120, half-life = 0.74 yrs, Yield = 0.74)
DCE → VC (lambda = 0.390, half-life = 0.64 yrs, Yield = 0.64)
VC → ETH (lambda = 0.000, half-life = 0.45 yrs, Yield = 0.45)
Zone 2: PCE → TCE (lambda = 0.000, half-life = 0.79 yrs, Yield = 0.79)
TCE → DCE (lambda = 0.000, half-life = 0.74 yrs, Yield = 0.74)
DCE → VC (lambda = 0.000, half-life = 0.64 yrs, Yield = 0.64)
VC → ETH (lambda = 0.000, half-life = 0.45 yrs, Yield = 0.45)

5. GENERAL
Simulation Time*: 40 (yr)
Modeled Area Width*: 500 (ft)
Modeled Area Length*: 500 (ft)
Zone 1 Length*: 500 (ft)
Zone 2 Length*: 0 (ft)

6. SOURCE DATA
TYPE: Continuous Single Planar
Source Options: Vertical Plane Source: Determine Source Well Location and Input Solvent Concentrations
Source Thickness in Sat. Zone*: 7 (ft)
Width* (ft): 100
Conc. (mg/L)* C1: 150.0
PCE: 150.0
TCE: 0
DCE: 0
VC: 0
ETH: 0

7. FIELD DATA FOR COMPARISON

| Conc. (mg/L) | 0 | 250 | 500 | | | | |
|---------------------------|-------|------|------|--|--|--|--|
| PCE Conc. (mg/L) | 150.0 | 8.3 | .001 | | | | |
| TCE Conc. (mg/L) | 2.4 | .95 | .001 | | | | |
| DCE Conc. (mg/L) | 5.3 | .105 | .001 | | | | |
| VC Conc. (mg/L) | 0.5 | 0.1 | .001 | | | | |
| ETH Conc. (mg/L) | | | | | | | |
| Distance from Source (ft) | 0 | 250 | 500 | | | | |
| Date Data Collected | | | | | | | |

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

Figura 5 – Dados de entrada do modelo Biochlor

Os valores de coeficiente de decaimento de primeira ordem foram as variáveis de calibração para que o modelo pudesse apresentar resultados de concentrações compatíveis com aqueles observados em campo nos dois poços de monitoramento situados a jusante da fonte de contaminação (poços X e Y – figura 3B). A Figura 6 apresenta os gráficos dos resultados modelados comparados com as concentrações obtidas nos dois poços de monitoramento de jusante.

Observa-se que o modelo calcula a ocorrência de concentrações dos compostos filhos apenas nos dois poços situados a jusante da área fonte principal. As elevadas concentrações relativas de compostos filhos observadas no poço instalado junto à área fonte podem estar ligadas com a existência de outra área fonte situada à montante ou mesmo a outra forma de decaimento dos contaminantes que não a de cloração redutiva, como a degradação abiótica e a degradação por cometabolismo aeróbico, que normalmente são menos expressivas que a primeira forma.

Os coeficientes de decaimento de primeira ordem (λ) obtidos representam a resposta da avaliação preliminar da possibilidade de ocorrência de atenuação natural dos compostos etenos clorados na área de estudo. Os valores obtidos são muito baixos, indicando que a atenuação natural por de cloração redutiva deve ocorrer de forma

insignificante no site. A Tabela 2 apresenta uma comparação dos valores obtidos pelo modelo com valores conservadores obtidos em literatura (USEPA, 2000) comprovando tal afirmativa, principalmente com relação à degradação do PCE para TCE. Nota-se que os valores de λ obtidos em literatura decrescem no sentido de formação do cloreto de vinila, ao passo que os resultados obtidos com o modelo apresentam comportamento inverso. Tal comportamento pode estar relacionado com as características hidrogeoquímicas da área da pluma, que apresenta potencial redox (ORP) indicando ambiente relativamente oxidante, fato comprovado pelo conteúdo de oxigênio dissolvido detectado (Tabela 3). Tais condições hidroquímicas são impróprias para a redução dos etenos clorados, mas relativamente propícias para a oxidação aeróbica das espécies de etenos clorados com menor quantidade de cloro na estrutura, como o DCE e o VC. Talvez esta seja uma possível explicação para a obtenção de um valor de λ mais elevado para o DCE no modelo.

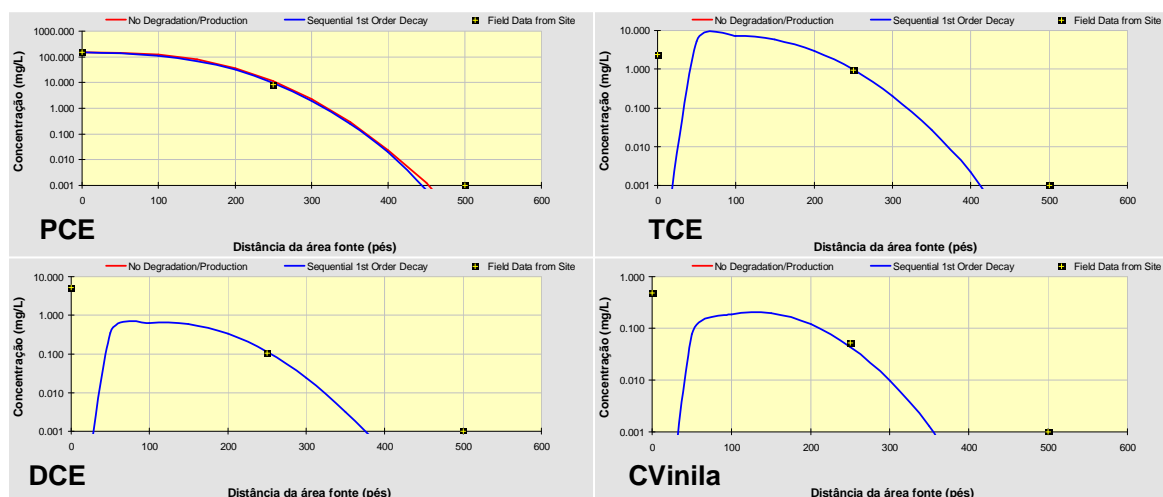


Figura 6 – Comparação das concentrações dos compostos etenos clorados calculadas pelo modelo (tempo de simulação de 40 anos) com as concentrações medidas em três poços de monitoramento (dois de jusante).

