

AMOSTRAGEM DE GASES DA ZONA VADOSA: UMA NOVA TÉCNICA PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR SOLVENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS.*

RICARDO CÉSAR AOKI HIRATA⁽¹⁾
ROBERT WILLIAM CLEARY⁽²⁾
CARAÍ RIBEIRO BASTOS⁽³⁾

RESUMO

Na cidade de Porto Feliz (SP) no dia 31 de março de 1983 o vazamento de 400 m³ de solventes orgânicos (tetracloroeto de carbono; clorofórmio; 1,2 dicloroetano; 1,1,2 tricloroetano e percloroetileno, entre outros) causou a contaminação do aquífero e a inutilização de diversos poços rasos e tubulares da região.

Métodos tradicionais para avaliar o impacto de tal acidente nas águas subterrâneas envolveriam a perfuração de numerosos poços de monitoramento, procedimento oneroso e demorado. O uso de técnicas geofísicas não têm se mostrado eficaz na detecção destes tipos de contaminantes, devido às suas características físicas-co-químicas.

A metodologia adotada neste estudo envolve a extração e análise de pequena quantidade de vapores orgânicos succionada do solo, a pouca profundidade e a correlação de resultados positivos com as águas contaminadas por orgânicos voláteis do aquífero.

Este estudo mostrou resultados satisfatórios na detecção dos contaminantes e possibilitou o "mapeamento" de ocorrências de solventes voláteis no aquífero contaminado.

- (1) Hidrogeólogo do Instituto Geológico, Avenida Miguel Stefano, 3900, São Paulo, SP, CEP 04301, anteriormente do Departamento de Águas e Energia Elétrica - DABE, São Paulo, SP.
- (2) Professor do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Caixa Postal 20899.
- (3) Engenheiro da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, Rua Prof. Frederico Herman Junior, 345, CEP 05459, São Paulo, SP.

* Trabalho realizado com financiamento da FAPESP, Proc. 86/2257-0.

INTRODUÇÃO

Na cidade de Porto Feliz, interior de São Paulo, no dia 31 de março de 1983, durante uma forte chuva, um caminhão chocou-se contra um dos 6 tanques de armazenamento de substâncias químicas da U.S.A. Chemical Ltda., causando o vazamento de aproximadamente 400.000 litros do produto. O composto foi identificado como sendo uma mistura de tetracloreto de carbono; clorofórmio; 1,2 dicloroetano; 1,1,2 tricloroetano e percloroetileno; entre outros solventes orgânicos sintéticos.

O caminho percorrido pelo contaminante em superfície a partir do ponto do vazamento, está representado na figura 1.

Tal acidente provocou a contaminação de diversos poços tubulares e rasos, únicas fontes de água da área, que carece de rede de abastecimento público. Este acidente é altamente grave haja visto que estes solventes apresentam um alto grau de toxicidade e risco à saúde humana e animal. Segundo a Organização Mundial de Saúde e a National Academy Science of Washington D.C. estes produtos em concentração média (mg/l) podem causar necroses e ataques ao sistema nervoso e em concentrações diminutas, da ordem de $\mu\text{g/l}$, o risco ao câncer.

Métodos tradicionais para avaliar o impacto de tal acidente sobre as águas subterrâneas envolveriam a perfuração de numerosos poços de monitoramento próximos e no local da pluma contaminante. Este procedimento, além de oneroso, é demorado e tem mostrado baixa resolução (JOSEPHSON, 1983; WITTMAN et al., 1985).

Dadas as características do produto de não apresentar contrastes elétricos e possuir baixa solubilidade em água, métodos geofísicos comumente usados (eletroresistivo, eletromagnético), não têm se mostrado eficazes (CHERRY, 1985 e GREENHOUSE, 1986, comunicações verbais).

Alguns pesquisadores, entre eles MARRIN & THOMPSON (1984), WITTMAN et al. (1985), API (1985), LAPPALA & THOMPSON (1984), ALBERTSEN & MATTHNESS (1987), NEWMAN et al. (1988) e outros, têm apresentado resultados interessantes na detecção de solventes orgânicos voláteis através de amostragens de gases do solo (shallow soil gas sampling) na zona vadosa.

