

HIDROGEOLOGIA AMBIENTAL

CONTAMINAÇÃO DE SOLO &
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

COLEÇÃO DOS ARTIGOS APRESENTADOS
PELO JORNAL ABAS - INFORMA, DA ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

EVERTON DE OLIVEIRA



HIDROGEOLOGIA AMBIENTAL: CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os artigos apresentados pelo jornal
ABAS – Informa, da Associação Brasileira de
Águas Subterrâneas

EVERTON DE OLIVEIRA

HIDROGEOLOGIA AMBIENTAL: CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

EVERTON DE OLIVEIRA

HIDROGEOLOGIA AMBIENTAL: CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O autor Everton de Oliveira é geólogo, Ph.D. em hidrogeologia pela Universidade de Waterloo, fundador da [HIDROPLAN](#), prof. do IGCE da Unesp de Rio Claro, prof. adjunto da Universidade de Waterloo, Secretário Executivo da ABAS, Editor-Gerente da Revista Água Subterrânea, Editor Associado da revista Ground Water Monitoring and Remediation.

Composto e impresso na HIDROPLAN®, Em São Paulo, SP, Brasil, no ano de 2016

Capa: criação e arte final Luigi Comine

Os direitos autorais de todo o material apresentado neste livro digital são propriedade do autor. A reprodução, adaptação, modificação ou utilização do conteúdo deste livro, parcial ou integralmente, é permitida somente com a autorização prévia do autor.

Qualquer uso não autorizado de material incluído neste livro pode constituir uma violação das leis de direitos autorais, das leis de marcas comerciais e das leis de privacidade e das leis e regras de comunicação.

O48

Oliveira, Everton de.

Hidrogeologia Ambiental : Contaminação de Solo e Águas Subterrâneas /
Everton de Oliveira. São Paulo, SP, 2016.

ISBN 978-85-921716-0-5

1. Hidrogeologia. 2. Hidrogeologia de Contaminação 3. Áreas
Contaminadas. 3. Remediação de áreas contaminadas. 5. Hidrogeoquímica
orgânica. 6. Ciências da Terra. I. Oliveira, Everton de. II. Título.

Para Adri, Clau e Fe.

“A água de boa qualidade é como a saúde ou a liberdade: só tem valor quando acaba”

Guimarães Rosa

PREFÁCIO

Agradeço a honra de ter sido convidado para apresentar esta série de artigos publicados sobre contaminação, remediação e gestão de água subterrânea e devo dizer que é fácil discorrer sobre o profissional brilhante, autor da coletânea.

Além de alguns encontros fortuitos em Congressos e Simpósios de água subterrânea, até o ano 2.000 não tive a oportunidade de conviver com este colega, ocasião em que nos encontramos no Canadá, na *Base Borden*, quando, guiado gentilmente por ele, conheci a tese de doutorado do nosso dedicado geólogo. A partir daí me foi concedido o privilégio de sua amizade e o conhecimento do ser humano especial, que preza a família e pleno de qualidades que acabam completando um currículo pessoal e profissional irretocável.

Profissional de alto gabarito, dono de uma mente sagaz e preparada, certamente soluciona problemas de alta complexidade através de sua empresa; como professor desempenha uma nobre atividade de compartilhar todo seu conhecimento com leveza, seriedade e atualidade. Certamente adorado por seus alunos, pois é muito fácil conviver com um mestre que tem o dom da oratória e domínio da matéria, com um bom humor inteligente e

perspicaz, sua marca registrada, que facilita a compreensão dos princípios científicos da hidrogeologia.

Como ativista na causa da água subterrânea teve a capacidade, sensibilidade e dedicação reconhecida por nossa associação, que o elegeu para ocupar o cargo de Presidente, além de outros cargos, introduzindo modernidade e eficácia na gestão da ABAS, entidade que tem, até hoje, a força do seu trabalho à serviço da comunidade, de forma voluntária e desprendida.

Leal com os amigos, generoso, divertido, é sempre um prazer privar de sua indispensável amizade. Recomendo degustar os artigos que abordam de maneira inusitada e simples a hidrogeologia e seus sinuosos fluxos subterrâneos. Surpreendam-se com a qualidade dos textos, com as opiniões abalizadas e a profundidade do conhecimento. Porque nosso autor é, de fato, surpreendente!

Boa leitura!

João Carlos Simanke de Souza

Agradecimentos

Este livro foi fruto de um trabalho longo que contou com o crédito e a ajuda de muitas pessoas, quer seja na discussão de algumas ideias, quer na presença estimulante durante meus anos de trabalho. Agradeço aos colegas da Hidroplan, Celso Kolesnikovas, Gustavo Alves da Silva e Daniel Cardoso e também aos que tiveram outros voos, Flavio Ferlini Salles, Luiz Fernando Miliorini e Vinicius Ishimine, por ajudarem a tornar a vida divertida e o trabalho mais agradável. Ao meu amigo Jim Barker, pela sua sempre estimulante amizade. Ao Rodrigo Cordeiro, da Acqua, por dividir os planos de trabalho para a disseminação de informações técnicas, sempre com amizade e talento. A todos os colegas da ABAS, da USP, da UNESP, da HIDROPLAN e outros lugares cheios de hidrogeologia, cujos nomes deixo de citar por pura falta de espaço, por confiarem no meu trabalho e nas minhas ideias.

PRÓLOGO

Os textos que foram compilados nesse livro não somente apresentam conceitos técnicos como também retratam de alguma forma a época em que foram produzidos. Ao chegar no Brasil 1997 depois dos anos de doutorado passados no Canadá, com uma ciência então nova e com toda uma área técnica a ser amplamente desenvolvida, a oportunidade de publicar colunas mensais no *Jornal ABAS Informa*, então o veículo de divulgação da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, ajudou a divulgar e a trazer para a ABAS o setor de áreas contaminadas.

Como o grupo de estudantes e de profissionais nesse mercado ainda era restrito, o alcance dos escritos nessas colunas era proporcionalmente significativo. Esse acolhimento pôde ser sentido pessoalmente em encontros técnicos e eventos científicos dos quais participei.

A divulgação científica, uma área de menor prestígio mas de valor indiscutível, mudou muito de forma com a chegada da comunicação digital. Mas embora a forma tenha mudado, a leitura de textos técnicos permanece inalterada para o crescimento profissional. Assim, investir em divulgação científica é fundamental para a consolidação do nosso campo de trabalho, que é uma das garantias da qualidade de vida das gerações futuras.

Durante a época de produção destes textos tive o prazer de conviver com muitos profissionais que, com seu conhecimento, experiência, sabedoria e humor, proporcionaram-me muitos momentos de diversão e um círculo de amigos que me causam imenso orgulho.

Espero que os raros leitores também se divirtam e possam utilizar as gotas de conhecimento aqui presentes para seu crescimento profissional.

Everton de Oliveira

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| PREFÁCIO | 7 |
| PRÓLOGO | 10 |
| Índice | 12 |
| Quem são os novos hidrogeólogos?..... | 15 |
| Descontaminação de Aquíferos – Parte 1..... | 17 |
| Descontaminação de Aquíferos – Parte 2..... | 22 |
| Persistência e Mobilidade..... | 25 |
| Método do Tambor (SEEPAGE) para determinação do aporte de contaminantes em aquíferos superficiais..... | 29 |
| Despedida em Las Vegas..... | 33 |
| Um brinde à pesquisa sobre etanol | 37 |
| Livre ou residual: eis a questão..... | 40 |
| Variação de nível d'água e a fase livre que sumiu..... | 43 |
| Remediação de fase residual de compostos orgânicos | 47 |
| O Problema da mistura de contaminantes..... | 50 |
| Fluxo não-horizontal e poço de monitoramento..... | 53 |
| Onde achar? Onde achar? Onde achar? | 56 |
| A gasolina e o nível d'água subterrânea (1/2) | 59 |
| A variação do nível d'água e a espessura de gasolina no poço (2/2) | 62 |

| | |
|---|-----|
| Afinal, a fase residual se move ou não? | 65 |
| Química orgânica ambiental (1/2) | 69 |
| Química orgânica ambiental (2/2) | 72 |
| Transferência entre fases | 75 |
| Onde está o nível d' água? | 78 |
| Valores orientadores: uma grande evolução | 80 |
| Do produto puro para a água Subterrânea: solubilidade..... | 83 |
| Solubilidade é fundamental na investigação..... | 86 |
| Atenuação em Cheque..... | 89 |
| A gota que falta (de fase livre)..... | 91 |
| Conferência Internacional De Hidrocarbonetos – Etanol Em Destaque | 93 |
| Mapa potenciométrico feito à mão | 97 |
| Surfactantes: lavou, está novo? | 100 |
| Deslocamento estável | 102 |
| Barreiras Reativas | 105 |
| À sombra do Etanol..... | 108 |
| Extração de vapor do solo: remediação que funciona..... | 111 |
| Atenuação por Monitoramento | 113 |
| Condutividade Hidráulica em campo..... | 116 |
| Solo contaminado e resíduo | 118 |
| Poço sem fase livre significa aquífero sem fase livre?..... | 120 |
| Barreira Hidráulica para contenção de plumas de contaminação | 122 |
| Bioslurping: retirada de fase livre sem rebaixamento..... | 125 |
| NAPL, DNAPL & LNAPL..... | 131 |
| Momento hidrogeológico..... | 133 |
| A dispersão e o poço seco..... | 135 |
| Subterrâneo do Campo Santo | 138 |
| Vamos esperar um novo acidente? | 140 |

| | |
|--|-----|
| O Aldo e o planeta visto de Marte..... | 143 |
| Visão Otimista | 145 |
| Água, para geólogos, significa água subterrânea..... | 148 |
| Atividade agrícola: há risco? | 153 |

Quem são os novos hidrogeólogos?

(ABAS Informa, Agosto de 1998)

Hidrogeologia hoje em dia tornou-se uma área de atuação muito ampla, capaz de incluir vários profissionais de origens distintas, amalgamando terminologias e jargões que ainda estão por ser melhor adaptados. A hidrogeologia tradicional abriu espaço para informações provenientes da química, da engenharia química, da engenharia de reservatórios, da geologia de reservatórios, da engenharia sanitária, da engenharia agrônômica, da microbiologia, da hidrologia, da hidroquímica, da geotecnia, deixando ainda de mencionar inúmeras outras áreas. A interação dessas áreas permitiu o surgimento de um profissional especializado, com uma visão multidisciplinar.

Toda essa evolução se deve em grande parte ao estudo da qualidade da água subterrânea da preservação e da recuperação dos recursos hídricos subterrâneos. Desta forma, o 'novo' hidrogeólogo inclui claro, os profissionais da água subterrânea já estabelecidos e que acompanharam o nascimento e crescimento desta nova ciência, mais todos os profissionais que trabalham em áreas relacionadas.

A ABAS, Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, tem mostrado claramente esta tendência, como ficou evidente pelo interesse despertado pelos temas relacionados à qualidade e remediação de solo e água subterrânea no “seminário Latino-Americano sobre

Operação e Manutenção de Poços Profundos”, realizado no período de 26 a 29 de maio passado em Belo Horizonte.

Em resposta a esse interesse surgiu o espaço para esta coluna, que pretende apresentar assuntos técnicos relevantes para a comunidade, entrevistas com profissionais ligados à área de hidrogeologia ambiental tanto do Brasil como do exterior, soluções técnicas e discussão de exemplos de possibilidades de atuação dos hidrogeólogos, no sentido amplíssimo apresentado acima.

A ABAS, a exemplo das associações de hidrogeólogos de outros países, tem uma vocação natural para ser a representante desse profissional. Assim, com o espaço que já tem sido reservado, acreditamos que a associação poderá agregar num futuro próximo, todos esses profissionais já em atuação no país e ainda sem um fórum de discussão adequado. O caminho é longo e os primeiros passos já foram dados.

Gostaríamos de agradecer ao empenho da ABAS, na pessoa do seu presidente, no reconhecimento das necessidades atuais da associação e nas ações realizadas para sua solução.

Descontaminação de Aquíferos – Parte 1

(ABAS Informa, Setembro de 1998)

A área de hidrogeologia de contaminação tem tido destaque crescente e ocupado espaços do mercado de água subterrânea. Embora aparentemente a contaminação de aquíferos se mostre contra o uso da água subterrânea, sua descontaminação é possível e fortalece o mercado pela maior compreensão que o estudo do comportamento dos contaminantes trouxe à ciência da hidrogeologia como um todo.

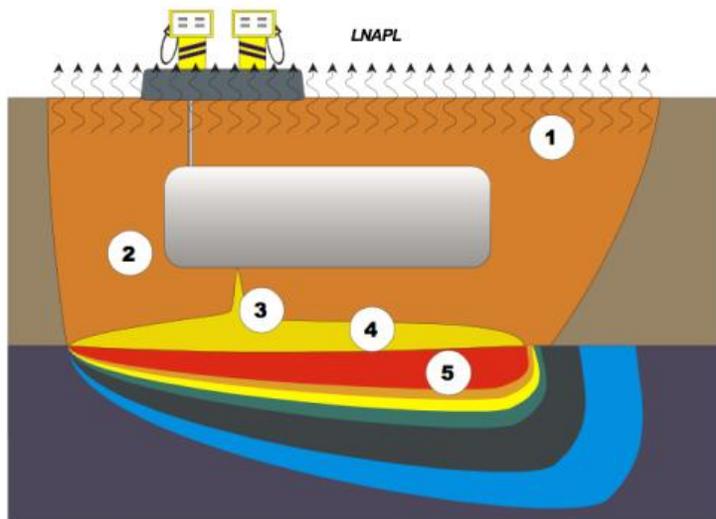
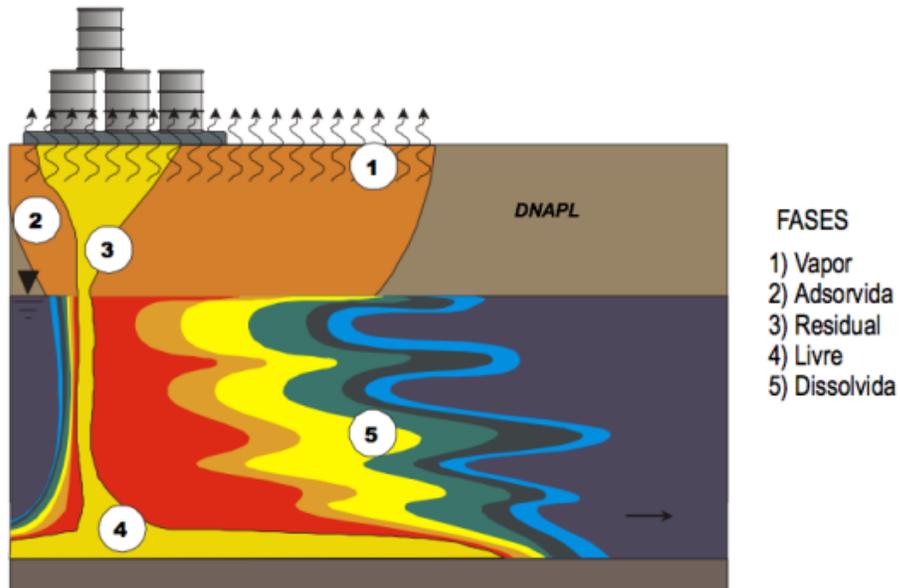
A descontaminação de aquíferos inclui necessariamente uma compreensão do comportamento dos contaminantes em subsuperfície. Uma divisão didática destes pode ser feita entre contaminantes orgânicos (imiscíveis ou pouco miscíveis em água) e inorgânicos (solúveis ou não em água). A partir do comportamento destes compostos, de suas características físico- químicas e dos possíveis riscos a eles associados, pode-se definir os objetivos finais a serem atingidos na descontaminação. A definição da ação corretiva feita a partir de uma análise dos riscos é uma forma mais racional e econômica do que o mero estabelecimento de parâmetros fixos para a descontaminação, como por exemplo, a utilização do padrão de potabilidade.

O grau de descontaminação a ser atingido para água que não é consumida por receptores sensíveis (humanos ou não) não deve ser o mesmo para aquela água que é utilizada para

uso nobre. Compreendendo o comportamento dos contaminantes e estabelecendo os parâmetros a serem atingidos na limpeza, procede-se então a definição da estratégia de descontaminação mais adequada a ser aplicada ao caso em questão.

