

Artigos

Varredura vertical de amostras de solo com LNAPL utilizando dispositivo de baixo custo com luz ultravioleta

Vertical screening of LNAPL soil samples using ultraviolet light low-cost device

Marcos Tanaka Riyis^{1,2,3}; Lucas Scarpanti de Jesus²; Edson Arakaki^{1,3}; Heraldo Luiz Giacheti²✉

¹ Centro Universitário SENAC

² UNESP - Faculdade de Engenharia de Bauru

³ ECD Ambiental

✉ marcos.tanaka.r@gmail.com, lucas.scarpanti@gmail.com, earakaki2015@gmail.com, h.giacheti@unesp.br

Palavras-chave:

Áreas Contaminadas.
Investigação.
Ultravioleta.
Hidrocarbonetos.
Remediação

Keywords:

Contaminated Sites.
Site Assessment.
LIF.
LNAPL.
Remediation.

Revisado por pares.

Recebido em: 10/01/2019.

Aprovado em: 20/05/2019.

Resumo

Hidrocarbonetos de petróleo em fase líquida imiscível menos densa que a água (LNAPL – *Light Non-Aqueous Phase Liquid*), quando penetram no subsolo, geram contaminações expressivas. A identificação, delimitação e entendimento da interação do LNAPL com o meio físico são essenciais para um diagnóstico adequado da área contaminada. Diagnósticos elaborados a partir de poços de monitoramento tradicionais não fornecem dados adequados para o diagnóstico, devido à complexidade da interação solo-água-ar-LNAPL. Métodos que utilizam a luz ultravioleta (UV), chamados LIF (Laser-Induced Fluorescence), fornecem dados qualitativos tridimensionais em escala de detalhe sobre a presença de LNAPL em subsuperfície. No Brasil, há pouca disponibilidade desses métodos, o preço ainda é elevado e há incertezas na avaliação da interação do LNAPL com o meio físico. Este trabalho avalia a eficácia da uma caixa preta de luz UV-A para avaliar qualitativamente a presença de LNAPL em amostras de solo coletadas em liners. As vantagens desse dispositivo são: o custo, muito inferior aos métodos LIF; a combinação com amostragem de solo Direct Push, que permite a avaliação da interação do LNAPL com o meio físico; e a análise química das amostras. Um total de 118 liners de 1,20 m, coletados pela metodologia Direct Push – Dual Tube, em três áreas distintas foram analisados. Todos os pontos das amostras que a caixa preta identificou a presença de LNAPL foram confirmados com as análises químicas do solo.

Abstract

Petroleum hydrocarbons in Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL) generate significant contamination plumes when penetrating the ground. The identification, delimitation and understanding of the LNAPL interaction with the geology are essentials for a suitable contaminated site assessment. Conceptual Site Models elaborated by monitoring wells do not provide proper data for site diagnosis due to the complexity of the soil-water-air-LNAPL interaction. Laser-Induced Fluorescence (LIF) methods provide detailed three-dimensional qualitative data about the LNAPL presence. There is still little availability of such methods in Brazil, their costs are high, and there are uncertainties in understanding LNAPL interaction with the site geology. This work evaluates the efficiency of a black box with UV-A light to qualitative assess the LNAPL presence in soil samples collected in liners by Direct Push tools. The advantages of this device are: the cost, much lower than the LIF methods; the combination with Direct Push soil sampling, which allows assessing the LNAPL interaction with geology; and the samples chemical analysis. A total of 118 soil sampler liners (1.20 m length) were collected by Direct Push – Dual Tube tools and analyzed, in three different sites. All the sample spots where the black box identified the presence of LNAPL were verified by the soil chemical analyzes.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i3.29362>

1. INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos de petróleo são causa muito comum de contaminação. No estado de São Paulo, há pelo menos 4384 áreas contaminadas com esses compostos, ou 72% das áreas contaminadas conhecidas (CETESB, 2018). Esses produtos, quando vazam e atingem o subsolo, formam fase líquida imiscível menos densa que a água, em inglês, *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (LNAPL).

O LNAPL normalmente é uma fonte secundária importante nas áreas contaminadas, pois realiza um contínuo aporte de massa para a água subterrânea e para a fase vapor, podendo gerar riscos à saúde humana. Além disso, a investigação dessa fase livre (identificação, delimitação, quantificação e entendimento da interação com o meio físico) é uma tarefa muito complexa, e sua remoção completa do meio é uma tarefa extremamente difícil de ser realizada (ITRC, 2009; SUTHERSAN et al., 2015a).

Recentemente, ferramentas de investigação de LNAPL em alta resolução, têm se desenvolvido, particularmente nos Estados Unidos da América (EUA) e Canadá. Esses métodos são denominados LIF – *Laser-Induced Fluorescence* – (LOHMANNROBEN e ROCH, 2000; KRAM et al., 2004; USEPA, 2014). Dos métodos LIF, dois são os mais utilizados atualmente no mundo todo, inclusive no Brasil: o UVOST e o OIP, ambos com resultados muito positivos para a identificação e delimitação da contaminação por LNAPL.

Porém, ambos os métodos, embora disponíveis no Brasil, têm um custo relativamente elevado, estimado em torno de R\$ 12 mil/dia, de acordo com informações de fornecedores desse serviço. Os equipamentos importados, sua manutenção, os insumos e a necessidade de profissionais altamente especializados são os motivos desse custo.