A metodologia proposta neste estudo, baseada nos trabalhos citados, envolve a extração de pequena quantidade de va-

pores orgânicos succionado do solo a pouca profundidade, suas concentrações em colunas de carvão ativado e análise por cromatografia gasosa.

O princípio de detecção relaciona-se com o estabelecimento de um gradiente de concentração química na zona não saturada, resultando um fluxo ascendente do contaminante nas áreas onde as águas subterrâneas acham-se contaminadas (figura 2).

O presente trabalho reúne considerações e conclusões preliminares obtidas ao término da 1a. etapa do estudo, que se encontra em andamento e que está sendo desenvolvida pelo DAEE, CEPAS-IG/USP e CETESB, com apoio financeiro da FAPESP.

DESCRIÇÃO DA ÁREA: ASPECTOS GEOGRÁFICOS E HIDROGEOLÓGICOS

Porto Feliz é uma cidade de 30.000 habitantes e está situada no vale médio do Rio Tietê, a 110 km a noroeste de São Paulo. Na zona urbana, incluindo a área do acidente, afloram os sedimentos da Formação Itararé, que por suas características, sobretudo litológicas, compõem um aquífero de grande heterogeneidade horizontal e vertical e baixa potencialidade hídrica.

Na área de estudo foram cadastrados 6 poços tubulares e 6 poços escavados (figura 1). Os primeiros perfurados a profundidades de 80 a 150 m, apresentaram níveis estáticos da ordem de 20 a 30 m, com vazões de 2 a 5 m³/h enquanto que os poços escavados uma profundidade de 5 a 25 m, com lâminas de água de 1 a 2 m.

Devido a distribuição espacial das camadas arenosas entre camadas silto-argilosas, o aquífero se classifica como sendo do tipo livre, em algumas áreas, e do tipo semi-confinado em outras.

A partir dos poucos poços e outros pontos de água não foi possível estabelecer mapas de fluxo subterrâneo. Um número elevado de piezômetros multiníveis, se bem localizados, seriam necessários para descrever os fluxos deste aquífero.

TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DE VAPORES DA ZONA NÃO SATURADA

O aparelho utilizado neste estudo (figura 3) consiste de uma haste metálica de aço galvanizado (comprimento de

1.140,00 mm e diâmetro de 19,1 mm) aberta na base e posicionada no solo dentro de uma perfuração de 51,0 mm de diâmetro e 1.000,00 mm de profundidade. Através de tal haste foi succionado gás por meio de uma bomba à vácuo, que atravessavam duas colunas de vidro temperado (diâmetro interno 4,0 mm e diâmetro externo 6,0 mm e comprimento de 220,0 mm) preenchidos por 0,21 g de carvão ativado. Os possíveis contaminantes, quando presentes, eram retidos nestas colunas, que posteriormente eram analisados em cromatógrafo de gás, em laboratório.

O controle da vazão de gases foi feito com um rotâmetro. Dois manômetros, um de mercúrio e o outro de água, foram usados para a medição das pressões antes e depois das colunas (figura 3).

Uma vez perfurados e instalados os poços para a extração, conectavam-se as colunas à haste e acionava-se a bomba de vácuo por um período de 30 a 45 minutos, a depender do ponto amostrado. As colunas, findo o período de amostragem, eram acondicionadas individualmente em tubos de ensaios fechados e mantidos a 4°C. As análises eram processadas num prazo menor que 7 dias.

Devido as baixas concentrações das substâncias contaminantes nas amostras e alta sensibilidade dos aparelhos, muitos cuidados foram necessários para evitar contaminação externas e cruzadas.

As análises das colunas de absorção foram feitas no Laboratório da Divisão de Química Orgânica da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, em São Paulo.

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO

Detecção de Gases na Zona não Saturada

Os resultados da amostragem de vapores orgânicos do solo demonstrou a validade do método para a área em estudo. As coletas realizadas em 5 campanhas (27.11.86 a 27.03.87) permitiram estabelecer a presença do contaminante, em forma de vapores, nas camadas da zona não saturada e a relação com as águas contaminadas do aquífero.

Em um mesmo local, diferentes amostras, espaçadas de 5 metros, foram coletadas para se observar a variação de concen

trações em função de pequenas diferenças horizontais.