Importante conhecer os contaminantes

Contaminantes orgânicos imiscíveis em água podem ser divididos entre mais densos que água (DNAPL- dense non-aqueous phase liquids) e menos densos que a água e tendem a percolar verticalmente para baixo no aquífero e, caso haja quantidade suficiente, ultrapassam o nível freático e alojam-se em camadas de menor permeabilidade, podendo formar um 'reservatório' de produto. Produto puro em subsuperfície é denominado de fase livre. Parte do produto puro que percolar fica retido no meio poroso sob a forma de glóbulos ou grupo de glóbulos desconectados, chamados de fase residual. Embora não miscíveis com a água subterrânea, estes contaminantes são parcialmente solúveis, com valores de solubilidade que podem ser várias ordens de magnitude maiores que o seu limite de potabilidade. O contaminante dissolvido na água subterrânea é denominado fase dissolvida. Um contaminante volátil pode estar presente na zona não-saturada do aquífero sob a forma de gás, na chamada fase gasosa. Parte do contaminante ainda pode ficar adsorvida na matéria orgânica presente no aquífero, formando a fase adsorvida, presente tanto na zona saturada quanto na zona não-saturada do aquífero. Os 'DNAPLs' mais comumente encontrados são os solventes halogenados (PCE- tetracloroetano, TCE- tricloroetano, DCE- dicloroetano, cloreto de vinila, entre outros). Os 'LNAPLs', contaminantes orgânicos menos densos que a água, são subdivididos nas mesmas fases, com a diferença de permanecerem acima do nível d'água subterrânea devido às suas características. Os 'LNAPLs' mais comumente encontrados são os do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) presentes na gasolina.



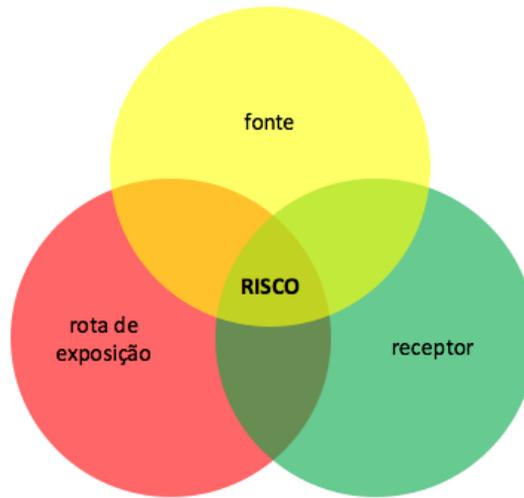
Contaminantes inorgânicos podem ser classificados quanto a sua mobilidade, os contaminantes pouco solúveis tendem a ser adsorvidos nas porções rasas ainda da zona não-saturada, comportamento típico dos metais pesados. Em locais onde as condições de Eh e pH são favoráveis, típico de drenagem ácida apresenta pH muito baixo, por vezes próximo do zero, e ambiente altamente redutor que favorece a solubilização de metais e

compostos com grande demanda química de oxigênio. A frente desta pluma de contaminação está em contato com a água subterrânea, que apresenta um ambiente de pH mais elevado e mais oxidante. Na faixa de transição, os compostos em solução precipitam sob a forma de minerais e são redissolvidos à medida que os fluídos mais ácidos fluem no sentido da água subterrânea.

Análise de risco

O conceito fundamental de avaliação de risco está baseado na existência de três componentes essenciais: fonte de contaminantes perigosos, vetores de exposição e receptores sensíveis. Todos estes componentes devem estar presentes simultaneamente para que haja a presença do risco. A ausência de um ou mais destes componentes elimina o risco. A definição de parâmetros baseia-se na execução de três fases principais de estudo, que resultam numa avaliação cientificamente defensável dos riscos provocados pela exposição ao contaminante: formulação do problema análise da exposição e toxicidade e avaliação do risco.

A formulação do problema é a primeira fase da avaliação de risco que envolve a definição dos três principais componentes do risco à saúde humana: compostos químicos, vetores (rotas) de exposição e receptores. A definição é baseada em considerações preliminares do local, incluindo os cenários de atividade e uso do local. O objetivo da formulação do problema é criar um modelo conceitual que servirá de base para delimitação da avaliação de risco quantitativa somente àqueles contaminantes, vetores e receptores que apresentem o maior potencial de contribuição para um risco mensurável.



A análise da exposição e da toxicidade envolve a estimativa da assimilação diária, pelo receptor (fauna, flora, seres humanos), de compostos químicos associados ao local contaminado. A assimilação diária total para um composto químico específico é a somatória das assimilações diárias para cada vetor identificado na formulação do problema como sendo de interesse. A assimilação diária total (ou taxa de exposição observada), por exemplo, através de ingestão, inalação e contato cutâneo, é usada posteriormente na caracterização do risco para se obter, matematicamente, uma estimativa de risco.

A caracterização do risco envolve a quantificação dos riscos aos receptores potenciais associados à exposição aos compostos químicos de interesse e a descrição destas estimativas de risco. A caracterização de risco é realizada para todos os compostos químicos de interesse e rotas de exposição identificados na formulação do problema como apresentando os maiores potenciais para contribuir em riscos mensuráveis para receptores sensíveis.

Descontaminação de Aquíferos – Parte 2

(ABAS Informa, Outubro de 1998)

Uma vez definidos os parâmetros para descontaminação, os objetivos da remediação podem ser a contenção/remoção da pluma de fase dissolvida e a contenção/remoção da fonte de contaminação (fases livres e residuais).

A contenção da fase dissolvida pode acontecer naturalmente (limitada por um rio efluente, por exemplo) ou artificialmente (através de poços de extração). Em ambos os casos, tem-se um conhecimento do comportamento da pluma e esta não se expande, não havendo, entretanto, descontaminação. A remoção de água contaminada e o tratamento em superfície ('pump-and-treat') são métodos de tratamento paliativo, uma vez que a fonte de contaminação não é removida. É utilizado sempre associado a outros métodos, pois o controle hidráulico da pluma por meios de poços de bombeamento é, de fato, um meio efetivo para conter a progressão da contaminação.

A contenção da fonte de contaminação pode ser feita através de controle hidráulico por poços de extração ou barreiras hidráulicas. Vários tipos de barreiras de baixa permeabilidade são utilizados, com destaque para trincheiras preenchidas por material de baixa permeabilidade (bentonita/ cimento, solo/cimento, solo/ bentonita etc.), pranchas plásticas (tipo PVC) associadas a trincheiras, estacas-prancha de aço introduzidas por

vibração ou percussão. Estas últimas podem ter suas juntas seladas por bentonita, epoxi ou outro material selante.

A intenção destes métodos é o de diminuir a massa de contaminante transferida para a fase dissolvida, uma vez que a água subterrânea é um vetor de grande mobilidade em subsuperfície.

Entretanto, o intuito é a restauração do aquífero e, para tanto, é necessário associar-se a remoção de massa do contaminante. Neste caso, a remoção de massa pode acontecer fisicamente na fase dissolvida e residual (fonte) ou ainda através da destruição de massa por reações químicas ou biodegradação. No caso da pluma de fase dissolvida, a remoção pode ser realizada através de barreiras reativas ou funis com passagens ('funnel-and-gate'). As paredes reativas consistem de trincheiras preenchidas por material reativo para remoção do contaminante. Estes podem ser nutrientes e receptores de elétrons no caso de remediação biológica, ou compostos para reações abióticas.

Os funis com passagens consistem de barreiras impermeáveis que direcionam o fluxo de água subterrânea para passagens formadas por material de alta permeabilidade. As passagens funcionam como uma barreira reativa. Ambos os sistemas apresentam a vantagem de serem passivos e de baixo custo de operação. Não podem ser aplicados, entretanto, em contaminações profundas. O método dos funis com passagens pode ser aplicado ainda de forma sequencial, utilizando-se diferentes tipos de material reativo em linha, para a remoção de contaminantes distintos. Estes métodos passivos têm sido utilizados para todos os tipos de contaminantes (DNAPL, LNAPL, drenagem ácida etc.).

A remoção da fonte de contaminação pode ser feita através da retirada do material e destruição ou depósito em aterros controlados.

Vários são os tipos de tecnologia disponíveis para a descontaminação in-situ da fase residual. Dentre eles, pode-se citar a injeção de co-solventes tipo etanol ('soil flushing'), injeção de surfactantes, oxidação ativa com permanganato para organo-clorados, injeção de ar na zona saturada ('air sparging') geralmente associado a extração de vapores na zona

não-saturada('soil vapor extraction'). ' Air sparging' pode ser ainda adicionado de nutrientes e receptores de elétrons ('biostarging'), utilização de remoção a alto vácuo, removendo-se fase livre, dissolvida e vapor (biosturping'), dessorção termal de baixa temperatura através da utilização de calor para favorecer a volatilização de compostos voláteis.

5. Conclusões

As tecnologias de descontaminação de aquíferos são inúmeras e sua definição depende das características particulares de cada contaminante e de seu comportamento em subsuperfície. A definição de metas finais para a limpeza da contaminação através da utilização de análise de risco corresponde ao uso do bom senso associado ao conhecimento científico, diminuindo prazos e custos para a remediação de aquíferos.

O objetivo da descontaminação deve focalizar todas as fases do contaminante, com a preocupação de remover-se a fonte de contaminação.

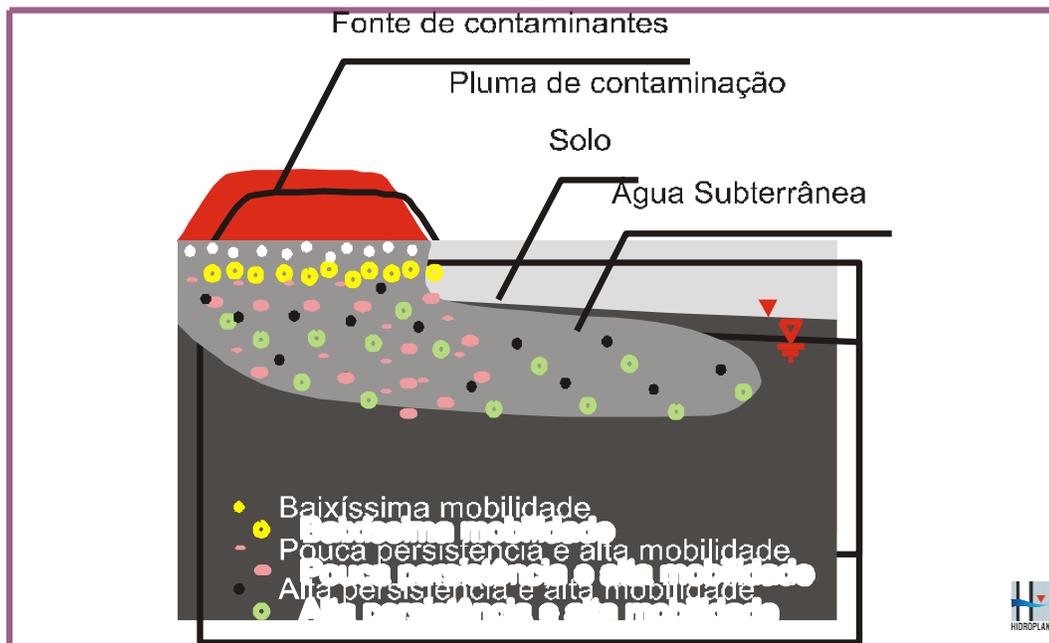
Persistência e Mobilidade

(ABAS Informa, Novembro de 1998)

Estudos realizados em poços utilizados para abastecimento nos Estados Unidos (Westrick et al., 1984) pela USEPA (United States Environment Protection Agency) e no estado da Califórnia (Smith et al., 1990) pela Universidade da Califórnia para a detecção da presença ou não de contaminantes orgânicos apresentaram resultados significativos em relação ao comportamento dos contaminantes analisados.

No primeiro estudo foram coletadas amostras de água subterrânea de forma não aleatória, utilizando-se poços de abastecimento considerados importantes por motivos variados, e no segundo os poços foram escolhidos de forma aleatória. Em ambos os casos, foi analisado um amplo espectro de compostos orgânicos de interesse ambiental, incluindo compostos organoclorados e halogenados, hidrocarbonetos de petróleo, aromáticos, poliaromáticos e defensivos agrícolas, utilizando-se um limite de detecção nunca menor do que 1 ppb (parte por bilhão).

Persistência e Mobilidade



No estudo da USEPA, embora os poços tenham sido escolhidos por oficiais locais como sendo os mais prováveis a apresentarem contaminação, o resultado indicou um sucesso apenas 33% maior na detecção da contaminação, do que o resultado do estudo baseado numa escolha aleatória, indicando que a contaminação estava muito mais distribuída do que se imaginava. Ainda neste estudo, compostos halogenados (TCE - tricloroetano, PCE-tetracloroetano, etc.).

Foram encontrados com maior frequência em grandes sistemas de abastecimento (poços profundos). Compostos aromáticos foram encontrados com baixíssima frequência nestes mesmos sistemas, tendo sido encontrados em sistemas menores, com poços rasos.

Ainda, cloreto de vinila nunca apareceu como contaminante único, sendo sempre acompanhado por DCE - dicloroetano e TCE.

No estudo da Califórnia, os resultados foram semelhantes, sendo que foram encontrados ainda alguns defensivos agrícolas em alguns dos poços utilizados para irrigação de lavouras.

Por quê foram encontrados preferencialmente compostos halogenados e alguns pesticidas? Por quê há baixa presença de hidrocarbonetos de petróleo e aromáticos? A resposta está sugerida no título deste artigo: persistência e mobilidade. Muitos hidrocarbonetos de petróleo apresentam solubilidade relativamente alta para compostos orgânicos em água, sendo considerados apenas como moderadamente hidrofóbicos (tendência preferencial a permanecer absorvido em matéria orgânica presente no solo do que na água subterrânea), sendo, portanto, móveis em subsuperfície.

Embora essas características denotem alta mobilidade, estes compostos são facilmente degradados em presença adequada de oxigênio (dependendo ainda de algumas condições locais), de forma que sua persistência não é muito alta. Isso explica o por quê desses compostos serem frequentemente encontrados em locais contaminados (considerados como fontes de contaminação) embora sejam encontrados com muito menor frequência em poços de abastecimento.

Compostos orgânicos halogenados apresentam mobilidade semelhante as dos hidrocarbonetos derivados de petróleo (solubilidade, hidrofobicidade), entretanto, não são degradados com a mesma facilidade destes últimos, podendo ser encontrados a distâncias maiores em relação à fonte de contaminação.

São, portanto, muito mais persistentes, não se degradando ou degradando-se parcialmente antes de atingirem o poço de abastecimento. A presença de cloreto de vinila, um típico subproduto da degradação dos compostos com mais cloro na molécula (PCE, TCE, DCE) é um claro indicativo deste processo.

A baixa ocorrência de defensivos agrícolas é explicada pela sua baixíssima mobilidade, típica de sua natureza. Estes produtos são altamente hidrofóbicos, sendo retidos nas matérias orgânicas presentes nos primeiros decímetros do solo, onde sua atuação é mais

requerida. Desta forma, apresentam baixa partição para a água subterrânea e, portanto, baixa mobilidade. Muitos destes compostos não são degradados com facilidade, apresentando uma grande persistência no meio ambiente subterrâneo.

Baseando-se nestes conceitos simples e conhecendo-se as características de cada contaminante em particular, pode-se elaborar um modelo hidrogeológico conceitual muito mais realista para estes contaminantes, facilitando os trabalhos de campo envolvidos na avaliação de contaminações e na sua remediação.

Método do Tambor (SEEPAGE) para determinação do aporte de contaminantes em aquíferos superficiais

(ABAS Informa, Dezembro de 1998)

Acompanhando a sequência de informações publicadas nos últimos números do Abas Informa, é apresentado um método para quantificação do aporte de contaminantes em aquíferos superficiais.

Conforme descrito no artigo publicado na coluna Hidrogeologia Ambiental do Boletim 82 (ABAS Informa/Setembro de 1998), conhecer o comportamento dos contaminantes em subsuperfície é essencial à aplicação de métodos de remediação e permite avaliar os riscos associados para que possam ser definidos os objetivos finais a serem atingidos na descontaminação.

O produto final da avaliação de riscos culmina em ação corretiva racional e econômica, sendo assim, a metodologia para obtenção dos parâmetros utilizados deve acompanhar o intuito geral do trabalho, fornecendo informações defensáveis a custos efetivos.

O Método do Tambor ou Seepage (Lee, 1978) permite a obtenção de informações fundamentais à formulação do problema e consequente confecção do modelo conceitual do cenário de contaminação a ser utilizado na avaliação dos riscos.