A proposta desse artigo é apresentar um dispositivo, cujo princípio de funcionamento é o mesmo empregado nos métodos LIF, porém com um custo mais acessível para o mercado brasileiro. Tal dispositivo foi desenvolvido para uso em conjunto com uma amostragem de solo adequada (ASTM D6282, 2014), que colete amostras representativas de todo o perfil, incluindo a zona saturada. A avaliação do desempenho desse dispositivo e da metodologia proposta foi feita em três áreas distintas, para demonstrar a viabilidade técnica e econômica do emprego dessa técnica. Ressalta-se que a amostragem de solo é uma tarefa obrigatória na investigação de áreas contaminadas, mas historicamente tem sido negligenciada no Brasil (RIYIS et al., 2015a).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. LNAPL

O hidrocarboneto de petróleo que eventualmente vaza e penetra no solo, migra verticalmente para baixo expulsando o ar dos poros, até atingir a zona saturada. Como a água presente nos poros é mais difícil de ser deslocada que o ar, tem-se um espalhamento horizontal do LNAPL, quando se atinge o nível d'água. Os mecanismos que governam essa interação solo-água-LNAPL são complexos e dependem tanto do produto (viscosidade e tensão interfacial) quanto, principalmente, do meio (diâmetro, tamanho e estrutura dos poros, teor de matéria orgânica, umidade, entre outros). Uma descrição adequada dos mecanismos de interação do LNAPL com os outros meios encontra-se em Pele (2009) e ITRC (2009).

Chapman e Parker (2011), ITRC (2015), e Frollini e Pettita (2018) estimam que mais de 90% da massa que penetrou no subsolo (chegando a 99%) está na forma de LNAPL (no caso dos hidrocarbonetos, LNAPL), móvel ou residual (imobilizada nos poros). Dessa forma, a investigação do LNAPL, ou seja, sua caracterização, delimitação e entendimento de sua interação com o meio físico, é essencial para a elaboração de um diagnóstico adequado para a área. Um diagnóstico completo de uma área contaminada por LNAPL foi chamado por Suthersan et al. (2015a) de LCSM (em inglês, *LNAPL Conceptual Site Model*) ou Modelo Conceitual da Área com LNAPL.

Nos anos 80, havia o entendimento nos EUA (ITRC, 2009;

RTDF, 2005), que o LNAPL, após atingir a zona saturada, “flutuava” acima do lençol freático de modo contínuo e homogêneo. Além disso, acreditava-se que, quando houvesse variação do nível de água subterrânea, o LNAPL continuaria flutuando sobre a água, como ocorre dentro de um copo. A esse modelo, foi dado o nome de *pancake model*.

Tal entendimento levou o mercado de áreas contaminadas a tentar identificar, delimitar e quantificar o LNAPL presente em qualquer área instalando poços de monitoramento com seção filtrante “não-afogada”, ou seja, uma parte na zona saturada e outra na zona vadosa. Assim, essa abordagem para a investigação de áreas com LNAPL foi recomendado e exigido no Brasil (CETESB, 2006). É seguro dizer, portanto, que as áreas contaminadas por LNAPL que constam no cadastro de áreas contaminadas da CETESB (2018) foram, em sua maioria, investigadas seguindo esse paradigma, do *pancake model*.

No início dos anos 90, Farr et al. (1990), criticavam este modelo porque o mesmo desconsidera os diâmetros e as geometrias dos poros, a pressão capilar, a tensão interfacial, a saturação dentre outras variáveis. Segundo os autores, considerar que a distribuição do LNAPL no meio é proporcional ao que é observado nos poços de monitoramento (*pancake model*) para elaborar um LCSM, desprezando a heterogeneidade do solo e a flutuação do nível de água do aquífero pode levar a resultados equivocados.

Estudos mais recentes também criticaram o *pancake model* e hoje há um consenso que é impossível representar a realidade em um LCSM instalando-se apenas poços de monitoramento para investigar uma área com LNAPL (ADAMSKI et al., 2005; RTDF, 2005; ITRC, 2009; PEDE, 2009; SUTHERSAN et al., 2015a; LENHARD et al., 2017). Isso se deve ao fato de que o equilíbrio das tensões nos poros do solo é diferente do equilíbrio dentro de um poço de monitoramento (ITRC, 2009).

Dois documentos (RTDF, 2005; ITRC, 2009) explicam detalhadamente que o comportamento do LNAPL, bem como o potencial para sua recuperação estão fortemente relacionados com a interação do produto com o meio físico. Deste modo, um LCSM deve empregar técnicas de investigação que permitam um conhecimento detalhado do meio físico e suas heterogeneidades.

Um fenômeno particularmente importante para um LCSM é a imobilização (*entrapment*) do LNAPL nos poros da zona saturada (LENHARD e PARKER, 1990; LENHARD et al. 2017), que ocorre principalmente quando há flutuação do nível de água. Autores brasileiros chamam esse fenômeno de “trapeamento” (PEDE, 2009; ISLER et al., 2018).

2.2. Métodos LIF e Luz Ultravioleta

Segundo Lohmannsroben e Roch (2000), Kram et al. (2004), USEPA (2014), Greason e Boynton (2014), McCall et al. (2018) e Isler et al. (2018), os métodos LIF são muito mais assertivos para a elaboração de um adequado LCSM. Tais métodos permitem identificar rapidamente o LNAPL, em escala de detalhe e com boa acurácia, mesmo quando o produto estiver imobilizado.