As concentrações das substâncias na área de estudo variavam em 3 ordem de magnitude (traços à 255,00 µg/l) e em resultados de amostragem do mesmos pontos em diferentes datas (após meses) não se logrou uma correlação direta. Da mesma forma, na análise do ponto 9, próximo ao poço da Chácara Ilha Bela, a variação da concentração dos gases amostrados não indicou correlação com a variação de concentração das águas subterrâneas. O conteúdo de clorofórmio em amostras de gases, por exemplo, variou de 0,015 µg/l (27.11.86) a 0,660 µg/l (25.03.87), sofrendo um acréscimo de 4.300%, enquanto as concentrações nas águas do poço, para a mesma substância quase não variou (255 µg/l a 291 µg/l.)

Os resultados das amostras dos dois pontos, distanciados de 3 e 5 metros, mostraram uma variação de concentração de clorofórmio de 10% e 20% respectivamente, estes valores podem refletir diferenças horizontais na geologia entre dois pontos e problemas de imprecisão do método ou do instrumento. No mesmo ponto, analisando-se variações nas concentrações de 1,2 dicloroetano, a variação se reduz a 5% e 7%, indicando um comportamento distintos para diferentes compostos químicos.

Em relação ao comportamento diferenciado de compostos voláteis estudos mais recentes têm observado que o método de amostragem de gases do solo é um procedimento viável para substâncias que possuam características de ponto de ebulição menor que 120°C constante da lei de Henry maior que 0,13 kPam³/mol, e solubilidade relativamente baixa.

A heterogeneidade geológica e hidrogeológica da área pode causar efeitos na ascensão dos gases contaminantes à superfície. Fatores como a presença de aquíferos suspensos, variações litológicas pronunciadas, conteúdo de argilas e umidades diferenciadas são atribuídos como responsáveis pela dispersão dos resultados e o surgimento dos fluxos horizontais de gases em sub-superfície.

Marrin (1984) não encontrou nenhuma correlação entre o grau de saturação do solo e o conteúdo de tricloroetano, exceto onde o meio era próximo à saturação. O conteúdo de umidade, segundo o autor, dificulta a amostragem dos gases, devido a diminuição da quantidade de poros livres e pela presença de uma outra fase, que propicia que alguns gases passem para a fase aquosa.

Lappala e Thompson (1984), analisando os efeitos que lentes de argila tiveram na distribuição de concentrações de tricloroetano no perfil do solo, observaram que não houve quebra da continuidade da concentração dos gases, mesmo havendo camadas de argila-silte de 6 metros de espessura.

O grande fraturamento dos siltitos, folhelhos e alguns arenitos, verificado em muitos afloramentos da área, pode propiciar melhores condições de fluxo ascendente de gases e descendente de líquidos contaminados.

Mapeamento Horizontal

Para o estabelecimento do comportamento horizontal dos contaminantes foi montada uma rede de 34 pontos, distanciados de 25 a 30 m, para a coleta de gases (figura 1).

A dificuldade do "mapeamento" da pluma de contaminação na área de estudo se deve, entre outros fatores, à dispersão das fontes de contaminação, que não se restringiram apenas aos perímetros da USA Chemical, mas se estenderam, devido ao caminhar do líquido em superfície, às drenagens vizinhas. Desta forma, cada pequeno segmento da drenagem afetada tornou-se um novo ponto de difusão do contaminante. Este problema não está restrito à época do vazamento, mas análises de águas colhidas em drenagens com origens próximas dos tanques e que anteriormente serviram de conduto principal ao escoamento do produto contaminante, mostraram concentrações de 29 µg/l de clorofórmio e 6,4 µg/l de tetracloreto de carbono, após 4 anos do acidente.

As concentrações obtidas em cada ponto por esta metodologia, plotadas em mapa, permitiram estabelecer áreas em que a concentração relativa pode ser diferenciada em alta, média, baixa e ausência de contaminantes (figura 1). Importante para definir tais áreas é que as coletas das amostras sejam realizadas num prazo de tempo pequeno, devido à dificuldade no estabelecimento de uma correlação entre os diversos pontos, frente às mudanças nas condições físico-químicas, que diretamente alteram as concentrações dos gases no solo.