Dos fatores que constituem o trinômio básico da avaliação de riscos, dois podem ser determinados pela aplicação do Método do Tambor através da amostragem e avaliação quantitativa dos contaminantes de interesse e verificação da eficiência do aporte destes contaminantes pela água subterrânea (vetor).

A eficiência do método ora apresentado foi comprovada através de aplicação prática em área marginal da Represa Guarapiranga, situada em São Paulo, e documentada em artigo de Salles et al. no X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, ocorrido em setembro do corrente ano de 1998.

Neste trabalho, os tambores foram instalados com o intuito de determinar o fluxo ascendente de água subterrânea na represa e o eventual aporte de contaminantes provenientes da indústria química situada a montante. O método ainda forneceu embasamento para calibração dos modelos de fluxo e transporte até então elaborados.

Metodologia dos trabalhos

O método descrito por Salles et al.(1998) foi adaptado de Lee(1978), sendo utilizada " seção transversal de um tambor metálico padrão com capacidade interna total aproximada de 0,208 m³", permitindo " a determinação de fluxos ascendentes de água subterrânea da ordem de 0,001 cm³/m²s".

Completando o material necessário à instalação do sistema às margens da represa de Guarapiranga, foram utilizados tubos plásticos para coleta de amostras destinadas a análises quantitativas e qualitativas.

O material utilizado comprova o baixo custo do método, o qual ainda necessitou de um funcionário responsável pela instalação dos tambores. O tambor fixado ao substrato, sob a lâmina d'água, restringe a área de entrada de água subterrânea em fluxo ascendente (condição de corpo d'água superficial e efluente), permitindo determinar a razão de fluxo pela área avaliada.

A medida se dá pela retirada do tubo coletor conectado à lateral do tambor, o qual se deve apresentar volume de água mensurável após conhecido tempo de residência do tambor na zona de teste. A amostra coletada no tubo pode ser ainda analisada em laboratório, de forma a identificar eventuais concentrações dos contaminantes de interesse.

A aplicação dos Tambores propiciou a aquisição de novas informações ao método, essencialmente pelas adaptações que tiveram de ser feitas para adequado funcionamento do sistema.

Originalmente proposto para uma área com lâmina d'água média de 20 cm a 30 cm, o caso avaliado apresentou aplicação para zona alagadiça, sem lâmina d'água aparente, mostrando eficiência e permitindo a coleta de amostras como esperado.

Análise crítica do trabalho e resultados

Como resultado fundamental dos trabalhos realizados em campo, obtiveram-se análises laboratoriais das amostras coletadas dos tambores, as quais indicaram ausência de contaminação. Ainda através do método, os autores determinaram o fluxo de água subterrânea ascendente na represa.

O Método do Tambor mostrou-se eficiente tanto em termos econômicos quanto científicos, constituindo ferramenta importante para avaliação hidrogeológica e obtenção de parâmetros essenciais a análises de riscos associados.

Importante salientar que a metodologia básica empregada permite associações que possibilitam o enriquecimento da gama de informações obtidas, tais como a determinação da fração orgânica de carbono do solo no local de instalação dos tambores, a instalação de minipiezômetros para caracterização do regime de influência ou efluência do corpo d'água avaliado, a confecção de modelos matemáticos para visualização da rede de fluxo, a obtenção de dados pluviométricos para avaliação das variações da lâmina d'água e determinação de sua influência, entre outras.

Conclui-se, desta forma, que o Método do Tambor é eficiente e enquadra-se perfeitamente na proposta de Avaliação de Riscos para elaboração de sistemas de remediação, possibilitando a aquisição de dados precisos a custos efetivos.

Considerações finais

Diversos são os métodos simples, baratos e nem por isso menos eficientes no auxílio à caracterização hidrogeológica de áreas contaminadas. A diversificação destes métodos e sua correta aplicação são resultados diretos do constante crescimento da massa crítica nas ciências hidrogeológicas e consequente desenvolvimento técnico.

Referências Bibliográficas

LEE, D.R. & CHERRY, J.A. (1978) A FIELD Exercise on Groundwater Flow Using Seepage Meters and Mini-Piezometers. *Journal of Geological Education*, v.27.p.06-10.

SALLES, F.A.F.; DUARTE, U; ISHIMINE, V (1998) Aplicação de Seepage para Determinação do Aporte Freático em Trecho Marginal da Repesa de Guarapiranga. X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo-SP.

Despedida em Las Vegas

(ABAS Informa, Janeiro de 1999)



Em meados de Dezembro passado aconteceu o Congresso Anual da NGWA- National Ground Water Association, em Las Vegas, onde foi comemorado o aniversário de 50 anos dessa associação.

As sessões de apresentação de trabalhos foram organizadas pela AGWS&E - Association of Ground Water Scientists and Engineers, incluindo apresentação de palestras dos premiados pela Darcy Lecture em anos anteriores. Este prêmio é oferecido ao profissional com a melhor contribuição para a hidrogeologia naquele ano. O prêmio incluiu a

apresentação de uma aula magna com algumas instituições ao redor do mundo, selecionadas pelo premiado dentre várias que se candidatam para receber sua visita. Foi ainda apresentada a aula magna inédita da premiada de 98, além da programação normal, que incluiu sessões de apresentação de trabalhos e uma de apresentação de posters.

As aulas magnas foram versões das apresentadas anteriormente pelos ganhadores, focalizando desta vez o tema "heterogeneidades" em aquíferos. Dentre as aulas apresentadas, pode-se ressaltar a "História do Desenvolvimento da Teoria do Transporte de Solutos em Meios Geológicos Heterogêneos"; por Stephen Wheateraft da Universidade de Nevada, onde o autor mostrou um grande poder de síntese ao expor temas complexos como a abordagem estocástica (de mercado, estendida por Gelhar, 1979), chegando aos rumos atuais do conhecimento nesta área, e a importância da Heterogeneidade Química em Aquíferos contaminados", de Mary Jo Baedecker, apresentada por sua colega de trabalho no U.S. Geological Survey, Isabello Cozzarelli, onde os conceitos tradicionais de faciologia hidrogeoquímica são tratados em pequenos sistemas (< 1 km), quando comparados aos sistemas regionais onde são tradicionalmente empregados. Neste trabalho, para uma contaminação por óleo cru, onde as concentrações de hidrocarbonetos variam por um fator de 3, são observadas variações de concentrações de ferro ferroso e metano entre 30 e 100 vezes, respectivamente numa distância vertical de apenas 25 cm.

A premiada de 1998 foi a Dra. Bárbara Sherwood-Lollar, da Universidade de Toronto, Canadá, apresentando o tema "Isótopos Estáveis de Carbono", uma ferramenta para Detecção da Origem e do Destino de Contaminantes Ambientais. Utilizando-se o decaimento do carbono, a linha de trabalho da autora mostra que para compostos que apresentam uma assinatura isotópica conservativa, a análise de compostos estáveis pode ser utilizada para a identificação de fontes contaminação distintas para um dado composto. Em contraste, para compostos onde a assinatura isotópica é não conservativa e que são alterados em padrões reconhecíveis, podem se obter informações importantes acerca dos seus mecanismos de atenção.

Na sessão de aplicações Geofísicas, destacou-se a tendência de utilização de GPR Ground Penetration Radar nas pesquisas de contaminação de solo e águas subterrâneas. A sessão

Controles Geoquímicos mostrou trabalhos de aprofundamento na pesquisa de contaminação por drenagem de mineração, apresentando alguns trabalhos com modelagem de contaminantes reativos.

Em Remediação, o destaque ficou para o trabalho apresentado pela Dra. Beth Parker, atual professora e pesquisadora da Universidade de Waterloo, "Experimentos de Campo no Aquitarde de Borden: Fluxo e Remediação Passiva de Tetracloroeto de Etileno. Este trabalho corresponde a um resumo de vários anos de pesquisa e experimentos realizados com tetracloroeto de etileno, um DNAPL (contaminantes mais densos do que a água subterrânea), na camada de argila sob o aquífero de areia de Borden, onde pequenas fraturas foram invadidas por contaminantes utilizados em experimentos da própria Universidade.

A sessão Caracterização de Locais mostrou vários casos de estudo, geralmente ainda pouco aprofundados, mas que indicam caminhos novos e linhas de pesquisa alternativas para solução de problemas ambientais. As sessões de Modelagem Matemática (houve duas, devido à grande quantidade de trabalhos submetidos) foram moderadas pelo Dr. Leonard Konikow, tratando de assuntos variados, incluindo abordagens estocásticas para transporte, métodos geoestatísticos etc., com uma maior concentração no tema heterogeneidades.

Numa análise global dos trabalhos, como todo o congresso, houve uma variação muito grande no nível dos trabalhos apresentados. Aqueles apresentados por consultores, geralmente estudos de caso, tenderam à superficialidade sempre observando sua utilidade na verificação da aplicabilidade prática das técnicas desenvolvidas em centros com maior rigor e tempo de desenvolvimento, tiveram uma contribuição muito grande os pesquisadores da Universidade de Waterloo, Canadá, que prestigiaram o evento com grande quantidade de trabalhos de alto nível, sem deixar de considerar a participação de várias instituições e pesquisadores de vários lugares do mundo.

A sensação que ficou, entretanto, foi de certa decepção com o evento em geral, que embora de bom nível, não correspondeu à expectativa de grande evento que a efeméride (aniversário de 50 anos da associação!), justiça seja feita, bem merecia.

Um brinde à pesquisa sobre etanol

(ABAS Informa, Fevereiro de 1999)

Etanol é contaminante? Se acontecer um derrame de etanol no solo e este atingir a água subterrânea, ela se torna imprópria para consumo?

Embora etanol não seja regulado por lei como um contaminante, ele altera as características originais da água subterrânea e, dependendo do fim a que esta se destine, poderá ser encarado como poluente. Entretanto, os derrames de etanol acontecem geralmente ligados a outros combustíveis, mais especificamente a gasolina.

Esta associação apresenta um campo de estudo vastíssimo na área de contaminação de solo e água subterrânea. E como o maior consumidor mundial de etanol e de combustível é o Brasil, sendo que outros países já começaram a utilizá-lo, esta é uma oportunidade de se produzir conhecimento na área de hidrogeologia de contaminação que pode ser "exportada", uma vez que temos vários casos que podem ser usados para estudo.

Etanol se mistura em qualquer proporção com água (um composto polar) e também com gasolina (formada predominantemente por compostos apolares). Por esta sua característica, é classificado como um co-solvente. Isto implica que numa mistura bifásica contendo água e gasolina, ao se misturar etanol, este se distribuirá em proporções distintas

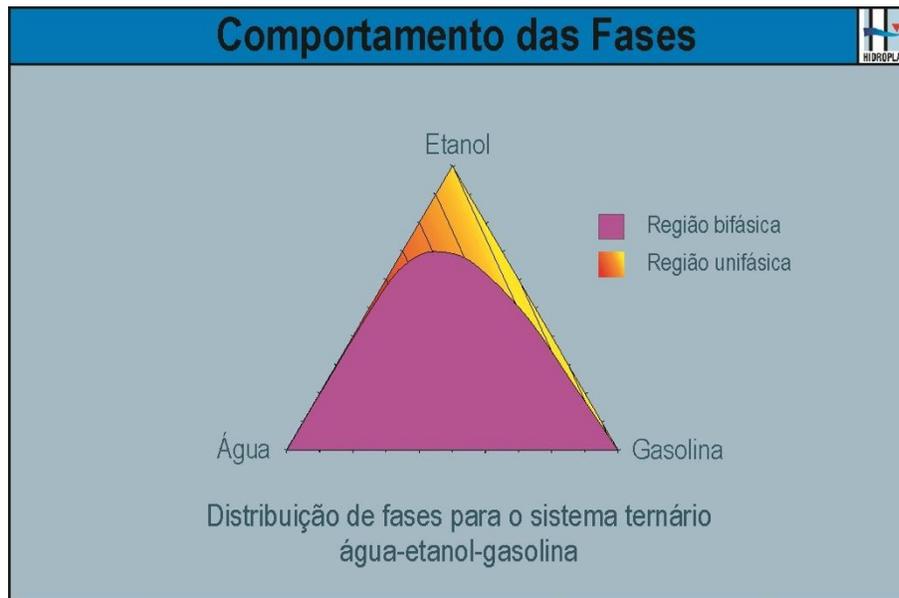
entre a fase gasolina e a fase aquosa. Esta distribuição é razoavelmente complexa, pois a presença de etanol na água faz com que a solubilidade dos compostos da gasolina aumentem, isto é, água contendo etanol pode conter mais gasolina dissolvida do que água pura. De forma semelhante, gasolina contendo etanol também pode conter uma maior quantidade de água dissolvida. Logo, numa mistura bifásica de água e gasolina contendo etanol, teremos uma fase aquosa contendo água, etanol, gasolina e uma fase "oleosa", com gasolina, etanol e água.

Para aumentar um pouco a complexidade, a partir de uma determinada proporção de etanol no sistema água-gasolina-etanol, este passa a ser unifásico. A figura abaixo apresenta o diagrama ternário para o sistema água-gasolina-etanol, ilustrando as regiões bifásica e unifásica.

As consequências disto são inúmeras, podendo-se mencionar o fato de que a presença de etanol numa derrame de gasolina, por exemplo, fará com que mais compostos da gasolina se dissolvam na água subterrânea, tornando-a muito mais imprópria para consumo ou dificultando sua remediação.

Ainda, gasolina contendo etanol apresenta uma tensão interfacial em relação à água menor do que a gasolina pura, implicando numa menor quantidade de fase residual no solo.

Além do comportamento das fases do sistema água-gasolina-etanol, o volume final da mistura de água e etanol não corresponde à soma dos volumes de água e etanol adicionados, sendo menor que esta. Desta forma, a mistura de etanol e água subterrânea ao diminuir de volume, cria uma zona localizada de menor pressão, dando origem à formação de uma fase gasosa, pouco móvel ou imóvel, na zona saturada do aquífero. Isto altera a condutividade hidráulica e a distribuição de fases do contaminante em subsuperfície.



As densidades da água, etanol e gasolina também são distintas, originando instabilidades no fluxo destes compostos em meios porosos, dificultando ainda mais a compreensão do fluxo multifásico que os envolve.

A presença de etanol também altera as características de degradação e de adsorção (e consequente retardamento) dos compostos presentes na gasolina.

Em suma, há muito o que se estudar neste assunto cientificamente fascinante. Alguns grupos de pesquisa no Brasil já vão longe na pesquisa, mas ainda há muito a se produzir nesta área. Mãos a obra.

Alcance e interesse

Gostaria de agradecer a quantidade de e-mails e telefonemas que esta coluna tem gerado. Muitas pessoas, pesquisadores, jornalistas, profissionais interessados em informações mais detalhadas dos assuntos aqui tratados. Isto é ao mesmo tempo recompensador e encorajador. Espero poder atender às questões na medida do possível e do meu conhecimento. Obrigado ao jornal pela oportunidade e pelas pessoas que me procuram pelo interesse e confiança.

Livre ou residual: eis a questão

(ABAS Informa, Março de 1999)

Em relação à distribuição de fases dos contaminantes orgânicos no aquífero, distinguem-se claramente as fases vapor, dissolvida e livre. As fases vapor e dissolvida estão indicadas pelo seu próprio nome, a primeira estando presente no gás do solo, na zona não-saturada, e a segunda presente na água subterrânea, na zona saturada. A fase livre corresponde a produto orgânico puro imiscível em água subterrânea.

Uma bolha de produto retida no solo também seria classificada como fase livre? Pelo descrito acima, sim. Esta definição de fase livre foi muito utilizada na literatura até início da década de 90.

Entretanto, uma diferenciação foi introduzida para se distinguir entre o produto puro móvel e o imóvel no aquífero.

Desta forma, passou a utilizar-se o conceito de fase residual, oriunda da literatura de petróleo. Na exploração do petróleo, após o surgimento de água no poço produtor, o óleo deixa de fluir para o interior deste.

A fase imóvel restante é denominada residual, e pode corresponder a valores tão altos quanto 60% do volume total de poros do reservatório. Em hidrogeologia, estes valores para

fase residual são muito mais reduzidos, correspondendo tipicamente de 12 a 15% do volume total de poros (Chatzis, 1983). Mas o conceito de residual pode ser preservado. Trata-se de uma fase do composto orgânico separada da água que, por ação de forças capilares, não é deslocada pelo fluxo de água no meio poroso. Esta fase pode ser formada por bolhas isoladas ou interligadas, mas que na sua totalidade são contatadas pela água subterrânea somente na sua porção externa, sem serem deslocadas.