Embora o sigla LIF refira-se ao *laser*, a grande maioria dos equipamentos disponíveis funcionam com luz ultravioleta (UV). Os elétrons dos compostos aromáticos presentes nos hidrocarbonetos de petróleo absorvem energia em um determinado comprimento de onda e emitem essa energia recebida na forma de fluorescência que pode ser detectada por algum instrumento, ou a olho nu. O comprimento de onda adequado para essa detecção, de acordo com os autores citados, está entre 270 nm e 500 nm, correspondente aos comprimentos de onda relativos à radiação ultravioleta UV-B (270-315 nm), UV-A (315-420 nm) e UV-VIS (420-500 nm). Em síntese, ao irradiar com uma luz UV-A uma amostra contendo hidrocarbonetos de petróleo, espera-se, que essa amostra apresente uma fluorescência, a qual pode ser detectada visualmente em um ambiente escuro ou por meio de algum sensor específico. Há dois produtos comerciais que usam a tecnologia LIF fabricados nos EUA, e presentes no Brasil: o UVOST (*Ultra-Violet Optical Screening Tool*) e o OIP (*Optical Image Profiler*). O funcionamento do UVOST é explicado em detalhes por St. Germain (2008) e alguns dos bons resultados são apresentados e discutidos por Isler et al. (2018). O funcionamento do OIP, sua utilização, características e limitações são descritos detalhadamente por McCall et al. (2016), enquanto resultados de sua aplicação são descritos por McCall et al. (2018). Ambos funcionam com o emprego da técnica de cravação contínua (*Direct Push*), e fornecem registros em tempo real e em escala de detalhe à medida em que penetram no solo.

O OIP funciona com uma fonte de emissão de luz UV de 275 nm, uma fonte de luz visível e uma janela de safira que capta a emissão dos elétrons excitados pela luz UV. Esses registros são interpretados por um programa de computador, que mostra qual a porcentagem da área da câmera está com luz irradiada. Com isso, o operador sabe, qualitativamente, se há presença ou não de LNAPL. A luz visível permite o registro fotográfico daquele ponto, mostrando características físicas do solo e possíveis glóbulos de LNAPL (McCall et al. 2016).

O UVOST tem funcionamento um pouco diferente, uma vez que não possui uma câmera e emite a luz UV com comprimento de onda de 308 nm. Além disso, consegue identificar a resposta da excitação dos elétrons dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em vários comprimentos de onda. O programa de computador para a interpretação dos registros indica com qual comprimento de onda o composto responde com maior intensidade, portanto, é possível diferenciar hidrocarbonetos distintos (Isler et al., 2018).

Os resultados descritos por Lohmannsroben e Roch (2000), Kram et al. (2005), St Germain (2008), USEPA (2014), Greason e Boynton (2014), Suthersan et al. (2015a), McCall et al. (2016), McCall et al. (2018) e Isler et al. (2018) mostram que tanto o UVOST quanto o OIP funcionam adequadamente para a elaboração de um bom LCSM, muito superior àquele que se consegue apenas com a instalação de poços de monitoramento.

Greason e Boynton (2014) descrevem um equipamento portátil denominado *SiteLab*, que funciona como um fluorímetro de

UV, ou seja, uma fonte de radiação UV de 254 nm e a detecção da refração ou da emissão proveniente dos PAHs. Para usar esse equipamento é, necessário que sejam coletadas amostras de solo e utilizada uma extração com metanol ou hexano para a análise. No estudo realizado por esses autores, ficou demonstrado que existe uma correlação excelente entre os resultados das análises em campo e em laboratório acreditado, ou seja, o *SiteLab* funciona de modo análogo aos LIFs, ao identificar qualitativamente, em detalhe o LNAPL.

A diferença como os LIFs, é que o *SiteLab* exige que se tenham as amostras de solo. Essa exigência é uma vantagem, pois permite análises quantitativas em laboratório, ao mesmo tempo que é uma limitação, pelo grau de incerteza quanto à profundidade exata do LNAPL.

A caixa preta de luz UV-A, descrita por Riyis et al. (2015a), funciona de modo análogo ao *SiteLab*, pois também exige uma amostragem de solo de perfil completo (ASPC), e permite a avaliação qualitativa da presença de LNAPL. Esses autores destacam como principal vantagem desse dispositivo o custo de construção, manutenção e utilização, muito inferior àquele dos *SiteLab* e LIFs disponíveis.

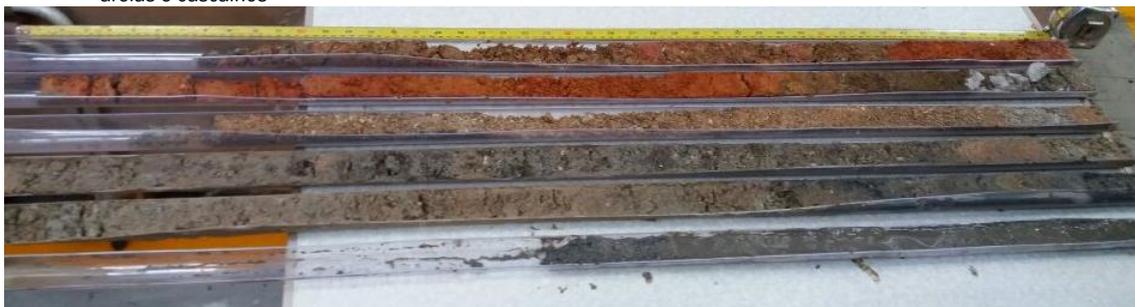
De acordo com Suthersan et al. (2015b), um dos principais fatores que definem a investigação inteligente (em inglês, *Smart Characterization*) é a realização de uma amostragem de solo adequada nas zonas de baixa permeabilidade (zonas de armazenamento). Desta forma, as etapas de investigação e remediação de área contaminadas passam a se basear em conceitos de armazenamento de massa e de sua liberação para as zonas de fluxo. A investigação inteligente utiliza a metodologia de amostragem de solo de perfil completo, em inglês *Whole-Core Soil Sampling* (ITRC, 2015; Vilar et al., 2018), para realizar a amostragem de solo na zona saturada, que é o protocolo mais adequado para determinação de massa imóvel. No Brasil, essa abordagem pode ser chamada de amostragem de solo de perfil completo (ASPC).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Áreas de Estudo