| Tabela 2 – Valores de coeficientes de decaimento de primeira ordem (λ) obtidos pelo modelo em comparação com valores baixos destes coeficientes obtidos em literatura | | |
|---|---|--|
| Decaimento de... para... | λ (ano ⁻¹) – Obtidos com o modelo | λ (ano ⁻¹) – Obtidos em literatura |
| PCE → TCE | 0.04 | 0.80 |
| TCE → DCE | 0.12 | 0.30 |
| DCE → CV | 0.40 | 0.10 |

| Tabela 3 – Dados hidroquímicos de campo dos poços de monitoramento | | | |
|---|----------------------|----------------------------------|-----|
| | Potencial redox (mV) | O ₂ dissolvido (mg/L) | pH |
| Poço área fonte | + 233 | 4,1 | 5,5 |
| Poço meio da pluma | + 130 | 1,9 | 6,1 |
| Poço borda jusante da pluma | - 142 | 1,2 | 6,6 |

Considerando os dados de análises químicas disponíveis até o momento, uma avaliação preliminar da possibilidade de ocorrência de atenuação natural dos compostos etenos clorados na área de estudo foi também avaliada pela metodologia da USEPA (1998), disponível no programa Biochlor. Embora uma série de dados ainda não se encontre disponível (como análises de ferro bivalente, nitrato, sulfato, carbono orgânico dissolvido natural e hidrogênio, dentre outros parâmetros), o protocolo da USEPA confirmou a existência de evidências limitadas da ocorrência de decloração redutiva, principalmente por conta dos dados de Eh e O₂ dissolvido indicarem a ocorrência de um ambiente não-redutor e, portanto, não propício para esta forma de atenuação natural.

Utilizando-se dos dados de constante de decaimento obtidos, procurou-se avaliar com o Biochlor se as plumas de contaminação apresentam-se estacionárias ou em expansão, alterando-se o dado de entrada do modelo de tempo de simulação. Como resultado, concluiu-se que a pluma encontra-se em expansão, não alcançando um estado estacionário mesmo com um tempo de simulação da ordem de 1000 anos. Considerando um período de tempo da ordem de duas gerações a partir do presente (50 anos), há condições para a pluma se desenvolver e alcançar uma extensão da ordem de 200 m a partir da área fonte neste período.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, a condução de sondagens com amostragem contínua junto à uma área fonte de contaminação permitiu a definição da geometria de um bolsão de DNAPL de tetracloreto que se distribui em três níveis aquíferos arenosos sobrepostos a níveis argilosos, que se estendem até a profundidade de 25 m. As concentrações de PCE na água subterrânea junto à principal área fonte encontram-se próximas do limite de solubilidade do composto. O composto principal degrada-se para os demais etenos clorados filhos e as respectivas plumas de contaminação na fase dissolvida foram delimitadas, possuindo extensão que alcançam 150 m. Embora estima-se que a contaminação do solo possa ter se iniciado há aproximadamente 40 anos, chama a

atenção que as concentrações dos compostos filhos são consideravelmente menores que aquelas de PCE, indicando que a taxa de atenuação natural é pequena.

Uma avaliação preliminar da possibilidade de ocorrência de atenuação natural foi executada com o modelo Biochlor e as taxas de decaimento verificadas resultaram em valores baixos, indicando que a decloração redutiva deve ocorrer de forma insignificante na área de estudo. Tal resultado está provavelmente vinculado (1) com as elevadas concentrações na área fonte, que dificultam a ação dos microorganismos que intermedeiam as reações de redução dos etenos clorados, e (2) com o ambiente aquífero que se encontra relativamente oxidante, dificultando a degradação anaeróbica. O modelo realizado indicou ainda que as plumas de contaminação se encontram em situação de expansão.

Não obstante a área de estudo ainda se encontrar em processo de investigação detalhada, julga-se que as plumas de contaminação de fase livre e dissolvidas estejam em grande parte com suas geometrias definidas, num contexto em que o modelo de circulação da água subterrânea encontra-se bem definido. Para tanto, foram necessárias 6 mobilizações de equipes de campo, que resultaram na execução de 118 furos de sondagem e na instalação de 66 poços de monitoramento distribuídos em três níveis de profundidades, que alcançam o máximo de 28 m. Acredita-se que o esforço utilizado nesta fase de investigação seja adequado para um dimensionamento mais preciso dos riscos ambientais e para a definição da forma mais eficaz de remediação que se fizer necessária.

7 - REFERÊNCIAS

- CETESB, 2001. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Capítulo 8000 – Investigação detalhada. Disponível em www.cetesb.sp.gov.br. Acessado em abril/2009.
- USEPA Environmental Protection Agency, 2000. BIOCHLOR. Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual. Version 1.0. Office of Research and Development Washington DC 20460. EPA/600/R-00/008.
- USEPA Environmental Protection Agency, 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Office of Research and Development Washington DC 20460. EPA/600/R-98/128.