A fase livre propriamente dita distingue-se da fase residual por apresentar mobilidade. Esta distinção torna-se mais clara da seguinte forma: ao se instalar um poço de monitoramento que atravesse uma região contendo fase livre, esta migrará para o interior, separada da água subterrânea. Caso este mesmo poço de monitoramento fosse instalado numa região contendo uma elevada porcentagem do volume total de poros ocupados por esta fase residual, esta não se dirige para o interior do poço.

Esta distinção é justificada por várias razões. A presença de fase livre de um LNAPL (do inglês light non-aqueous phase liquid, um composto orgânico imiscível e menos denso que a água) na franja capilar apresenta um risco elevado, pois este, por ser móvel por definição, pode migrar para locais mais distantes, como garagens de edifícios, poços de produção de água e rebaixamento de lençol freático etc. No caso de um DNAPL (dense non-aqueous phase liquid), este pode migrar verticalmente para baixo por ação da gravidade, aumentando a profundidade da contaminação e tornando mais elevados os custos de remediação.

A mobilidade da fase livre de produto caracteriza seu elevado risco e os cuidados que se deve tomar ao se tratar dela: cuidados especiais de perfuração, cuidados especiais de limpeza de equipamento e segurança do pessoal envolvido no trabalho, cuidados na interpretação da quantidade de produto presente no aquífero etc. Além disso, há os cuidados relativos à compreensão do comportamento desta fase no subsolo, dos conceitos de condutividade hidráulica e outras pressuposições básicas utilizadas nas definições da teoria de hidráulica de água subterrânea.

Caso o produto separado da água subterrânea se encontra em fase dissolvida, a interpretação muda. Este composto pode contaminar porções mais profundas do aquífero durante a perfuração, mas em fase dissolvida (concentrações menores, portanto).

Esta fase residual, embora seja grande responsável pela presença de contaminantes em fase dissolvida, pois funciona como uma fonte contínua para dissolução, não é móvel. A definição de sua presença no aquífero fica bastante dificultada, dependendo dos resultados das análises químicas de água subterrânea (da fase dissolvida) e da acurada interpretação destas.

Toda recuperação de fase livre deixa uma fase residual a ser tratada posteriormente. Como a fase residual é imóvel, seu tratamento é bastante dificultado e oneroso. Grande parte do desenvolvimento de pesquisas na área de remediação de aquífero contaminados por compostos orgânicos atualmente está voltada para a fase residual, a mais complexa de todas as fases (e conseqüentemente a mais interessante!). Caso a fase residual deixada para trás numa remediação de fase livre efetivamente represente um risco ambiental, esta deverá ser tratada.

Caso contrário (sim, há casos onde a presença de fase residual não representa risco), ela poderá ser deixada no local, por ser imóvel, e mantendo-se a pluma de fase dissolvida monitorada.

Finalmente, pode a fase residual ser remobilizada para se tornar novamente fase livre e readquirir mobilidade? Sim, e este fato é utilizado em algumas técnicas de remediação: aplicação de surfactantes, co-solventes, gases inertes etc. Ainda: no caso da variação do nível d 'água, onde a fase livre aparece e desaparece. Mas este assunto é extenso e será tratado na nossa próxima coluna.

Variação de nível d'água e a fase livre que sumiu

(ABAS Informa, Abril de 1999)

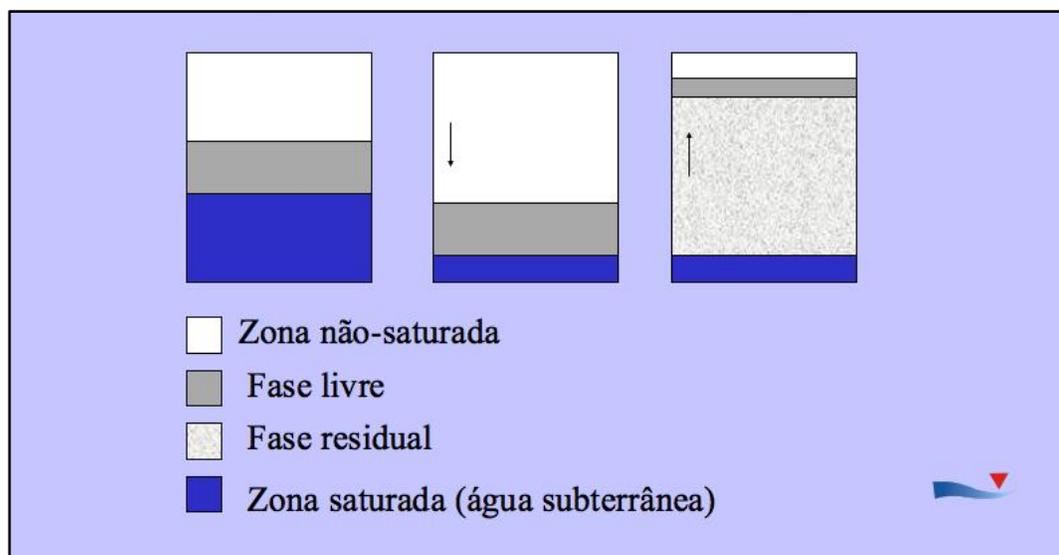
Na nossa última coluna fizemos uma distinção importante do ponto de vista de remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos: fase livre e fase residual.

Apenas lembrando, ambas as fases de produto puro funcionam como fonte de contaminação em fase dissolvida para as águas subterrâneas, sendo que diferem na sua mobilidade.

A fase livre de produto é assim denominada por fluir para o interior do poço quando encontrada, sendo portanto, móvel. A fase residual consiste de gotas ou conjunto de gotas desconectadas, que não formam uma fase contínua e, por esta razão, não fluem, permanecendo imóveis por tensão interfacial. Esta fase residual pode eventualmente ser remobilizada, retornando à fase livre e vice-versa. Neste fenômeno reside o desaparecimento da fase livre de produto que os profissionais da hidrogeologia de contaminação eventualmente já devem ter presenciado no campo.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática do efeito da flutuação do nível d' água subterrânea na espessura da lâmina de fase livre de um LNAPL, (light non- aqueous phase liquid, fase líquida não aquosa menos densa que a água) presente sobre o nível d' água, que

poderia ser um vazamento de gasolina, diesel etc. Na verdade, o produto não fica propriamente sobre o nível d' água, mas sobre a franja capilar. Mas este tema deverá ser tratado com mais detalhe em uma coluna futura.



Situação de contaminação original

Na Figura observa-se uma porção do aquífero contaminado com fase residual (cinza escuro), representando a região por onde o produto migrou verticalmente até atingir o nível d'água. Nesta representação assumiu-se que o vazamento já tenha cessado e que o aquífero acima do nível d' água apresente somente produto puro em gotas ou conjunto de gotas não conectadas (fase residual).

Observa-se ainda imediatamente acima do nível d' água uma lâmina de produto em fase livre (negro).

A partir desta situação original, supõe-se que variações sazonais do nível d' água façam com que a quantidade de produto presente em fase livre migre para cima ou para baixo.

Na Figura 1 B, está representada uma variação para baixo do nível d' água, de forma que parte da quantidade de produto presente em fase livre seja desconectada em seu movimento descendente, formando uma fase residual de maior espessura e, conseqüentemente, uma lâmina de produto em fase livre de menor espessura. No meio poroso acima desta nova fase livre formada, os poros estão preenchidos por fase residual de produto, água e ar.

Três fluidos distintos estão presentes nesta região, provocando um comportamento complexo da fase residual que precisa ser compreendido. Uma gota de gasolina ao ser colocada sobre uma superfície livre de água (numa bacia, por exemplo), tenderá a se espalhar indefinidamente até que uma camada de espessura ínfima e constante se forme (esta espessura deve corresponder à espessura de uma única molécula). Isto se deve à presença de uma interface separando três fluidos: água, ar e gasolina.

O mesmo acontece no aquífero: a gasolina tende a fluir sobre a superfície da água que cobre os grãos do meio poroso (assumido como sendo hidrofílico), acumulando-se sobre o nível d' água.

Este processo é lento e depende da presença da interface entre os três fluidos. Produto em fase residual não atingido por ar não flui, permanecendo em fase residual.

O perfil de distribuição deste fenômeno deve seguir a curva característica dos solos (saturação de água versus profundidade ou saturação versus pressão capilar).

Desaparecimento da fase livre

Na Figura 1 C, o nível d' água variou para cima, acima do nível original. Esta variação provoca a eliminação de um dos fluidos presentes naquela porção do aquífero: o ar. O produto em fase livre vai sendo levado para cima pelo movimento ascendente do nível d' água e o ar presente vai sendo gradativamente eliminado (assumimos aqui que todo o ar é eliminado da zona saturada, ou que a quantidade de ar residual é desprezível).

A porção inferior da lâmina de fase livre, no contato entre o produto e a água, vai sendo deslocada e parte do produto vai sendo deixado para trás por fenômenos ligados a diferença de tensão interfacial e pela estrutura dos poros, formando uma fase residual no interior da zona saturada do aquífero. No caso da Figura 1 C, todo o produto presente em fase livre passou para fase residual, causando o desaparecimento completo da fase livre.

Na situação representada pela Figura 1C, a instalação de um poço de monitoramento não indicaria a presença de fase livre de produto, embora grande quantidade de produto possa estar presente no aquífero.

Novas variações do nível d'água podem fazer com que este fenômeno se repita outras vezes, remobilizando e imobilizando o produto puro (passagem de fase residual para fase livre e vice-versa).

Há várias formas de se tentar a remediação de fase residual, de longe a mais complexa e interessante de se tratar.

Mas um aspecto interessante deste fenômeno é sua aplicação como remediação em si: por exemplo, no caso de uma situação de risco provocada pela presença de fase livre no aquífero que se dirige para o interior de um edifício ou para uma utilidade subterrânea, onde a água subterrânea não é utilizada para consumo e onde a presença de fase dissolvida não representa risco, a passagem de toda a fase livre para fase residual abaixo do nível d'água representa a própria remediação.

Uma vez que toda a fase residual encontre-se sob o nível mais baixo da variação sazonal do nível d' água, esta permanecerá imóvel, sendo lentamente dissolvida e levada pela água subterrânea.

Os princípios utilizados em alguns métodos de remediação de fase residual de compostos orgânicos imiscíveis deverão ser tratados na próxima coluna.

Remediação de fase residual de compostos orgânicos

(ABAS informa, Maio de 1999)

Esta coluna conclui uma apresentação simplificada sobre o complexo tema 'fase residual', iniciado nas duas colunas anteriores. Na primeira parte da série de três pequenos artigos tentou-se esclarecer as diferenças entre o que se entende por fase livre de produto representada pelo produto puro imiscível em subsuperfície que apresenta mobilidade e pode ser retirado por bombeamento, e por fase residual, representada pelo produto imiscível retirado no solo por forças capilares e que não apresenta mobilidade. Na segunda parte, procurou-se mostrar um pouco do comportamento da fase residual nas proximidades da franja capilar observando-se o efeito da variação sazonal do nível d'água, onde a inserção de um terceiro fluido do (ar), distinto da água e do produto orgânico, pode fazer fluir a fase residual. Nesta última coluna da série, procuraremos mostrar algumas formas de remoção de fase residual, ou melhor, alguns princípios que regem a sua remediação.

O primeiro princípio é o da volatilidade. Compostos com alta pressão de vapor permitem uma elevada taxa de transferência da fase residual para a fase vapor.

Desta forma, fase residual de compostos orgânicos com esta característica e que esteja localizada na zona não-saturada pode ser removida através de extração de vapor. Os resultados deste método são geralmente muito bons e pode-se remover totalmente os

compostos. O maior entrave para o sucesso deste tipo de remediação advém da Lei de Raoult, que determina que a pressão de vapor específica de um componente depende da sua fração molar na mistura que compõe a fase residual. Desta forma, compostos mais voláteis terão a sua fração molar reduzida rapidamente e sua remoção passa então a ser muito dificultada. Caso a mistura inclua compostos pouco voláteis, estes serão fatores limitantes na remediação por este método.

Um método que tem recebido atenção é o “air sparging”, que consiste na introdução de ar por poços de injeção abaixo do nível d’água, baseando-se ainda no princípio da volatilidade. Neste caso, diferentemente do que acontece na zona não-saturada, há a presença de três fluidos distintos, água, fase residual e ar. O ar introduzido funciona como um outro fluido imiscível, muito menos denso que a água. Sua tendência é a formação de um caminho preferencial a partir do ponto de injeção - é conveniente esclarecer-se que não se trata de borbulhar ar no subsolo! .

A ideia de bolhas corresponde exatamente ao conceito de fase residual: uma vez que o fluido está desconectado, e perde sua mobilidade. Em resumo, o ar injetado se move por um caminho preferencial de maior permeabilidade. Como a presença de fase residual bloqueia poros e, conseqüentemente, diminui localmente a permeabilidade, o ar tende a evitar essas zonas de fase residual. Sem uma grande área de contato entre a fase residual e o ar, a volatilização fica prejudicada. Enfim, trata-se de um método novo e que tem suscitado pesquisas a respeito.

Outro princípio é o da solubilidade, onde a fase residual é contratada por água subterrânea que é extraída por bombeamento, por exemplo.

Como os compostos orgânicos em fase residual tipicamente apresentam solubilidade muito baixa, este método tende a ser pouco eficiente. Atualmente, bombeamento e tratamento da água em superfície (pump and treat) para remoção de fase residual é utilizado como barreira hidráulica para a contenção da evolução da pluma de fase dissolvida, por exemplo, mas nunca como um método único de tratamento.

Outro princípio baseia-se na tensão interfacial. Como as forças capilares estão ligadas a tensão interfacial entre a fase residual e a água subterrânea, processos que alterem a tensão interfacial podem ter sucesso na remoção. Os principais processos que se baseiam nesse princípio são utilização de surfactantes e utilização de cosolventes. Surfactantes, numa descrição simples, são moléculas orgânicas grande, com uma extremidade hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar), como os sabões. Estas moléculas podem circundar uma ou mais moléculas do composto em fase residual formando micelas, e permitir que este seja transportado pela água subterrânea.

A formação das micelas altera o ângulo de contato entre os fluidos, refletindo na tensão interfacial entre ambos.

A utilização de cosolventes opera de forma distinta. Cosolventes, como etanol, por exemplo, têm a capacidade de se dissolver na água (polar) ou no composto orgânico (apolar) ou ainda de ser dissolvido por estes. Dessa forma, ainda utilizando-se o etanol como exemplo, a fase residual com etanol dissolvida em contato com água subterrânea também com etanol dissolvido em contato com água subterrânea também com etanol dissolvido apresentará uma tensão interfacial menor do que aquela existente entre os compostos puros, facilitando a remoção.

Os conceitos de cosolubilidade foram apresentados brevemente na coluna de Fevereiro de 1999, neste mesmo jornal. Finalmente, esta sequência não pretendeu ser nem completa e nem definitiva. Seu objetivo foi o de apresentar os principais conceitos e ideias e, se possível, provocar discussão e interesse pelo assunto.

O Problema da mistura de contaminantes

(ABAS informa, Junho de 1999)

O estudo de contaminação de águas subterrâneas apresenta muitas sutilezas e aspectos complicados. Entretanto, há conceitos básicos que interferem na interpretação do comportamento dos contaminantes em subsuperfície e que são muito simples. Um destes conceitos é a Lei de Raoult:

$$S_{ei} = X_i S_i$$

Onde, S_{ei} é a solubilidade efetiva do composto i , X_i é a sua fração molar na mistura e S_i é a solubilidade do composto puro.

A primeira consequência desta lei é que para uma fonte contendo mais de um composto (uma mistura de contaminantes), os valores máximos das concentrações de um composto encontrado dissolvido em água subterrânea só poderão chegar à solubilidade efetiva do composto.

Por exemplo, num derrame de uma mistura de 50% benzeno e 50% tolueno (porcentagem referente às suas frações molares), sendo a solubilidade do benzeno 1780 mg/L e a do tolueno 515 mg/L, suas solubilidades efetivas serão, respectivamente, 890 mg/L e 257,5 mg/L. Ou seja, mesmo numa amostra de água subterrânea coletada num local onde haja a

presença de fase livre de produto em equilíbrio com a água, as concentrações só poderão chegar à metade de sua solubilidade.