Apesar das três áreas de estudo estarem em contextos geológicos distintos, todas estavam contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. Por questões de sigilo e confidencialidade, não é possível identificá-las nesse trabalho, nem as caracterizar em nível de detalhe. Serão denominadas Área 1, Área 2 e Área 3. Para essas três áreas, os resultados das análises químicas realizadas não foram disponibilizados para divulgação, nem pelo responsável legal nem pelo responsável técnico, pelas mesmas questões de sigilo e confidencialidade. A Área 1 está na cidade do Rio de Janeiro, muito próxima ao mar, com nível d'água próximo de 1,0 m de profundidade. A contaminação é predominantemente por óleo lubrificante, o perfil é de sedimentos terciários e quaternários. A Figura 1 mostra as amostras de um perfil típico da Área 1.

Figura 1 - Amostras do perfil típico da Área 1. O solo mais superficial é de um aterro (*liner superior*), seguido por intercalações de argilas, areias e cascalhos



A Área 2 está na cidade de São Paulo, bairro do Belenzinho, próximo à várzea do Rio Tietê, com nível d'água a uma profundidade estimada em 2,5 m. A contaminação por óleo lubrificante, também se encontra sobre sedimentos terciários e quaternários. A Área 3 também está na cidade de São Paulo, na região do Cambuci, em área de várzea. O nível de água tem

profundidade próxima de 2,0 m e a contaminação predominante é de diesel, proveniente de vazamentos ocorridos há mais de 30 anos Na Figura 2 tem-se as amostras de um perfil típico da Área 2 (Belenzinho) e a Figura 3 aquelas da Área 3 (Cambuci).

Figura 2 - Amostras de um perfil típico da Área 2. O solo mais superficial é de aterro (*liner superior*), seguido por intercalações entre argilas orgânicas, areias, cascalhos e novamente argilas



Figura 3 - Amostras de um perfil típico da Área 3. Material predominantemente argiloso, típico de área de várzea dessa região da cidade de São Paulo



Nas três áreas de estudo havia uma lacuna importante no modelo conceitual da área. Essa lacuna era a posição das fontes secundárias de hidrocarbonetos de petróleo que faziam um aporte de massa para a fase dissolvida. Tais fontes secundárias eram provavelmente LNAPL imobilizado na zona saturada, possivelmente em fase residual.

3.2. Amostragem de Solo de Perfil Completo (ASPC)

A amostragem de solo foi realizada empregando a técnica de

Perfil Completo – ASPC – com a metodologia *Direct Push – Dual Tube*, conforme descrito por Giacheti et al. (2015) e

ASTM D6282 (2014). Os seguintes equipamentos e procedimentos empregados foram:

1. Sonda hidráulica AMS-Power Probe modelo 9100-ATV (Figura 4);
2. Ferramental Dual Tube para Cravação Contínua (Direct Push): amostrador, sapata de amostragem, hastes externas e internas prolongadoras, acoplamentos, amostrador tubular liner composto de PEAD ou PVC, o qual permanece conectado às hastes internas prolongadoras até a superfície, sendo revestido pelas hastes externas e ambos são cravados simultaneamente (Figura 5).

Figura 4 - Sonda AMS-Power Probe 9100-ATV durante campanha de ensaios in situ



Figura 5 - Ferramental Dual Tube: hastes externas e amostrador liner



3. Junto ao início do *liner*, em sua extremidade, próximo à sapata de amostragem, está acoplado um retentor de amostras de material plástico (*core catcher*) para auxiliar na recuperação do solo dentro do *liner*. O *liner* tem 1,20 m de comprimento e 37 mm de diâmetro. A haste externa (re-

vestimento) e amostrador de aço tem 1,20 m de comprimento e 70 mm de diâmetro. A haste interna (conectada ao *liner*) possui 1,20 m de comprimento e 31,75 mm de diâmetro.

O seguinte procedimento foi realizado para a ASPC:

1. Cravação do ferramental Dual Tube;
2. Retirada apenas do amostrador *liner* de dentro do revestimento por meio das hastes internas, mantendo o furo revestido pelas hastes externas, evitando o colapso do solo e mantendo íntegra a amostra da profundidade de interesse;
3. Retirada do retentor de amostras da extremidade do *liner*;
4. Identificação do ponto e profundidade da amostra no próprio *liner*;
5. Isolamento das extremidades do *liner* com filme de PVC, com o intuito de preservar os compostos orgânicos voláteis (VOCs);
6. Colocação de um novo amostrador *liner* dentro do revestimento que permanecia no furo;
7. Acoplamento das hastes prolongadoras e revestimentos prolongadores para a coleta de nova amostra e esse procedimento se repetia.

Uma avaliação de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) era realizada logo após a retirada de cada *liner*, bem como a seleção, coleta e preservação de amostras de acordo com a norma NBR 16.434 (ABNT, 2015). Tal procedimento não é objeto desse trabalho, portanto, não será descrito. No entanto, Riyis et al. (2015b) e Vilar et al. (2018) mostram detalhadamente todo esse processo.

As amostras são coletadas em todo o perfil, incluindo a zona saturada. Nas três áreas investigadas, a amostragem foi interrompida quando se atingiu a região do perfil com presença de alteração da rocha.

Na Área A, foram coletados 50 *liners* de 1,20 m, sendo dez sondagens de até 6,0 m de profundidade cada uma. Na Área B, foram coletados 56 *liners* de 1,20 m, em oito sondagens de 8,40 m de profundidade cada. Na Área C, foram coletados 12 *liners*, em duas sondagens até 7,20 m de profundidade cada.