Os resultados mostram a clara presença de altas concentrações de contaminantes junto às drenagens secas, que serviram para o escoamento superficial dos poluentes. Provavelmente,

os contaminantes retidos junto às drenagens tenham influência em pontos de amostragem relativamente próximos a elas, como os pontos números 35, 29 e 5. A zona de maior concentração detectada está, sem dúvida, na área do acidente e cercanias da USA Chemical.

Uma interpretação segura da origem dos gases contaminantes no solo em alguns pontos é dificultada pelas condições geológicas. A heterogeneidade do meio não permitiu definir com clareza se a origem de tais gases provém da ascensão a partir do aquífero poluído ou da difusão lateral. Para tal seria necessário o estabelecimento detalhado do fluxo e mecanismo de transporte na zona não saturada.

As águas contaminadas do poço da chácara Ilha Bela, o resultado das amostras de gases e posicionamento geográfico fazem crer que a origem dos gases contaminados nos pontos 9, 33, 13 está associada ao aquífero e não a difusões laterais.

A heterogeneidade na permeabilidade do sentido horizontal, a presença de aquíferos suspensos mantidos por folhelhos e siltitos e o conteúdo diferenciado de umidade poderiam ser responsáveis por uma dispersão dos fluxos ascendentes dos gases.

Correlação dos Resultados da Amostragem de Gases e das Águas Subterrâneas

Partindo-se do princípio que os compostos orgânicos voláteis nas camadas de solo, têm origem nas águas contaminadas de subsuperfícies, é de se esperar que exista relações entre a presença de ditas substâncias e as concentrações de gases da zona não saturada, respeitando as diferenças geológicas e hidrogeológicas.

Uma comparação das concentrações de clorofórmio nas águas subterrâneas e nas amostras de gases dos solos correspondentes mostrou um coeficiente de correlação bastante expressivo da ordem de 0,91.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A amostragem rasa de vapores do solo empregada na

área do acidente ambiental em Porto Feliz mostrou bons resultados como ferramenta auxiliar na avaliação da qualidade do aquífero. Sendo um método geofísico, por si só, não pode definir a contaminação de águas subterrâneas, necessitando de dados diretos, como os provindos de poços de monitoramento. Outrossim, o uso racional desta técnica permite uma melhor locação de poços de monitoramento diminuindo o seu número e a possibilidade de maior densidade de informação num prazo reduzido, comparativamente às técnicas clássicas de investigação de casos de contaminação por compostos orgânicos voláteis.

O uso desta metodologia permitiu a definição de quatro áreas com diferentes concentrações nos gases amostrados gradando de alto, médio, baixo (traços) e ausência. É necessário lembrar que áreas onde foram obtidas altas concentrações estão associadas às drenagens, por onde o contaminante, no dia do acidente, escorreu e também ao pátio da fábrica. Entretanto, este estudo até o momento não permitiu definir com exatidão a distância de influência, no sentido horizontal e vertical da contaminação a partir das drenagens.

Foi possível definir uma relação entre concentração de clorofórmio na água subterrânea e nas amostras de gases do solo coletados num raio de 15 metros dos poços e pontos de água. O coeficiente de correlação da reta foi de 0,91. Tal resultado mostrou que a heterogeneidade do terreno nestes pontos teve uma influência mais baixa que a esperada.

A partir dos dados obtidos, é de se esperar que o contaminante esteja migrando, de forma preferencial, no sentido sul para norte, acompanhando a topografia e possivelmente o fluxo subterrâneo.