Este fato é o mais importante em misturas complexas de compostos, como a gasolina, que apresenta mais de 200 compostos em sua composição. Numa gasolina com $X_b = 0,05$ (valor típico para a fração molar do benzeno), a solubilidade efetiva do benzeno seria de apenas 89 mg/L.

Nos exemplos acima, utilizou-se compostos cujas solubilidades originais são elevadas para as solubilidades típicas de compostos orgânicos. Compostos com solubilidades baixas apresentarão valores ainda muito menores de solubilidade efetiva, dependendo de sua fração molar na mistura.

Mas esta é apenas a consequência mais visível. O fato mais interessante e importante diz respeito ao comportamento da mistura durante sua dissolução.

Nesse processo, a fase livre de produto é contatada por água e o composto mais solúvel da mistura tende a ser retirado mais rapidamente, conseqüentemente diminuindo sua fração molar.

Este processo afeta a solubilidade efetiva do composto, que diminuirá proporcionalmente. Utilizando-se o mesmo exemplo acima, de uma mistura inicial de benzeno e tolueno contendo frações molares iguais e admitindo-se uma situação ideal onde toda a fase livre é contatada igualmente pela água subterrânea que é retirada durante a remediação e que ocorre equilíbrio de dissolução durante o processo todo, o benzeno, por ser mais solúvel, tenderá a ser removido mais rapidamente.

Na sequência do processo, sua fração molar é reduzida e sua solubilidade efetiva também. Por outro lado, a fração molar do tolueno aumenta, aumentando sua solubilidade efetiva. O que se observa durante a remediação por bombeamento é uma redução da concentração de benzeno e um aumento da concentração de tolueno, entretanto, a retirada do benzeno da água passa a ser limitado pela sua fração molar.

A **Figura 1** mostra um gráfico esquemático dessa situação.

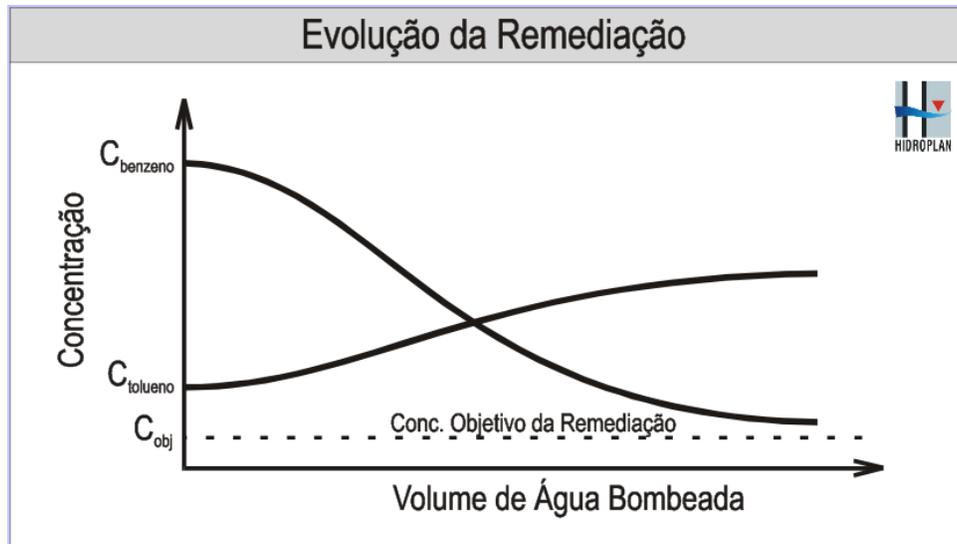


Figura 1 – Concentração versus volume de água subterrânea bombeada durante a remediação. A consequência mais importante é que será necessária uma retirada de água grande para que se reduza a massa de benzeno, cuja remoção está condicionada a sua fração molar.

E o processo passa a ser controlado pela remoção de massa do composto menos solúvel. Caso a solubilidade do outro composto seja muito baixa, o processo pode tornar-se muito lento. Mesmo que se consiga chegar a valores de concentrações baixos do composto mais solúvel através da retirada de grande parte de sua massa, na maioria dos casos, estes valores encontram-se ordens de grandeza acima do valor de potabilidade para o referido contaminante ou ainda do valor estipulado como objetivo para a remediação, o que torna o processo de remediação por bombeamento inviável.

Fluxo não-horizontal e poço de monitoramento

(ABAS Informa, Julho de 1999)

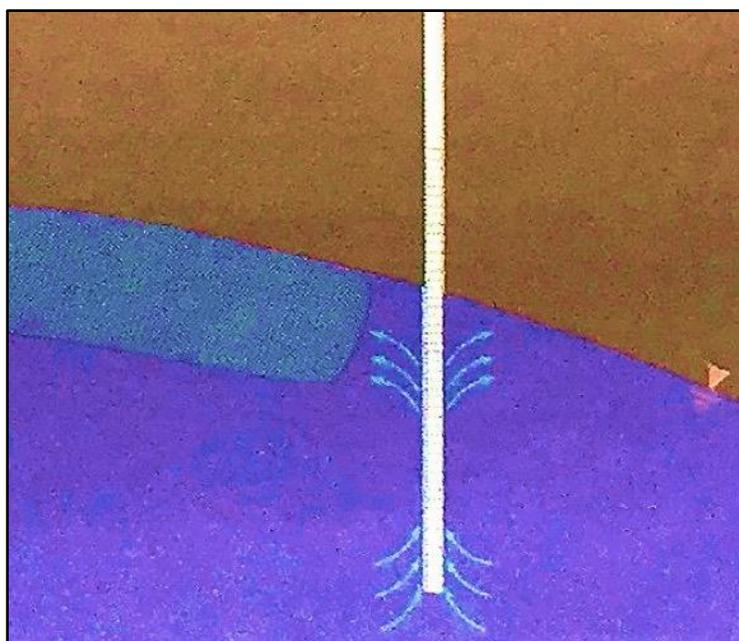
Vários detalhes de hidrogeologia básica são importantes na interpretação e coleta de informações no campo. Muitas das informações coletadas em campo, se não forem entendidas e planejadas em função da hidrogeologia local, podem fornecer dados pouco representativos.

Em muitos casos de avaliações ambientais, opta-se pela instalação de poços de monitoramento (com filtro cobrindo toda a zona saturada do aquífero e parte da zona não-saturada) e não por piezômetros (filtro de pequeno comprimento). Esta preferência pelo poço de monitoramento é típica para situações onde se pretende determinar a presença de fase livre de produto imiscível menos denso do que a água (LNAPL) e ocorre mais por segurança do que por motivos técnicos: variações sazonais podem levar o produto em fase livre para uma região fora do filtro, inutilizando o poço para o fim a que se propôs.

Poços de monitoramento, pela extensão de seu filtro, indicam a potenciometria como um resultado integrado da potenciometria de todos os pontos ao longo da extensão do filtro. Já os piezômetros indicam a potenciometria de um ponto, assumindo-se que a dimensão do filtro seja desprezível em função da dimensão vertical do poço. Em regiões do aquífero onde o fluxo é horizontal, esta diferença não importa, uma vez que a potenciometria é

constante ao longo de uma vertical e sua média será o próprio valor da potenciometria em todos os pontos da vertical.

Várias situações, entretanto, apresentam uma região de fluxo não horizontal. Estas são situações típicas de zonas de recarga ou descarga, como proximidade de rios e outros corpos de água superficial, proximidade de poços de bombeamento ou locais de elevado gradiente hidráulico. Nestas regiões, os valores da potenciometria variam ao longo de uma mesma vertical. Numa zona de recarga, fluxo descendente, os pontos topograficamente mais elevados correspondem a potenciometrias mais altas. Numa zona de descarga, o inverso é verdadeiro, os pontos topograficamente mais elevados correspondem a potenciometrias mais baixas.



Considerando-se um poço de monitoramento em uma região de descarga, por exemplo, interceptando uma pluma de contaminação de um composto ou mistura de compostos menos densos que a água, que tende a permanecer nas porções mais superficiais da zona saturada durante seu progresso (**Figura 1**).

Nesta situação apresentada, adaptada de Mellvride e Rector (1988), a porção inferior do poço de monitoramento está localizada em pontos de maior potenciometria.

Naturalmente, a água flui de pontos de maior potenciometria para pontos de menor potenciometria.

Como o poço representa uma região de elevadíssima condutividade hidráulica, a água flui preferencialmente pelo seu interior. Desta forma, a água de uma região não contaminada invade pela porção inferior e sai pela porção superior. A coleta de uma amostra de água deste poço tenderá a apresentar valores de concentração menores do que o encontrado na pluma. Mesmo realizando-se a purga do poço (retirada da água do poço - geralmente 3 volumes de poço), esta concentração ainda apresentará valores distintos.

O exemplo mencionado ressalta a importância do conhecimento da hidrogeologia básica no projeto de ferramentas básicas de avaliação.

Mellvride, W.A e Rector, B.M (1988) Comparison of short and long screen monitoring wells in alluvial sediments. Proceedings of the 2nd National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration. Las Vegas, Nevada, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods, NWWA, Vol. 1, pp. 375-390.

Onde achar? Onde achar? Onde achar?

(ABAS Informa, Agosto de1999)

Com este artigo, nossa coluna inicia seu segundo ano. Como este texto está sendo escrito antes de 11 de agosto, ainda não deu para saber se haverá ou não um segundo ano para esta coluna. Ao menos, um efeito positivo já se vislumbra com o possível fim do mundo.

A receptividade dos artigos apresentados ao longo do ano que se foi é algo de difícil avaliação. Os sócios da ABAS e leitores da coluna em geral são pessoas muito educadas e sempre que me encontram elogiam o trabalho. Noblesse oblige. Desta forma, será proposta uma tarefa de utilidade da nossa comunidade e que, pela eventual resposta, permita algum contato com os leitores da coluna.

Como os assuntos aqui abordados são eminentemente técnicos, neste início do segundo ano será oferecido uma compilação de fontes de referências bibliográficas para consulta dos leitores, para que vocês possam facilmente verificar a falta de originalidade dos artigos aqui apresentados. Essa lista mostra títulos acessíveis na biblioteca de Waterloo, uma universidade reconhecida pelos seus trabalhos em hidrogeologia. Entretanto, vários destes títulos podem não estar disponíveis no Brasil. A lista abaixo apresenta vários periódicos internacionais onde são apresentados artigos relacionados à hidrogeologia em geral.

Periódicos

- American Association of Petroleum
- American Journal of Science
- Geologist Bulletin
- American Journal of science
- Analitica Chimica Acta
- Applied and Environmental Microbiology
- Applied Environmental Geochemistry
- Applied Geochemistry
- Applied Mathematical Modelling
- Applied Surface Science Biogeochemistry
- Chemical Geology
- Environmental Geology
- Environmental Hydrology Report
- Environmental Impact Assessment
- Environmental Science and Technology
- Geochimica Cosmochirnica Acta
- Geological Society of America Bulliten
- Geophysics
- Chemosphere
- Groundwater
- Groundwater Monitoring Review
- Industrial and Engineering Chemistry
- Journal of Applied Chemistry
- Journal of Chemical and Engineering Data
- Journal of Colloid and Interface Science
- Journal of Colloid Science
- Journal of Contaminant Hydrology
- Journal of Geology
- Journal of Geochemical Exploration
- Journal of Geophysical Research
- Journal of Geophysics
- Journal of Hydrology
- Journal of Soil Science

- Journal of Soil & Water Conservation
- Journal of Petroleum Science & Engineering Nature *Science*
- Science International: Newsletter Int. Council of Scientific Unions
- Scientific American
- Society of Petroleum Engineers Journal Soil Science
- Soil Science Society of America Proceedings
- Water Resources Research
- Water, Air and Soil Pollution
- Water Environmental Research
- Water Science and Technology
- World Water and Environmental Engineering

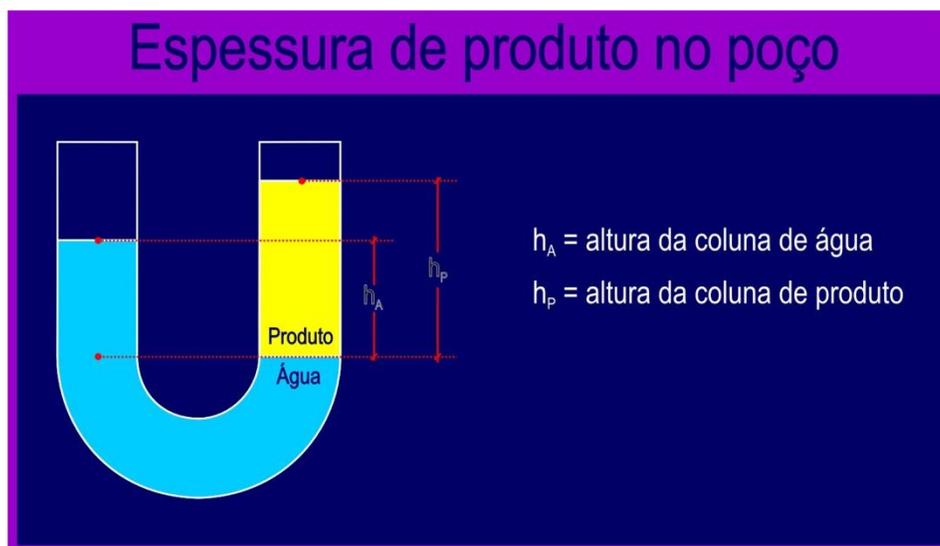
Esta lista não se pretende completa ou menos ainda perfeita, mas é um bom guia inicial para aqueles que procuram informações para suas pesquisas ou consultorias ou ainda mero lazer (será?). Um trabalho que a Internet pode tornar mais simples a todos, devido à união de esforços o que ora se propõem nesta coluna, é para que os leitores identifiquem as bibliotecas onde constem no Brasil os itens desta lista (constando, nome da instituição, local e se possível, sob qual número está catalogado o periódico).

As informações devem ser enviadas para everton@hidroplan.com.br. Podem ser enviadas também sugestões de títulos de periódicos que não constem da lista e que podem ser de utilidade da comunidade. O resultado será compilado e apresentado neste mesmo jornal. Caso as profecias escatológicas não se concretizem.

A gasolina e o nível d'água subterrânea (1/2)

(Abas Informa, Setembro de 1999)

É muito comum utilizar-se dos poços de monitoramento para se medir a espessura da lâmina de gasolina (ou qualquer outro líquido imiscível, menos denso do que a água) em seu interior. Entretanto, essa medida não reflete diretamente a espessura do produto medido no aquífero.



Um dos motivos pelos quais isso acontece é a própria diferença de densidade entre os fluidos, como conhecido nas balanças hidráulicas estudadas no colégio, o famoso exercício do "tubo em U". Nesta situação, o líquido imiscível menos denso flutua sobre o mais denso, formando uma coluna cuja elevação (espessura) deve compensar a coluna do líquido mais denso do outro lado do tubo, como ilustrado na figura. No equilíbrio hidrostático entre o produto e a água num tubo de diâmetro largo, onde um contato bem definido é assumido, a pressão causada pela coluna de produto num ponto situado no contato água-produto (h_p) é igual a pressão causada pela coluna de água num ponto situado a mesma elevação dentro da água (h_A). O balanço de pressões hidrostáticas será:

$$\rho_A g h_A = \rho_P g h_P \quad (\text{Equação 1})$$

$$\rho_A h_A = \rho_P h_P \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

ρ_A = densidade da água

ρ_P = densidade do produto

g = aceleração da gravidade

h_A = elevação da coluna de água

h_P = elevação da coluna de produto

Assumindo-se a densidade da água como sendo 0,996g/mL, o produto flutuando em fase separada como sendo gasolina, com densidade 0,7469g/mL, teremos.

$$h_P = 1,33 h_A \quad (\text{Equação 3})$$

A partir da Equação 3, pode-se concluir que a espessura de gasolina será 33% maior do que a respectiva coluna d'água.