3.3. Caixa Preta de Luz UV-A

A caixa preta de luz UV-A é um dispositivo composto de uma caixa de madeira de 80 cm de comprimento, 20 cm de altura e 20 cm de profundidade, com uma lâmpada fluorescente UV-A (luz negra) de 380-420 nm, com 25 W e 110 V em sua parte superior. Nas duas extremidades da caixa há um furo de aproximadamente 45 mm de diâmetro por onde o amostrador *liner* entra na caixa. Na tampa, localizada na parte superior da mesma, onde a lâmpada é acoplada, há uma pequena abertura, com cerca de 40 cm de comprimento e 1 cm de largura, por onde pode-se observar o *liner* contendo a amostra de solo que está dentro da caixa (Figura 6).

Após a avaliação dos VOCs, os *liners* são colocados longitudinalmente dentro da caixa preta para avaliação visual e para os registros fotográficos, conforme se observa na Figura 7.

Figura 6 - Caixa Preta de Luz UV-A fechada (a esquerda) e aberta (a direita), mostrando a lâmpada



Figura 7 - Liner com amostra de solo sendo colocado dentro da caixa preta de luz UV-A



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Área 1, próxima ao mar, foi possível constatar que a varredura vertical, realizada por meio da caixa preta de luz UV-A, indicou adequadamente a presença de produto em fase livre móvel ou residual. Esses resultados permitiram avaliar a inte

ração do meio físico, observado pelas amostras de solo coletadas no *liner* empregando-se a técnica *Direct Push – Dual Tube*, com a distribuição vertical do contaminante, observado na caixa preta, como mostra a Figura 8.

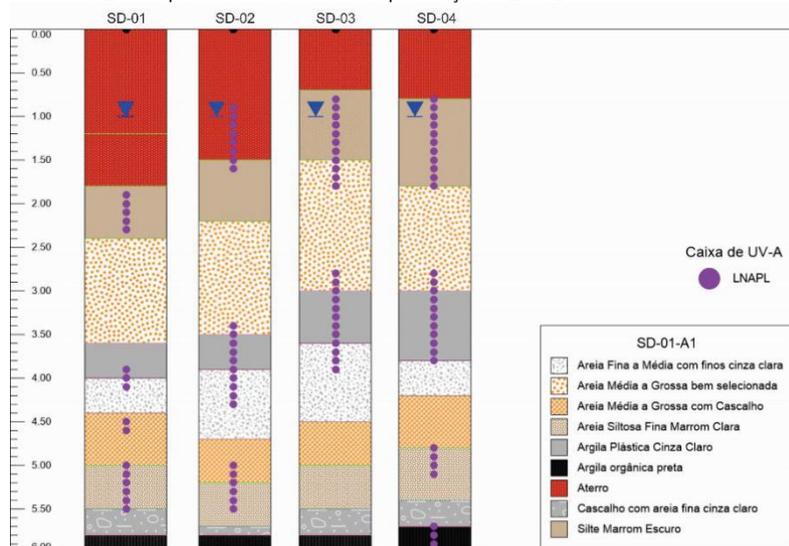
Figura 8 - Amostra de solo contaminada com óleo lubrificante na Área 1, fotografada dentro da caixa preta de luz UV-A



Nessa área, 50 *liners* foram observados na caixa preta de luz UV-A, sendo cinco *liners* em cada um dos 10 pontos de amostragem. Quatro dos dez pontos de amostragem apresentaram registro positivo para LNAPL por meio desse dispositivo. Nesses quatro pontos, amostras de solo foram preservadas, encaminhadas a um laboratório e analisadas para cada unidade hidroestratigráfica com registro positivo de LNAPL. Nos outros pontos de amostragem, duas amostras por ponto foram enviadas para o laboratório. Todas as amostras onde o LNAPL foi

identificado na caixa preta de luz UV-A apresentaram resultados que confirmam a observação de campo, com concentrações de TPH-Total maiores que 500 mg/Kg. Nas amostras onde o LNAPL não foi detectado em campo, todas as concentrações de TPH-Total foram inferiores a 1 mg/Kg. A Figura 9 mostra os quatro pontos de amostragem com LNAPL observado por meio da caixa preta de luz UV-A, os respectivos perfis e as profundidades onde o LNAPL foi identificado.

Figura 9 - Perfis representativos das quatro sondagens na Área 1 em que a caixa preta de luz UV-A possibilitou identificar a presença de LNAPL



Nas amostras onde constatou-se a presença de LNAPL e o solo foi descrito como areia grossa ou cascalho, essa unidade hidroestratigráfica foi caracterizada como zona de fluxo mais sensível, pois permitiria o transporte desse contaminante aos receptores. Nas amostras em que foi observado o LNAPL e o material descrito era fino (argila ou silte), foram encaminhadas amostras para um laboratório de análises químicas para quantificação da massa de hidrocarbonetos imobilizada nessas unidades hidroestratigráficas de armazenamento.

Assim, foi possível elaborar um LCSM adequado para essa área, com a identificação e delimitação do LNAPL. Além disso, o uso de uma amostragem de solo com adequada, que permite a recuperação de amostras representativas, possibilitou compreender como se dá a interação do hidrocarboneto com o meio físico, diferenciando as zonas de fluxo (que tendem a transportar os contaminantes encontrados), daquelas de ar-

mazenamento (que tendem a reter e imobilizar uma massa considerável de contaminantes). Tal compreensão foi possível avaliando-se as amostras de solo coletadas, por meio de uma descrição tátil-visual ou eventualmente fazendo ensaios de granulometria. Destaca-se o fato que os métodos LIF não permitem a coleta de amostras, portanto, não possibilitam estabelecer uma correlação adequada da presença do LNAPL com o meio físico.