O método apresentado revelou qualidades e potencialidades no estudo da contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis. Como trabalho inicial, estes resultados devem ser vistos com algumas reservas. Porém, os resultados obtidos são encorajadores e o problema merece maior investigação.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar seus agradecimentos aos engenheiros Antonio Carlos Tesini e Adimir Umberto Santili, do Departamento de Águas e Energia Elétrica pela contribuição nos trabalhos de campo e sugestões na metodologia; à química Cacilda Abe da CETESB pelas análises das colunas, ao geólogo Gerônimo de Albuquerque Rocha, pelas leituras críticas do texto, ao Departamento de Águas e Energia Elétrica, pelo apoio institucional e à FAPESP pelo apoio financeiro deste projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTSEN, M.; MATTHESS, G. - 1987 - Ground air measurements as toll for mapping and evaluating organic ground water pollution zones. International Symposium on Ground Water Pollution Hydrocarbons, Prague, p. 235-251.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - 1985 - Detection of Hydrocarbons in groundwater by analysis of shallow soil gas/vapor. API report n^o 4394. Washington D.C., USA.
- JOSEPHSON, J. - 1983 - Restoration of aquifers. Environ. Sci. & Techn. 17:347-350.
- LAPPALA, E.G.; THOMPSON, G.M. - 1984 - Detection of ground water contamination by shallow soil gas sampling in the vadose zone. Proceedings of the Fifth National Conference on Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites, Washington, D.C. USA, p. 20-28.
- MARRIN, D.L. - 1984 - Remote detection and preliminary hazard evaluation of volatile organic contaminants in groundwater. Tese de Doutorado, Universidade do Arizona, EUA.
- MARRIN, D.L.; THOMPSON, G.M. - 1984 - Remote detection of volatile organic contaminants in groundwater via shallow soil gas sampling. Proceedings of the NWWA/API. Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration. Houston, Texas, USA, p. 172-187.
- NEWMAN, W.; ARMSTRONG, J.M.; ETTENHOFER, M. - 1988 - An improved soil gas survey method using absorbant tubes for sample collection. Proceedings of the Second National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods - Las Vegas, Nevada, 23 a 26 maio, p. 1033-1049.
- WITTMAMM, S.G.; QUINN, K.J.; LEE, R.D. - 1985 - Use of soil gas sampling techniques for assessment of ground water contamination. Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection and Restoration - A Conference and Exposition - Houston, Texas, USA, p. 291-309.

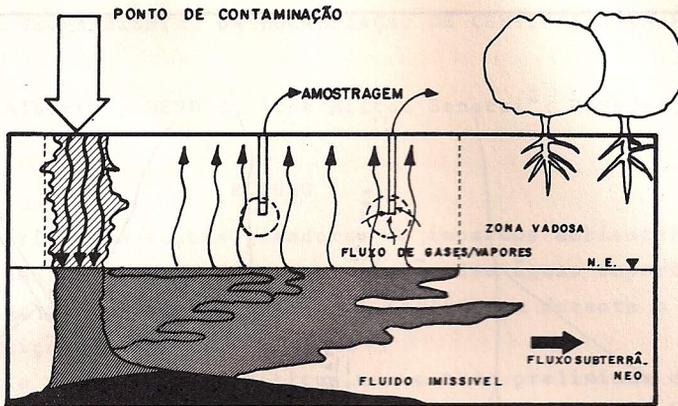


FIGURA 1 - DIAGRAMA ILUSTRANDO O PRINCÍPIO DO MÉTODO DE DETECÇÃO DE VAPORES/GASES DO SOLO.

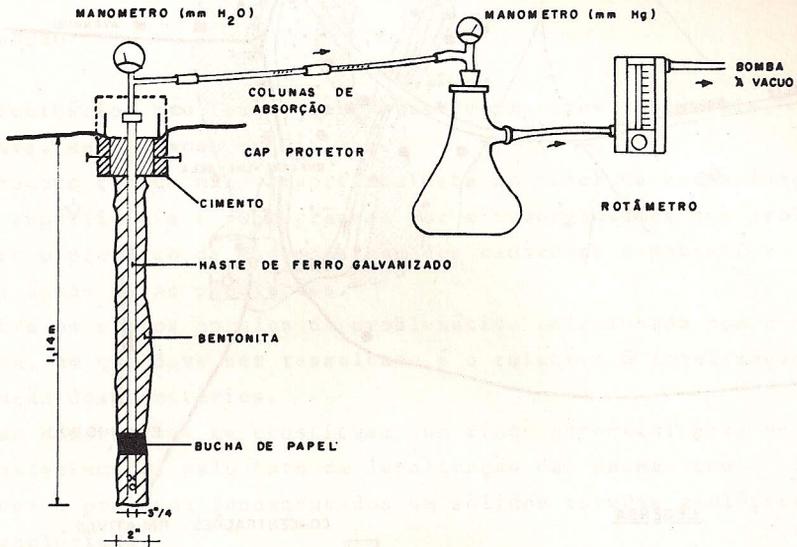


FIGURA 2 - ESQUEMA DO INSTRUMENTAL DE AMOSTRAGEM DE VAPORES/GASES NA ZONA NÃO SATURADA.