A questão seguinte é saber onde estaria o nível d' água subterrânea, uma vez que este não será nem o topo da coluna de gasolina e nem sua base, no contato água-gasolina. Utilizando-se a Equação 2, pode-se concluir que a elevação da água será:

$$h_p = 0,75 h_p \quad (\text{Equação 4})$$

Desta forma, pode-se calcular a posição do nível d' água subterrânea a partir da Equação 4, medindo-se a elevação do contato água-gasolina e a espessura da lâmina de produto no interior do poço. Todo esse raciocínio, entretanto, esclarece parte da situação inicialmente proposta, mas não explica a razão pela qual a espessura de produto é uma no interior do poço de monitoramento e outra no aquífero imediatamente adjacente a este poço. Se você leu com atenção este texto, pode ter notado que ao iniciar a exposição dos cálculos da lâmina de produto, foi mencionado um tubo de diâmetro largo. Houve um motivo claro para que o diâmetro fosse citado: garantir que nos cálculos não fossem considerados fenômenos capilares, ausentes no poço de monitoramento, mas presentes no aquífero (ou pelo menos na grande maioria dos aquíferos, desde que considerados pequenos os diâmetros de poros). A capilaridade é a principal responsável pela diferença nas espessuras de produto. A razão disto é que o produto flutua sobre a franja capilar, e não sobre o nível d'água subterrânea. Mas este assunto será tratado com detalhe na nossa próxima coluna.

A variação do nível d'água e a espessura de gasolina no poço (2/2)

(Abas Informa, Outubro de 1999)

No artigo anterior, apresentou-se o fenômeno observado em poços de monitoramento que interceptam fase livre de gasolina e de LNAPLs em geral (do inglês Light Non-Aqueous Phase Liquids, líquidos imiscíveis e menos densos que a água), onde a espessura observada no interior do poço é invariavelmente superior que aquela observada no aquífero. Foi apresentado um dos motivos deste fato: sua densidade. Os clássicos problemas do 'tubo em U' tão conhecido dos cursos de mecânica de fluidos.

Nesta continuação, será mostrada a principal causa que leva a essa diferença: a presença da capilaridade. Sabemos, por definição, que o chamado nível d'água, ou nível potenciômetro, corresponde à altura em que a água estaria no aquífero caso estivesse submetida exclusivamente a pressão atmosférica. Ao se perfurar um poço de monitoramento, o nível onde água se encontra no interior do poço coincide com o nível potenciômetro. Entretanto, no aquífero isto não ocorre necessariamente, pois, devido ao diâmetro reduzido dos poros (exceção feita a alguns poucos meios porosos), há a formação da chamada franja capilar. Devido ao fenômeno da capilaridade, onde líquidos (a água, no caso dos aquíferos) com determinadas características em relação ao material do capilar (os minerais, no caso dos aquíferos), apresentam um ângulo de contato que faz com que o

liquido ascenda no capilar. A altura desta ascensão é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar.

Desta forma, quanto menor o diâmetro dos poros, maior será a altura da franja capilar. Pode-se concluir, portanto, que as argilas são capazes de formar franjas capilares muito maiores do que areias. O mesmo vale para areias finas em relação a areias médias, e estas em relação às areias grossas.

Desta forma, quando um LNAPL, gasolina, no nosso exemplo, penetra no solo por ocasião de um vazamento ou qualquer outro acidente ambiental, ela tende a migrar verticalmente para baixo, até atingir o nível d'agua. Entretanto, como foi apresentado acima, o nível d'água ou potenciômetro não existe de fato, é uma definição. O que existe de fato é a superfície da franja capilar, uma superfície altamente irregular, formada por altos e baixos contíguos correspondentes a diferentes diâmetros de poros também contíguos. Desta forma, como a gasolina é imiscível em água (ou com solubilidade baixíssima), a superfície formada pela franja capilar corresponde a uma camada impermeável, ou limite inferior para o movimento vertical descendente da gasolina.

Ao atingir a franja capilar, a gasolina espalha-se lateralmente, formando a chamada fase livre de produto.

Dependendo da quantidade de produto sobre a franja capilar, deve haver uma espessura correspondente, e um abalamento consequente da pressão exercida pela coluna de gasolina sobre a água da franja capilar.

Ao se perfurar o poço, abre-se 'poro gigante', de diâmetro muito grande, e, portanto, rompe-se naquele local a franja capilar.

O nível d'agua no interior do poço será invariavelmente mais baixo do que a elevação da franja capilar imediatamente ao lado do poço. Desta forma, o produto tende a migrar para esse ponto de menor potencial (o interior do poço), até que se estabeleça um equilíbrio ou que a quantidade de produto na franja se esgote.

A quantidade de produto (gasolina, no nosso caso) que flui para o interior do poço forma uma lâmina de espessura maior do que aquela no seu exterior, no aquífero.

Naturalmente, meios porosos com poros de menores diâmetros apresentam lâminas de produto no interior do poço com espessuras relativas muito superiores do que aquelas encontradas no aquífero, chegando a valores tão elevados quanto dez vezes a espessura no aquífero. Aquíferos com poros maiores, como areias grossas, podem ter a espessura no interior do poço duas a três vezes maiores do que no aquífero. Valores médios de 5 vezes são muitas vezes adotadas como uma regra geral no campo.

A presença de co-solventes, como o etanol, reduz a tensão interfacial entre água e a gasolina e a água e o ar, fazendo com que a franja capilar diminua, alterando a relação entre as espessuras. Mas essa é uma área nova, com pesquisas ainda em andamento, cujos resultados serão apresentados oportunamente nesta coluna.

Afinal, a fase residual se move ou não?

(Abas Informa, Novembro de 1999)

Fase livre e residual são duas formas nas quais o produto orgânico pode apresentar em um meio poroso. Ambas são constituídas por produto imiscível com a água subterrânea, sendo que a primeira é móvel e a última é imóvel. Entretanto, há considerações sobre essa mobilidade que as distingue, definida para as condições naturais do aquífero onde se formaram. Em outras palavras, variações do gradiente (bombeamento, por exemplo) em condições não-naturais podem eventualmente induzir fluxo na fase residual, definida como imóvel. As condições sob as quais a fase residual pode ser remobilizada foram tratadas por Chatzis e Morrow (1984), utilizando-se o conceito de número capilar.

Número capilar é uma relação adimensional entre as forças viscosas e forças capilares. Wilson e Conrad (1990) adaptaram os conceitos de engenharia de reservatório desenvolvidos por Chatzis e Morrow (1984) para a área de hidrogeologia:

$$N_c = \frac{k_w J_w \mu_w}{\sigma} \quad \text{(Equação 1)}$$

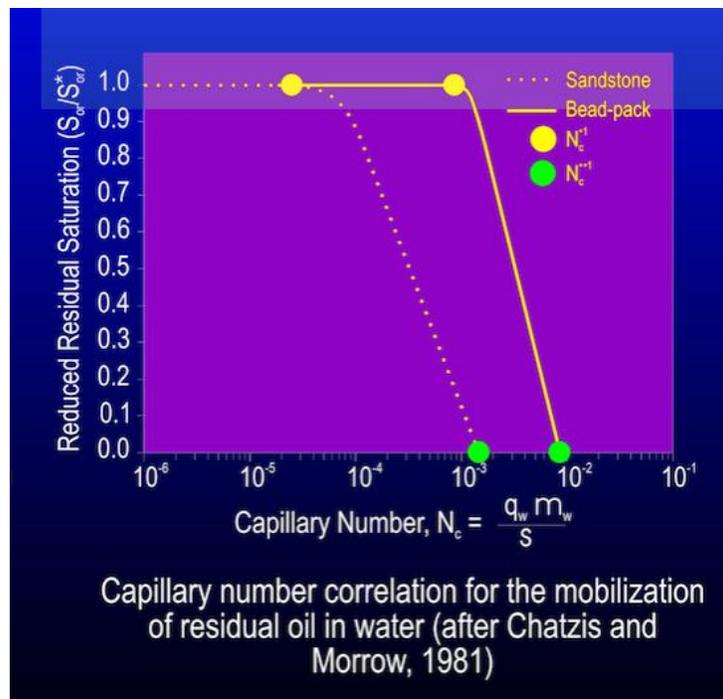
Onde,

N_C = número capilar

K_w = condutividade hidráulica (saturada)

J_w = gradiente hidráulico na fase aquosa

σ = tensão interfacial



A figura 1 (adaptada de Chatzis e Morrow, 1984), apresenta uma relação típica de S_{or}/S_{or}^* versus número capilar, onde S_{or} é a saturação residual do composto orgânico líquido originalmente no meio poroso, e S_{or}^* é a saturação residual após seu deslocamento (remobilização) por água ou por outro produto químico. Chatzis e Morrow (1984) mostraram que a fase residual começa a se remobilizar para números capilares $N_C = 2 \times 10^{-5}$ para arenitos (número capilar crítico) e que para $N_C = 3 \times 10^{-3}$ a remobilização completa é atingida. Esta correlação é válida para uma grande variedade de arenitos e compostos

orgânicos. Segundo comunicação pessoal do Prof. Chatzis, para areias inconsolidadas esta relação aumenta em torno de duas ordens de grandeza.

Por exemplo, tomando-se a gasolina como composto orgânico em fase residual, Oliveira (1997) mostrou que, utilizando-se os valores típicos do aquífero de Borden, em Ontario, Canadá, o número capilar precisa ser elevado em 5 ordens de grandeza para se atingir o número capilar crítico, onde se inicia a remobilização.

Utilizando-se a equação do número capilar, pode-se observar que este é diretamente proporcional à condutividade hidráulica, ao gradiente hidráulico e a viscosidade; e inversamente proporcional à tensão interfacial entre o composto orgânico e a água. Considerando-se que a condutividade hidráulica não varia (assumindo-se que as variações nas propriedades da água são desprezíveis e que o meio poroso não varia sua estrutura), as propriedades que podem alterar o número capilar se reduzem às outras três: viscosidade, gradiente e tensão interfacial. Como assumiu-se que a condutividade hidráulica permanece constante, logo, a viscosidade da água também deve permanecer constante (lembrando que condutividade hidráulica é função da permeabilidade, viscosidade, densidade e gravidade). Restam então o gradiente hidráulico e a tensão interfacial.

Numa situação de campo típica, limitações físicas se impõem para o aumento do gradiente hidráulico, que só pode ser elevado uma ou duas ordens de grandeza (em média). Para limitarmos as justificativas, basta considerar que só se pode bombear até certa vazão, acima disso a água não vem. Desta forma, pode-se concluir que mesmo com gradiente forçado, é muito difícil atingir-se o valor do número capilar crítico e iniciar-se a remobilização da fase residual. Para as situações naturais, portanto, a fase residual é imóvel. E mesmo para uma situação de região submetida a intenso bombeamento, a remobilização também é, no mínimo, muito difícil. Desta forma, pode-se considerar que a fase residual é imóvel quando não se alteram as propriedades químicas dos fluidos presentes no aquífero.

Resta, finalmente, a alteração da tensão interfacial. Esta pode ser reduzida através da adição de surfactantes e co-solventes. Mas as implicações disto vão muito além do espaço desta coluna. Fica para uma próxima.

Química orgânica ambiental (1/2)

(Abas Informa, Dezembro de 1999)

Esta coluna tem focalizado bastante as técnicas relativas ao comportamento dos contaminantes orgânicos em solo e água subterrânea. Entretanto, numa revisão rápida dos temas aqui apresentados, pode-se perceber que nunca foi feita uma apresentação formal dos contaminantes. Na medida do possível, tentaremos preencher esta lacuna.

Existe uma quantidade muito grande de compostos orgânicos, quer sejam eles naturais ou produzidos pelo homem, e classificá-los ou reduzi-los a alguns grupos é sempre uma tarefa difícil. Entretanto, por sua origem e utilização, algumas classificações passaram a existir. Estas classificações geralmente estão ligadas a alguma propriedade físico-química (geralmente refletindo o procedimento analítico aplicado na determinação dos compostos) e, ou baseada na fonte ou uso dos produtos químicos. Temos como 'solventes', 'plásticos', 'pesticidas (inseticidas, herbicidas, fungicidas), pigmentos e corantes orgânicos ou óleos minerais são muito comuns em literatura. Utilizar esta categorização sem dúvida apresenta vantagens, entretanto, deve-se prestar atenção, pois cada um desses grupos engloba compostos com estruturas muito diferentes. Portanto, o comportamento destes compostos no meio ambiente pode variar enormemente (Schwarzenbach, Gschwen e Imboden, 1993).

Os compostos orgânicos são cadeias formadas principalmente por átomos (que podem ser hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, entre outros). As ligações químicas entre estes átomos são covalentes, onde há um compartilhamento de um par eletrônico entre os átomos envolvidos.

Devido à afinidade eletrônica destes átomos, que varia de um tipo de átomo para outro, o par eletrônico pode gravitar mais próximo do núcleo de um dos átomos do que de outro. A propriedade que define esta afinidade é a eletronegatividade. Por esta razão, o núcleo que atrai mais o par eletrônico passa a ter um caráter mais negativo, e o outro núcleo um caráter mais positivo. Este comportamento pode dar origem a moléculas polares a apolares, respectivamente, aquelas que possuem polos negativos e positivos ou não possuem polos. Moléculas com características polares apresentam maior solubilidade em água, um solvente polar. Ao passo que o contrário é verdadeiro para moléculas apolares.

Assim como a polaridade, outras propriedades são utilizadas, relacionadas, por exemplo, ao número de átomos de carbono na molécula do composto, que pode indicar seu estado físico (sólido, líquido ou gasoso) nas condições normais de temperatura e pressão. Ou como a estrutura da molécula, que também é determinante no seu comportamento e nas suas propriedades. Desta forma, um dos grupos que é muito familiar é o dos hidrocarbonetos de petróleo, utilizados para combustíveis (gasolina, óleo, diesel, gás, gasolina de aviação, óleo BPF, entre outros).

Estes compostos, pela grande quantidade com que são produzidos, estão amplamente distribuídos, podendo originar contaminações em vários locais, relacionados a todos os processos de produção, exploração, transporte, beneficiamento etc. O fato comum que os une num mesmo grupo é a sua origem/fonte. Suas propriedades podem diferir muito e assim corresponder a comportamentos distintos no meio ambiente subterrâneo.

Alguns deles são muito voláteis, outros não. Alguns deles são razoavelmente solúveis em água. Outros pouquíssimos solúveis. Alguns são muito hidrofóbicos e preferem se ligar a parte sólida do aquífero, com correspondente baixa mobilidade, outros preferem a água.

Como pode-se concluir, apesar de representar uma grande categoria, estes compostos não representam um grupo que se caracteriza por comportamento semelhante. Dentro do grupo dos hidrocarbonetos de petróleo pode-se mencionar os aromáticos (como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos etc.) e os poliaromáticos (como benzo (a) pireno, antraceno, benzoperileno, criseno, fenantreno etc.) como de grande importância.

Outro grupo de compostos muito importante é o dos halogenados (compostos orgânicos que apresentam um ou mais dos átomos F, Cl, Br e I na molécula). Estes compostos são muito utilizados na indústria pelas suas características: São inertes, não inflamáveis e podem ser utilizados como aerossóis, refrigerantes, propelentes ou desengraxantes para várias finalidades.

A produção mundial destes compostos é muito elevada e sua capacidade de contaminação também é muito elevada, pois apresentam limites de potabilidade muito baixos (da ordem de uma dezena de partes por bilhão). As características principais destes compostos são a densidade (maior do que a da água, o que permite que atinjam grandes profundidades no aquífero) e a persistência e mobilidade (que fazem com que eles sejam transportados a grande distância da fonte e que permaneçam no meio ambiente subterrâneo por longo período de tempo. Neste grupo encontram-se o tetracloroetano (PCE), tricloroetano (TCE), tricloroetano (TCA), dicloroetano (DCE), dicloroetano (DCA), cloreto de vinila (CV) etc. Por sua tendência a se acumularem nos seres vivos ao longo da cadeia alimentar, é de especial importância o grupo das bifenilas policloradas, conhecidos como PCBs (do inglês polychlorinated biphenyls), utilizados como dielétrico para capacitores (ascarel), líquido de resfriamento de transformadores, fluidos hidráulicos etc.

Devido à sua propriedade de bioacumulação e persistência, estes compostos são encontrados em diversos locais no meio ambiente, mar, sedimentos, seres vivos etc.

Outros grupos ainda são caracterizados e deverão ser apresentados na continuação deste artigo, no próximo número.