Na Área 2, a lacuna do Modelo Conceitual também era a posição das fontes secundárias de hidrocarbonetos de petróleo que faziam um aporte de massa das substâncias químicas de interesse (SQIs) em fase dissolvida. A caixa preta de luz UV-A foi utilizada como ferramenta de varredura vertical em conjunto com a amostragem de solo de perfil completo (ASPC) para auxiliar nas tomadas de decisão sobre quais alíquotas deveriam ser enviadas ao laboratório para realizar as análises

das amostras de solo. Nessa área também foi possível verificar que os pontos em que havia a possibilidade de conter LNAPL imobilizado foram detectados pelo novo dispositivo. A

Figura 10 mostra uma dessas amostras contendo LNAPL visível.

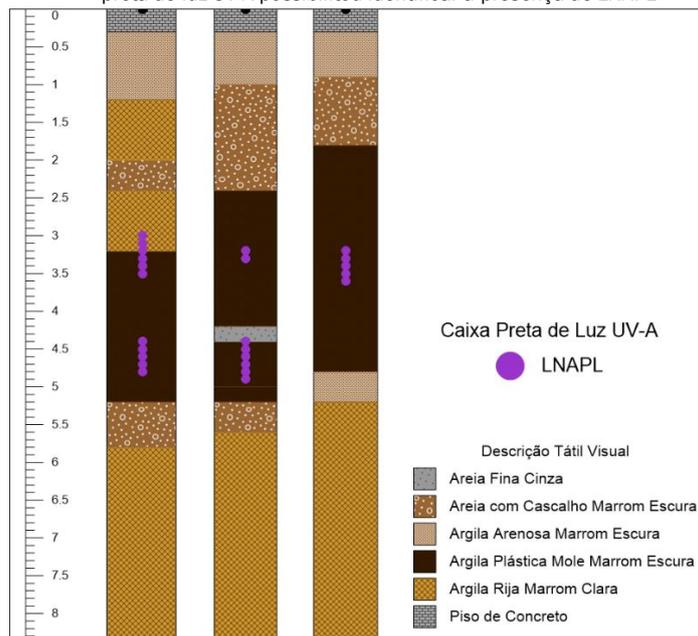
Figura 10 - Amostra de solo avaliada na caixa preta de luz UV-A na Área D. Pode-se observar o gânglio de LNAPL no lado esquerdo da amostra



Dos oito pontos de sondagem realizadas na Área 2, três apresentaram indicação positiva da presença de LNAPL imobilizado na caixa preta de luz UV-A, como mostra a Figura 11. Observou-se que todas as amostras que a caixa preta de luz UV-A indicou a presença de LNAPL confirmaram, nas análises químicas das amostras enviadas ao laboratório, a existência de

LNAPL imobilizado, indicando a eficiência da varredura vertical realizada com esse dispositivo. Essa varredura vertical permitiu elaborar um LCSM adequado, pois foi possível identificar e delimitar o LNAPL imobilizado, que atuava como fonte secundária.

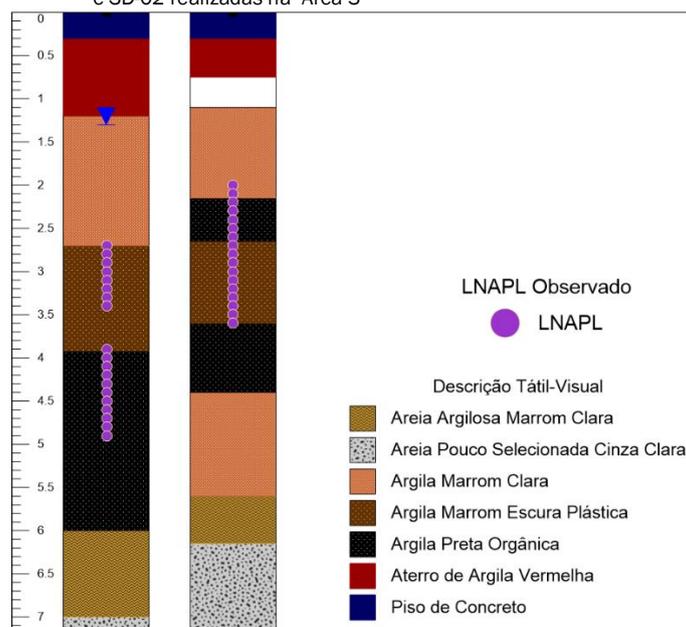
Figura 11 - Perfis representativos das três sondagens na Área 2 em que a caixa preta de luz UV-A possibilitou identificar a presença de LNAPL



Na Área 3 a avaliação dos 12 *liners*, na caixa preta de luz UV-A, distribuídos em dois pontos de amostragem, permitiu a identificação de LNAPL imobilizado nas unidades hidroestratigráficas de armazenamento (de menor condutividade hidráulica). Também nessa área os resultados das análises químicas confirmaram o que foi observado no campo. Nessa área, ocorreram vazamentos de combustíveis, particularmente de óleo diesel, até 1986. Entre 2002 e 2013 ela foi alvo de investigação e remediação tradicional, mas sem que sua reabilitação

ocorresse. Um dos motivos para esse fato é a persistência de película de LNAPL observada em poços de monitoramento, outro é a persistência de concentrações de SQIs em fase dissolvida. O objetivo do uso da caixa preta de luz UV-A, nessa área, foi elaborar um novo LCSM que permitisse identificar o LNAPL imobilizado que possivelmente estaria aportando massa para fase dissolvida a partir das zonas de armazenamento. Os perfis das sondagens e os pontos onde se observou a presença de LNAPL encontram-se na Figura 12.