Química orgânica ambiental (2/2)

(Abas Informa, fevereiro de 2000)

Na coluna anterior abordamos a primeira parte de uma apresentação formal dos contaminantes orgânicos mais comuns encontrados em água subterrânea e de algumas classificações úteis, tentando justificar a razão destes. Foram apresentados os dois principais grupos: hidrocarbonetos de petróleo e solventes organoclorados. Os contaminantes orgânicos ambientais apresentam baixa solubilidade em água, muitas vezes baixíssimas. Para se ter uma noção de grandeza, o limite de potabilidade de alguns destes compostos é da ordem de 10 ppb (partes por bilhão). Num raciocínio rápido, tomando-se um litro de TCE (tricloroetileno), por exemplo, seriam gerados 100.000.000 L (cem milhões) de água contaminada no limite da potabilidade. Admitindo-se que este volume de água subterrânea esteja num aquífero de 10m de espessura com porosidade de 25%, a área da pluma de contaminação corresponderia a 40.000m². Portanto, pequenos volumes de contaminante ainda representam preocupação com a água subterrânea. Outra justificativa muito ouvida é a de que 10 ppb é uma concentração imperceptível ou muito restritiva. Imagine portanto a quantidade de moléculas que existe nesta concentração. Tomemos como exemplo 1 L de água contaminada à concentração de 10 ppb. Neste volume de água existem aproximadamente 55,6 moles de moléculas de água, ou $55,66 \times 10^{23}$ moléculas de

água (número do Avogadro, para quem não se recorda), ou 3×10^{25} moléculas. Fazendo-se a proporção em 1 L de água, tem-se a fantástica quantidade de 3×10^{17} moléculas de TCE!!

Este preâmbulo mostra que a preocupação deve existir mesmo com contaminantes cuja solubilidade é muito baixa e de difícil determinação no campo como os defensivos agrícolas ou agrotóxicos (herbicidas, pesticidas, etc.). Estes compostos estão desta forma agrupados por apresentarem como características comuns a baixa solubilidade e alta hidrofobicidade. Isto justifica-se pela necessidade destes compostos permanecerem no local onde foram aplicados, minimizando-se a lixiviação e, conseqüentemente a perda de produto para as águas subterrâneas a superficiais. Embora as concentrações destes produtos sejam muito baixas por conseqüências disto (e, portanto, de difícil determinação por análises químicas), sua ausência no resultado da análise significa ausência na amostra com os níveis de detecção disponíveis com a tecnologia atual, é impossível assegurar-se que exista a ausência completa de algum composto, uma vez que não se pode determinar a concentração nula. Além desta característica, estes compostos são muito persistentes no meio ambiente subterrâneo, não se degradam facilmente.

Alguns deles, como o DDT, por exemplo, já banido na maioria dos países, já foi encontrado no fundo oceânico e nos neves do Circulo Polar Ártico, o que também indica os poderosos mecanismos de transporte que agem em tais compostos. Outra categoria de compostos importante é a dos surfactantes, compostos que possuem como característica apresentarem uma extremidade polar e outra apolar, permitindo com que as moléculas de compostos apolares possam ser solubilizados em água, solvente polar. Alguns surfactantes importantes utilizados no passado não eram biodegradáveis, ocasionando grande quantidade da espuma em águas superficiais. Hoje estes compostos têm sido substituídos por material biodegradável. Estes compostos são produzidos em grande quantidade anualmente para diversas finalidades e podem ser encontrados em fontes várias, como indústrias, postos de serviço, aterros etc.

Finalmente, há os compostos que não se classificam facilmente e que precisam ser caracterizados particularmente, a partir de suas propriedades físico-químicas para que possam ter seu comportamento investigado quando em subsuperfície. Salientamos que

embora as classificações sejam úteis, são restritivas e generalizadas, devendo cada composto ser analisado por suas características peculiares quando da tomada de decisão em avaliações ambientais.

Transferência entre fases

(Abas Informa, Março de 2000)

Nas nossas colunas temos tratado principalmente de compostos orgânicos. Este enfoque foi escolhido devido à maior distância destes ao conhecimento hidrogeológico mais comum, que enfoca mais a hidroquímica inorgânica. Para muitos hidrogeólogos, o termo hidrogeoquímica inorgânica já parece um pleonasma, uma vez que tradicionalmente não existia a hidrogeoquímica orgânica, introduzida com o início dos estudos de contaminação de solo e água subterrânea.

Para quem ainda não foi apresentado às fases dos contaminantes orgânicos em subsuperfície, elas foram classificadas em livre, residual, vapor, dissolvida e adsorvida. As duas primeiras correspondem ao produto puro em subsuperfície, com a diferença de que na fase livre o produto apresenta mobilidade, podendo fluir e ser retirado por bombeamento, por exemplo, ao passo que a fase residual corresponde a gotas ou agrupamento de várias gotas isoladas no meio poroso, não móveis. A fase vapor é representada pelo produto volatilizado e presente na zona não-saturada do aquífero. A fase dissolvida corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea e por ela transportando. E finalmente, a fase adsorvida corresponde às moléculas de produto que se aderem às partículas sólidas do aquífero, preferencialmente matéria orgânica e argilas, nessa ordem.

Entretanto, os contaminantes transitam de uma fase para outra, e a sua permanência nessas fases é regida por propriedades físico-químicas que serão apresentadas nas nossas próximas colunas. O conhecimento destas propriedades permite que se economize recursos no momento de se realizar uma avaliação de extensão da contaminação ou um projeto de remediação.

O estudo em detalhe é vasto e não se pretende uma abordagem aprofundada neste espaço, o que entediaria profundamente os leitores. Maiores esclarecimentos podem ser colhidos em cursos específicos e literatura especializada. Num vazamento de um produto ou mistura de produtos orgânicos líquidos, ao penetrar no solo pela zona não-saturada, este tende a migrar verticalmente para baixo até atingir o nível d'água ou alguma camada de menor permeabilidade. Caso o produto tenha densidade maior do que a da água subterrânea, este continua sua migração até atingir a camada de menor permeabilidade que limite seu movimento. Este produto que migra, e portanto móvel, é a chamada fase livre.

Quando a fonte de vazamento cessa, a migração vai deixando gotas para trás, impregnando o solo, na chamada fase residual. Na zona não saturada, ambas as fases residual e livre permitem que produtos volatilizem e sejam transportados pelo gás presente no solo.

A transferência de produto puro para a fase vapor é regida pela pressão de vapor do produto.

Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil o composto e maior será sua concentração na fase vapor. Utilizando-se, portanto, de uma tabela de valores de pressão de vapor, é possível se determinar quais produtos são mais voláteis e as consequências daí advindas.

O produto em contato com a água subterrânea dissolve-se lentamente.

A quantidade de produto que se dissolve é determinada pela sua solubilidade, que rege a transferência de massa entre as fases livre ou residual e dissolvida.

A transferência entre as fases dissolvida e vapor é regida pela chamada Lei de Henry, e a transferência entre as fases dissolvida, vapor ou dissolvida e a fase adsorvida pode ser determinada pelo chamado coeficiente de distribuição.

Todas estas propriedades e suas interações nos permitem avaliar, por exemplo, quais são as análises químicas mais apropriadas para determinados compostos (p. ex., por que um composto é mais difícil de ser encontrado em água subterrânea e mais facilmente encontrável em solo? nos permite determinar ou definir métodos de remediação mais apropriados e muito, muito mais.

Nas nossas próximas colunas desenvolveremos estas propriedades, com alguns exemplos.

Onde está o nível d' água?

(Abas Informa, Abril de 2000)

Interrompendo momentaneamente a sequência de artigos sobre as propriedades físico-químicas que regem as transferências entre as fases dos contaminantes orgânicos em subsuperfície, tentaremos mostrar a diferença entre o nível d'água "real" e aquele medido por métodos geofísicos. Como os métodos geofísicos baseiam-se em contrastes encontrados em subsuperfície, um contraste significativo é aquele que existe entre a zona saturada e a zona não-saturada. E é exatamente aí que reside uma certa confusão.

Nos livros-texto de hidrogeologia, considera-se como zona saturada (aquela onde os poros do aquífero estão completamente preenchidos por água) como sendo abaixo do nível d'água.

E o nível água é definido como sendo a superfície formada pelos pontos onde a água subterrânea encontra-se à pressão atmosférica. Mais precisamente, a denominação correta é superfície potenciométrica, e vale para aquíferos livres e confirmados. Considerando-se os aquíferos livres, onde reside nossa questão, a zona não-saturada seria, portanto, aquela onde os poros não completamente preenchidos por água. Seria, mas não necessariamente o é. E é o que tentaremos esclarecer nesta série de artigos.

Nos livros texto, a franja capilar (região acima do nível d'água onde a água se encontra presente pela capilaridade do solo) está dentro da zona não saturada. Como uma porção da franja capilar apresenta os poros completamente preenchidos por água, e a espessura dela pode atingir alguns metros, o contraste físico é gerado pela região do meio poroso com água e a região sem água (ou mais precisamente, parcialmente saturada por água). Instrumentos geofísicos percebem este contraste, que é muitas vezes interpretado com o nível d'água real. O que está efetivamente sendo pelos métodos geofísicos é o topo da franja capilar, e não o nível d'água.

É importante salientar que entre a zona saturada e a zona não-saturada existe tão somente uma superfície potenciométrica. E esse fato justifica as aspas utilizadas no início do artigo para nível d'água real.

A confusão se deve ao fato do nível d'água ser medido em poços, e nestes a superfície que separa a água do ar encontra-se exatamente a pressão atmosférica. Este contraste abrupto que ocorre no interior do poço não se observa no aquífero adjacente ao poço, como explicado.

Em locais onde a elevação da franja capilar se resume a alguns poucos centímetros (areia grossa inconsolidada, por exemplo), a diferença entre a profundidade do nível d'água determinado per métodos geofísicos e a profundidade real do nível d'água pode encontrar-se dentro da própria incerteza do aparelho. Já em locais onde a elevação da franja é maior, o que ocorre na maioria dos aquíferos, esta diferença não é desprezível e pode incorrer em interpretações equivocadas simplesmente pela definição inadequada da definição.

Valores orientadores: uma grande evolução

(Abas Informa, Maio de 2000)

Limpeza de solo e água subterrânea envolvem muita tecnologia e conhecimento especializado. São tantas as complexidades que abrangem o transporte dos contaminantes em subsuperfície que tornam tanto o tempo de remediação quanto o custo envolvido muito grande. Velocidades típicas de água subterrânea são da ordem de metros por ano. Como a água subterrânea é o principal meio de transporte dos contaminantes, sua remediação costuma, portanto, ser muito lenta. Diversos outros fatores como adsorção, formação de fase residual e heterogeneidades, também concorrem para as dificuldades de remediação. Desta forma, a definição de padrões para se saber quanto limpo é limpo em se tratando de remediação é um problema tão necessário quanto a própria remediação em si.

O histórico do desenvolvimento das remediações passa necessariamente pelo chamado Superfund americano, denominação que recebeu uma lei especial dos Estados Unidos que surgiu para captação de recursos destinados exclusivamente à remediação de locais contaminados. A origem aconteceu durante o governo Carter, numa área contaminada na região das Cataratas do Niágara, chamada de Love Canal, onde havia sido disposto resíduo de indústrias químicas e posteriormente recoberto por solo limpo e doado para a construção de uma escola. Os níveis de contaminação eram altíssimos e a população local foi evacuada por determinação do próprio presidente. A partir de então, o desenvolvimento

das técnicas de remediação foi enorme, e os valores alvos para remediação (concentrações em solo e água subterrânea) eram determinados em princípio pela potabilidade da água subterrânea. Depois de muitos dólares e muito conhecimento gerado, observou-se que retorno dos locais aos níveis originais de concentração do solo e da água subterrânea era um objetivo impraticável com as técnicas existentes. Ou mais simplesmente: inatingíveis. Embora o desenvolvimento de tecnologias de remediação continue evoluindo de modo rápido, o bom senso permitiu o surgimento das avaliações de risco, onde o valor alvo da remediação passou a ser determinado pelo risco gerado pela contaminação em questão.

O princípio da avaliação do risco associado está baseado na existência do trinômio fonte de contaminação, vetor de transporte e receptor sensível. A inexistência de um dos três fatores implica na ausência de risco. A partir deste conceito inicial simples, e de estudos toxicológicos sofisticados, pode-se determinar valores aceitáveis de exposição para seres humanos (ou outros seres vivos).

A evolução destes conceitos permitiu a criação de algumas metodologias em diferentes países.

Dentre alguns deles, nos Estados Unidos criou-se o sistema Soil Screen Levels- SSL, adotado pela USEPA (Environmental Protection Agency), ou a Risk Based Corrective Action-RBCA (lê-se Rebeca), da American Society for Testing and Materials- ASTM. O Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda criou a metodologia que ficou conhecida como valores STI (Streefwaarde- referência; Toetsingswaarde-alerta; e Interventiewaarde-intervenção), assim como o RBCA, também bastante difundida no Brasil e conhecida como Lista Holandesa.

Em março, sob a coordenação do Setor de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas, a CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento do Estado de São Paulo, numa iniciativa louvável da Dra. Dorothy C.P. Casarini, patrocinou o II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas, foi apresentada para a comunidade a proposta para o Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade e de Intervenção para solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. A proposta foi batizada como sistema RAI

(Referência, Alerta e Intervenção), e baseia-se na metodologia holandesa, com várias alterações e adaptações para nossas condições. O esforço é bem vindo e permitirá um enfoque com bom senso e embasamento científico para a remediação de locais contaminados.

É importante salientar que uma proposta como esta definirá valores orientadores, que poderão ser redefinidos caso a caso com base em critérios de risco. Por exemplo, a definição de valores de referência encontrados naturalmente nos solos do Estado de São Paulo (definidos através de um critério estatístico utilizando-se valores coletados e medidos em diferentes tipos de solo do Estado), será naturalmente ultrapassada, por exemplo, para o flúor, um contaminante de ocorrência natural em alguns aquíferos de São Paulo.

A iniciativa da CETESB merece os parabéns, pois representa um marco ambiental no país.

Do produto puro para a água Subterrânea: solubilidade

(Abas Informa, Junho de 2000)

Na nossa coluna de março de 2000, abordamos uma introdução água subterrânea diferentes propriedades que regem a troca de fases do contaminante orgânico em superfície. Apenas para lembrar, as fases dos contaminantes foram apresentadas como fase livre residual (produto puro), fase dissolvida na água, fase vapor (presente no gás do solo) e fase adsorvida nas partículas sólidas. Assumindo-se a condição mais simples como sendo a equilíbrio entre as fases, consideraremos aqui a mais usual das relações entre as fases: a solubilidade.

Todos se lembram da infinidade de formas de se apresentar uma quantidade de soluto dissolvido em uma quantidade de solvente: gramas por litro, molaridade, normalidade etc.

Todas essas formas que nos assombram algum dia no passado se mostraram muito menos distantes e confusas com o seu uso mais continuado (já sei vários irão negar e dizer que continuam ainda distantes dessas fórmulas!). Como definição básica do conceito de solubilidade, pode-se considerar como sendo a quantidade máxima de um determinado solvente a uma dada temperatura. Estes valores sempre foram muito usuais, mas com o aumento das preocupações ambientais, compostos cuja concentração em água poderia ser considerada perigosas mesmo em partes por bilhão, precisaram de definições mais estritas

relativas aos seus valores de solubilidade, uma vez que para suas finalidades anteriores, valores muito aproximados poderiam ser perfeitamente aceitáveis. Exemplos claros disso são os contaminantes orgânicos típicos como benzeno, tolueno, dicloroetano, etc. Estes compostos apresentam solubilidades reativamente baixas e, mesmo na sua classificação usual, são denominados imiscíveis na água. O termo NAPL (do inglês Non- Aqueous Phase Liquid) presume sua imiscibilidade. Entretanto, a maior parte dos estudos de contaminação foi focada na fração miscível em água subterrânea, uma vez que esta se constitui no vetor mais importante para a transferência do contaminante de sua fonte de origem para locais mais distantes e próximos a receptores sensíveis.

Partindo-se da noção de solubilidade para compostos em equilíbrio, pode-se estimar a transferência de massa de contaminantes puros (em fase livre ou residual) quando contatados por água subterrânea. Este conceito simples nos permite concluir, por exemplo, que um litro de benzeno, cuja solubilidade é relativamente alta para compostos orgânicos e igual a 1.760 ppm, necessita de aproximadamente 570 L de água para dissolver-se. Entretanto, o limite de concentração aceito para padrões de potabilidade é muito inferior a este valor de solubilidade e igual a 10 ppb. Desta forma, a mesma quantidade de benzeno tem o potencial de contaminar um volume de 100.000 L de água. Considerando-se um aquífero com porosidade média de 30%, o volume que esta água ocuparia no aquífero seria de 333 metros cúbicos. Uma grande contaminação, de fato.