Figura 12- Perfis hidroestratigráficos elaborados a partir das sondagens SD-01 e SD-02 realizadas na Área 3



Diversos autores, como Chapman e Parker (2011), Riyis et al. (2015b), Vilar et al. (2018) apontam que a maior parte da massa de contaminante está imobilizada no solo em fase retida, adsorvida ou residual, na zona saturada, seja por ação do trapeamento (PEDE, 2009) ou por algum outro mecanismo que imobilize a massa de LNAPL. O ITRC (2015) destaca que os processos de migração de NAPL são especialmente sensíveis às heterogeneidades hidrogeológicas e à porosidade secundária nas zonas de armazenamento. Quantificar a massa imóvel em alta resolução, como realizado nas áreas investigadas, tem por objetivo reduzir as incertezas presentes quando se tem apenas a concentração média. Essa abordagem possibilita compreender melhor a distribuição desse contaminante e sua interação com o meio físico, como discutido por Riyis et al. (2015b).

Os trabalhos realizados nas áreas de estudo mostram que um diagnóstico adequado, com poucas incertezas, que irá embasar uma remediação eficiente, não pode considerar apenas as informações de poços de monitoramento. Ignorar a massa imóvel em fase retida ou residual irá acarretar em custos mais elevados na remediação, que também será menos eficiente. Assim, o investimento adicional para a investigação da massa imóvel na zona saturada compensa, uma vez que uma boa investigação, utilizando métodos, profissionais, abordagem e ferramentas adequadas, reduz os custos na etapa de remediação (SUTHERSAN et al., 2015b).

O diagnóstico adequado de uma área deve levar em conta a massa imobilizada, por exemplo, o LNAPL, que pode estar móvel, residual ou trapeado. As investigações tradicionais, empregando poços de monitoramento, conseguiriam identificar apenas o LNAPL móvel, em escala de pouco detalhe (tipicamente, 3,0 m de seção filtrante), somente quando a saturação de LNAPL fosse tal que ele saísse dos poros e entrasse no poço. Importante ressaltar que os métodos LIF conseguem identificar a presença do LNAPL em todas as suas fases, em escala de detalhe e tempo real. Por outro lado, o emprego isolado de tais métodos não fornecem as informações do meio

físico necessárias para que seja feita uma avaliação adequada das interações do LNAPL com as heterogeneidades hidrogeológicas. Outro agravante é que os métodos LIF têm custo elevado no Brasil.

A metodologia proposta, que emprega a amostragem de solo de perfil completo (ASPC) combinada com a avaliação das amostras na caixa preta de luz UV-A, também possibilita identificar o LNAPL em todas as suas fases, no entanto fornece um menor nível de detalhe que os métodos LIF. Por outro lado, permite uma avaliação muito boa do meio físico, uma vez que o profissional tem acesso às amostras de solo. Além disso, é possível enviá-las para análises quantitativas, o que é mais uma vantagem da metodologia proposta. Por fim, destaca-se que o emprego da caixa preta de luz UV-A tem um custo muito inferior do que aquele quando se emprega os métodos LIF, como mostraram Riyis et al. (2015b).

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A caixa preta de luz UV-A proposta é uma ferramenta que tem se mostrado eficiente para auxiliar na detecção e delimitação de LNAPL imobilizado como fonte secundária na zona saturada. Em conjunto com uma amostragem de solo de perfil completo, ela também apresentou resultados adequados para auxiliar o entendimento da interação do LNAPL com o meio físico heterogêneo, particularmente nas zonas de armazenamento, de matriz mais fina (siltes e argilas). Desta forma, esse dispositivo pode ser empregado para a elaboração de um LCSM, com maior eficiência do que aquela que se atinge com a instalação de poços de monitoramento. Pode-se considerar que os resultados obtidos com a caixa preta de luz UV-A são equivalentes àqueles obtidos com métodos LIF, ou seja, é possível detectar qualitativamente a presença de LNAPL retido, móvel ou residual, com menor custo. Além disso, o uso conjunto da amostragem de solo de perfil completo com a caixa preta de luz UV-A possibilita obter dados quantitativos da contaminação a partir das amostras de solo coletadas.

Como limitação, essa metodologia não é tão eficiente quanto os métodos LIF quando a recuperação das amostras de solo nos *liners* não é boa, gerando incertezas quanto à profundidade exata do LNAPL observado.

Recomenda-se, em estudos futuros, o uso de mais de uma lâmpada de luz UV, com outros comprimentos de onda, dentro dessa caixa preta, para que se possa identificar uma maior variedade de hidrocarbonetos, bem como diversos estados de degradação dos produtos. Recomenda-se, também, o uso de ferramentas adequadas de amostragem de solo, para minimizar as perdas de amostras e maximizar a representatividade dos *liners* coletados, que é a maior fonte de incertezas para a elaboração de um LCSM utilizando a caixa preta de luz UV-A.

REFERÊNCIAS

- ADAMSKI, M., KREMESEC, V., KOLHATKAR, R., PEARSON, C.; ROWAN, B. LNAPL in fine-grained soils: Conceptualization of saturation, distribution, recovery, and their modeling. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 25, p. 100-112. 2005. doi:10.1111/j.1745-6592.2005.0005.x.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *ASTM D 6282 – Standard Guide for Direct Push Soil Sampling for Environmental Site Characterizations*, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 16.434 – *Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) - Procedimento*. Rio de Janeiro, 2015.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC)*. Anexo IV da Decisão de Diretoria 010/2006/C. São Paulo, 2006.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Texto Explicativo: Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – Dezembro de 2018*. São Paulo, 2018.
- CHAPMAN, S.; PARKER, B. *High-Resolution Field Characterization and Numerical Model of Contaminant Storage and Release for Low Permeability Zones*. SERDP/ESTCP Partners in Environmental Technology Technical Symposium and Workshop. Washington/DC. Dez/2011.
- FARR, A. M.; HOUGHTALEN, R. J.; MCWHORTER, D. B. Volume Estimation of Light Nonaqueous Phase Liquids in Porous Media. *Groundwater*, 28, p. 48-56. 1990. doi:10.1111/j.1745-6584.1990.tb02228.x.
- FROLLINI, E.; PETITTA, M.. *Free LNAPL Volume Estimation by Pancake Model and Vertical Equilibrium Model: Comparison of Results, Limitations, and Critical Points*. *Geofluids*, v. 2018, Article ID 8234167, 13 p., 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8234167>.
- GIACHETI, H. L.; ELIS, V. R.; RIYIS, M. T. *Investigação Geoambiental*. Capítulo 2, In: LÁZARO ZUQUETTE. (Org.). *Geotecnia Ambiental*. Rio de Janeiro-RJ: Elsevier, 2015, p. 13-40.
- GREASON, S.; BOYTON, S. *Improving NAPL Investigation Using UVF and LIF Technologies Together*. IPEC: International Petroleum Environmental Conference. October, 2014
- ISLER, E.; TERAMOTO, E. H.; BAESSA, M. P. M.; PEDE, M. A. Z.; KIANG, C. H. Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por Laser (LIF). *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 3, p. 315-324, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v32i3.29137>
- ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council. *Evaluating LNAPL Remediation Technologies for Achieving Project Goals*. LNAPL Team. 2009.
- ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council. *Integrated DNAPL Site Characterization and Tools Selection*. Washington, D.C. DNAPL Site Characterization Team. 2015.
- KRAM, M. L.; KELLER, A.; MASSICK, S. M.; LAVERMAN, L. Complex NAPL Site Characterization Using Fluorescence Part 1: Selection of Excitation Wavelength Based on NAPL Composition. *Soil Sediment Contamination*, n. 13, p. 103-118. 2004. doi: 10.1080/1058833040898408210.1080/10588330408984082.
- LENHARD, R. J.; RAYNER, J. L.; DAVIS, G. B. A practical tool for estimating subsurface LNAPL distributions and transmissivity using current and historical fluid levels in groundwater wells: Effects of entrapped and residual LNAPL. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 205, 2017, Pages 1-11, doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.06.002.
- LENHARD, R. J.; PARKER, J. C. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Groundwater*, v. 28, n. 1, p. 57-67, 1990.
- LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; ROCH, T. In situ laser-induced fluorescence (LIF) analysis of petroleum product-contaminated soil samples. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 2, n. 1, p. 17-22, 2000
- MCCALL, W. M.; CHRISTY, T.; GOODRICH, J. *Application of the Optical Image Profiler (OIP) to Characterize the Grimm Oil Site, Kalona, IA*. doi:10.13140/RG.2.2.10431.30888. 2016.
- MCCALL, W. M.; CHRISTY, T. A.; PIPP, D.; JASTER, B.; WHITE, J.; GOODRICH, J.; FONTANA, J.; DOXTADER, S. Evaluation and application of the optical image profiler (OIP) a direct push probe for photo-logging UV-induced fluorescence of petroleum hydrocarbons. *Environmental Earth Sciences*, v. 77, p. 374. 10.1007/s12665-018-7442-2. 2018.
- PEDE, M. A. Z. *Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso*. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 126 f. 2009.

- RIYIS, M. T.; GIACHETI, H. L.; RIYIS, M. T.; DERRITE, R. M. Estimativa da massa de contaminantes comparando técnicas tradicionais com ferramentas de investigação de alta resolução (HRSC). *Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental (RBGEA)*, v. 5, n° 2, 2015. p. 38-49. 2015a. Disponível em <http://www.abge.org.br/uploads/arquivos/pdf/artigo3201708211410501326.pdf>.
- RIYIS, M. T.; DERRITE, R. M.; RIYIS, M. T. Uso de lâmpada de ultravioleta (UV) para varredura vertical de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. *Revista InterfacEHS*, v.10, n. 1. 2015b.
- REMEDIATION TECHNOLOGIES DEVELOPMENT FORUM (RTDF). *The Basics: Understanding the Behavior of Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPLs) in the Subsurface*. Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) Cleanup Alliance. 2005.
- St. GERMAIN, R. *New Generation Optical Sensors for Characterizing NAPL Source Zones. Remediation Technology Symposium*, May 14-15, 2008, Sacramento, CA, 34 slides, 2008.
- SUTHERSAN, S.; KOONS, B.; SCHNOBRICH, M. Contemporary Management of Sites with Petroleum LNAPL Presence. *Groundwater Monitoring & Remediation*, v. 35, p. 23-29. doi:10.1111/gwmmr.12099. 2015a.
- SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. *The New ROI: Return of Investment by Utilizing SMART Characterization Methods*. *Ground Water Monitoring and Remediation*, v. 35, n.3. Summer: 25-33. 2015b.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Laser-Induced Fluorescence*. Disponível em: <http://clu-in.org/characterization/technologies/lif.cfm>. Acessado em 30/10/2014
- VILAR, J.; JARDIM, L.; RIYIS, M. T.; CUNHA, R. C. A. *Smart Characterization para mapeamento da distribuição de contaminantes em área fonte impactada por solventes clorados*. *Revista InterfacEHS*, v. 13, n. 1, 2018. Disponível em <http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/wp-content/uploads/2018/06/02.pdf>