A utilização prática para esta transferência de fase é o de se poder concluir tentativamente pela existência ou não de produto puro (nas fases livres ou residuais) quando da análise química de amostras de água subterrânea. Inicialmente, é fácil de concluir que concentrações maiores do que a própria solubilidade do produto puro não são possíveis, uma vez que a partir daquele valor o produto se apresentaria numa fase separada (no colégio, para os sais que utilizávamos como exemplo esta fase separada era chamada de precipitado). Na verdade, em amostras de água subterrânea, concentrações muito menores do que solubilidade já são indicativas da presença de produto puro (fase separada). Isto se deve a condições de não equilíbrio entre o produto puro a água presente no aquífero por

motivos como pouco tempo para se atingir o equilíbrio, nem toda água do aquífero contata a fase livre ou residual de produtos, etc.

Desta forma, utiliza-se uma regra prática, aceita internacionalmente, de que concentrações acima de 1% do valor da solubilidade na água subterrâneas já são indicativas da presença de produto puro no aquífero. Esta é uma regra geral e deve ser interpretada com cuidado. Mas, como todas as decisões em hidrogeologia de contaminação baseiam-se no pior cenário, é aceitável utilizá-la como uma regra válida.

Há complicadores em relação à utilização destes valores. Talvez o caso mais significativo e comum seja a presença de mistura de compostos. Isto ocasiona a diminuição da solubilidade do produto puro, provocando a existência de valores de concentrações ainda muito menores do que aqueles esperados. Esta complicação relativa à solubilidade específica em misturas já foi abordada em uma coluna anterior (junho de 1999) e são muito importantes na avaliação dos resultados das análises químicas.

Desta forma, a partir deste conceito simples, utilizando-se com atenção os resultados das análises químicas de amostras de água subterrânea, pode-se concluir muito a respeito da distribuição dos contaminantes em subsuperfície.

Solubilidade é fundamental na investigação

(Abas Informa, Julho de 2000)

Continuando nosso raciocínio da coluna anterior, onde mostramos que a transferência de massa da fase residual ou livre (produto puro) para a água subterrânea é controlada pela solubilidade, entraremos em mais algumas discussões pertinentes ao assunto.

Esta propriedade (solubilidade) é muito importante quando se enfoca a metodologia de trabalho a ser empregada na investigação hidrogeológica. Nas nossas argumentações, enfocamos muito os contaminantes orgânicos, mas os inorgânicos muitas vezes estão presentes associados aos orgânicos ou como contaminantes em si. Como na maioria dos contaminantes orgânicos, o valor da solubilidade a que se refere é muito baixo, da ordem de partes por bilhão, a quantidade de moléculas dissolvidas na água subterrânea muitas vezes altera pouco as características físico-químicas da água. Tão pouco, a ponto de não gerarem contrastes suficientes para serem detectadas quer por forma direta ou indireta.

No caso da detecção de fase dissolvida de orgânicos por forma indireta, quer seja geofísica ou detecção de vapores (ou outra técnica), as propriedades da fase dissolvida podem não ser muito indicativas. Compostos orgânicos apolares de baixa solubilidade (típicos) não geram um contraste elétrico significativo para que possam ser detectados com precisão em superfície. Vários estudos foram desenvolvidos utilizando-se sondagem elétrica,

eletromagnética, georadar, potencial espontâneo, entre outros, e os resultados foram pífios no que diz respeito à delimitação da pluma de contaminação. Em contrapartida, trabalhos onde se objetivou o monitoramento da evolução da pluma, os resultados foram mais animadores, uma vez que várias medições podem ser comparadas e a mudança das propriedades interpretada.

Na detecção de vapores, caso os compostos não sejam suficientemente voláteis (e se particionem preferencialmente para a fase vapor do solo), os resultados para delimitação de pluma também são pouco animadores. Ambas as metodologias, no entanto, foram mais felizes na detecção de fase livre de produto.

No caso de contaminantes de alta solubilidade associados à pluma de contaminação, que sejam estes inorgânicos ou mesmo alguns orgânicos (alguns defensivos agrícolas, por exemplo, possuem solubilidade elevadíssima, da ordem de centenas de gramas por litro), estes contrastes passam a ser significativos e a gama de opções de trabalho se amplia muito.

Desta forma, uma contaminação originária de poços de petróleo, por exemplo, onde se associam frações de hidrocarbonetos de petróleo das mais variadas (desde leves até muito pesadas), o composto presente em concentrações mais significativas é o cloreto (por vezes acima de 250.000 ppm). Esta pluma de contaminação que pode ser gerada a partir daí apresentará contraste tão significativos que a utilização de metodologias intrusivas muitas vezes chega a ser opcional ou somente recomendável em fases posteriores de investigação.

É muito importante, portanto, que ao se concentrar esforços na definição de um modelo hidrogeológico conceitual para investigação de contaminação subsuperficial, se atende aos tipos de contaminantes que podem estar presentes e suas solubilidades. Estes valores podem ser indicativos da metodologia mais adequada a ser utilizada, de forma a se obter resultados efetivos e de baixo custo.

No I Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas estaremos esperando todos vocês, leitores desta coluna (meia dúzia, talvez...) em Fortaleza. Nas suas últimas edições o

congresso da ABAS tem se firmado como um fórum adequado de discussões para os profissionais ligados à qualidade de solos e água subterrânea.

A presença de todos é importante para a troca de informações sobre as últimas tecnologias e mercado de trabalho. E se não por isso, pelas belíssimas praias e pelo clima de Fortaleza. Nos vemos lá.

Atenuação em Cheque

(Abas Informa, Outubro de 2000)

A conceituada revista Environmental Science and Technology de agosto de 2000 apresenta uma revisão de Atenuação Natural Monitorada (ANM) realizada por especialistas do National Research Council (NRC) dos Estados Unidos com o sugestivo título: *Atenuação Natural Monitorada Funciona?*

Atenuação Natural é a forma de remediação que mais cresceu nos últimos anos. Está baseada nos conceitos já apresentados nesta coluna anteriormente (diluição, dispersão hidrodinâmica, decaimento físico, químico e biológico), além da vantagem econômica definitiva para quem *gasta* com remediação.

Entretanto, a discussão que se levanta no momento é a utilização de forma ampla e até certo ponto indiscriminada da técnica. Um dos pontos mais combatidos pelos advogados ambientais é que diluição e dispersão (processos físicos somente) não sejam consideradas como métodos de remediação, uma vez que os contaminantes continuarão no meio ambiente, pois não há destruição de massa. O argumento é bom, porém discutível dependendo do local onde é considerado. Há locais onde os processos físicos podem ser aceitos para determinados compostos, uma vez que tais compostos encontram-se naturalmente nas águas subterrâneas. Outros compostos não naturais (orgânicos prin-

cialmente) também devem ser considerados caso a caso. Mas essa é uma discussão longa que precisa ser feita junto à sociedade e aos ambientalistas para esclarecimento e tomada de decisões. Finalmente, o NRC resume que a ANM é uma técnica de remediação estabelecida apenas alguns tipos de contaminantes e deve ser aceita como uma técnica formal de remediação somente quando os processos atuantes tiverem seu funcionamento documentado e sua continuidade seja sustentável.

Desta forma, foi realizado um estudo classificando o nível de conhecimento dos processos envolvidos e dos resultados que se obtém com a ANM de diferentes compostos químicos: alto, moderado e baixo. De forma similar o NRC classificou em alta, moderada e baixa a possibilidade de que a ANM obtenha sucesso para remediação de diferentes tipos de contaminantes. Alta quer *dizer* que o conhecimento científico e evidências de campo são suficientes para se esperar que a ANM proteja a saúde humana e o meio ambiente para mais do que 75% dos locais contaminados (para o contaminante e em questão). Moderada significa mais do que 50% e baixa mais do que 25% dos locais contaminados.

Somente três tipos de contaminantes foram classificados como alta probabilidade, dez como moderado e 20 têm baixa probabilidade de sucesso. Os três contaminantes (grupo de contaminantes, mais precisamente) de alta probabilidade são BTEX, hidrocarbonetos oxigenados (álcoois, cetonas e ésteres de baixo peso molecular) e cloreto de metileno.

Entretanto, considerando-se o nível de avanço das pesquisas, é provável que cada vez mais compostos sejam comprovadamente atenuados e documentados dentro de padrões científicos rígidos aumentando a gama de aplicação segura do método.

Os interessados no assunto poderão se aprofundar no estudo pela referência:

Macdonald, J.A. (2000) "Evaluating Natural Attenuation for Groundwater Cleanup". Environmental Science and Technology, 346-353.

A gota que falta (de fase livre)

(Abas Informa, Novembro de 2000)

Um dos trabalhos mais óbvios que se tem a fazer quando se encontra produto em fase livre no aquífero é a sua retirada. Quer ele seja DNAPL (dense non-aqueous phase liquid - líquido imiscível mais denso do que a água) ou LNAPL (light non-aqueous phase liquid - líquido imiscível menos denso do que a água), na maioria das vezes de é bombeado para fora do aquífero. Isso ocorre porque produto puro representa risco, uma vez que pode migrar para locais confinados, seguir por caminhos preferenciais. Para dimensionamento dos trabalhos de remoção de fase livre de produto, deve-se fazer uma avaliação da quantidade de produto que se encontra 'lá embaixo'. E isso é feito utilizando-se a espessura de produto dentro dos poços de monitoramento. Desconsideraremos aqui todos os problemas relativos às diferenças entre a espessura de produto no interior do poço de monitoramento e no aquífero adjacente a ele, assumindo que a relação entre estas espessuras é constante e conhecida (um exagero, no mínimo). A pergunta então é: depois de dimensionado e em funcionamento, é possível a remoção de toda a fase livre de produto presente no aquífero? A resposta, um não categórico, já foi parcialmente respondida neste espaço em edições passadas. Parte do produto em fase livre, por definição, produto suficientemente interconectado que pode fluir no aquífero, ao ser removido, deixa para trás

gotas ou grupo de gotas interconectadas, mas imobilizadas por forças capilares, a chamada residual.

Entretanto, essas mesmas forças capilares responsáveis pela criação da franja capilar e do trapimento de produto formando fase residual são também responsáveis pela formação de uma lâmina de espessura variável que não migra para o interior do poço de monitoramento. Isto ocorre pelo fato do diâmetro dos poros serem da dimensão de capilares e dá água subterrânea ser o fluido molhante do meio poroso. Com os poros preferencialmente preenchidos por água, o produto (óleo, gasolina etc.) Só consegue migrar a partir do momento que há a formação de uma lâmina com altura suficiente para que seja vencida a pressão de entrada e maior a espessura da lâmina necessária para que o produto migre para o interior do poço. Quanto maior a tensão interfacial entre o produto em fase e água subterrânea, maior a dificuldade para que este produto invada os poros de menores diâmetros. Ou no caso de poros de menores diâmetros. Ou no caso de poros de diâmetros reduzido, menores do que o valor mínimo para que produto puro vença as forças capilares esta só será vencida quando uma espessura mínima de produto tenha se formado, de forma que a pressão capilar seja vencida pela pressão exercida pela coluna de produto.

A consequência da necessidade da formação dessa espessura mínima é que quando ocorre a retirada de fase livre, quer seja ela realizada através de poços de bombeamento ou trincheiras o limite da limpeza corresponderá sempre à existência dessa fase que não pode ser bombeada pois não flui para o interior da trincheira ou poço. Também a medida da existência de fase livre em espessuras muito reduzidas não significa necessariamente que inexistam produto no aquífero. Muitas outras ainda podem ser as consequências. Voltaremos a este tema na próxima edição.

Conferência Internacional De Hidrocarbonetos – Etanol Em Destaque

(Abas Informa, Dezembro de 2000)

Uma das formas de contaminação de solo e água subterrânea mais corriqueira aquela causada por vazamentos de tanques em postos de gasolina (orgânicos aromáticos, poli aromáticos). Claro, que esta perde em quantidade e distribuição, de longe, para aquelas causadas por fossas negras, sépticas etc. (nitrato, coliformes). Talvez por esta última ser gerada em todas as residências ou pelos geradores da contaminação por muitas vezes serem de baixa renda, além das fontes serem extremamente disseminadas, ela não chama tanta a atenção quanto os vazamentos de postos de gasolina.

Desde o início da preocupação com a qualidade dos solos e água subterrânea, devido à complexidade do comportamento dos hidrocarbonetos (gasolina, diesel, querosene etc.) em subsuperfície, aos riscos de explosão e incêndio, aos riscos a saúde (alguns dos compostos presentes na mistura de hidrocarbonetos são carcinogênicos), além de sua ocorrência frequente, os vazamentos em postos se constituíram num grande filão do mercado de meio ambiente. Muitos anos depois, muita pesquisa, desenvolvimento, prevenção e controle nos locais, o panorama mudou. Primeiramente, muito se investiu no sentido de se prevenir os vazamentos, com equipamentos muito mais seguros e modernos. Isso deve-se às distribuidoras. Em segundo lugar, muito se descobriu sobre o comportamento dos contaminantes e sua forma de remediação. Depois de anos de

pesquisa, pode-se comprovar que os hidrocarbonetos de petróleo degradam-se naturalmente no solo quando em fase dissolvida. Portanto grandes plumas de fase dissolvida, desde que não oferecessem risco a receptores sensíveis, puderam ser apenas monitoradas para constatação de sua degradação natural. Este método, na verdade um sonho para qualquer poluidor eventual é chamado de atenuação natural monitorada (ANM), de baixíssimo custo e facilidade de instalação e operação.

Nos EUA, particularmente Califórnia e Flórida, dois estados com altíssimo uso de água subterrânea e, portanto mais restritivos quanto à conservação deste bem, mostraram grande preocupação com a presença do chamados oxigenados na gasolina. Pela legislação americana, para que seja reduzida a emissão de monóxido de carbono provocado pela combustão incompleta nos motores, e obrigatória à adição de um composto oxigenado aos combustíveis. La a opção foi feita pelo MTBE (éter metil terc -butílico). O acompanhamento de plumas de contaminação nos inúmeros projetos de ANM mostrou que o MTBE não se degrada. Mais importante, apesar de não ser ainda regulamentado quanto a sua carcinogenicidade pela USEPA, através do banco de dados IRIS (Integrated Risk Information System), este composto é tratado como sendo pertencente à classe mais restritiva. Esta constatação levou à decisão da substituição deste oxigenado por outro. Dentre alguns candidatos, o escolhido para a função foi o nosso velho conhecido etanol.

O Brasil utiliza etanol em combustíveis há mais de vinte anos, mas a partir do momento em que os Estados Unidos passam (ou passará) a utilizá-lo, o interesse científico e prático passa a ter amparo financeiro. Etanol causa alterações significativas no comportamento dos combustíveis em subsuperfície, por suas características co-solventes. Dentre algumas das alterações, temos o aumento da velocidade de escoamento do produto no meio poroso (Pereira e Oliveira, 2000); diminuição da tensão interfacial água/gasolina e consequente aumento da sua facilidade de percolação (Oliveira et. al., 2000), permitindo que o produto em fase livre alcance distâncias maiores; alteração da relação entre a espessura da fase livre no poço e no aquífero quando comparado com a gasolina pura, ocasionando a superestimava de produto quando se utilizam valores internacionais, para gasolina sem etanol (Pereira e Oliveira, 2000); aumento da solubilidade dos compostos carcinogênicos

em água — mais compostos serão levados pela fase dissolvida para distâncias eventualmente maiores; a degradação do etanol pode consumir aceptores de elétrons necessários para a degradação dos compostos da gasolina, retardando sua degradação e, portanto, prolongando a pluma (Molson et al., 2000). Este aumento de interesse internacional resultou na realização de uma conferência com enfoque especial para o assunto: 2000. Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Remediation. Special Focus: Natural Attenuation and Gasoline Oxygenates, realizado nos dias 15 a 17 de novembro em Anaheim, Califórnia. Este interesse se traduz em verbas de pesquisa para o estudo do comportamento de plumas de contaminação no Brasil, num esforço conjunto da American Petroleum Institute (API), da Environmental Protection Agency (USEPA), do Department of Energy (DoE), da Universidade de Waterloo, Canadá (UW), da Universidade de São Paulo (USP), da FAPESP e da HIDROPLAN - Hidrogeologia e Planejamento Ambiental Ltda.

Os resultados se traduzirão em avanços técnicos e refinamento do uso de técnicas consagradas, como a metodologia RBCA (Risk Based Corrective Action), além de adaptação às condições mais próximas da realidade de modelos tradicionais como Bioscreen, Bioplume, entre outros. É uma contribuição importante, uma vez que no Brasil se utilizam normas internacionais adaptadas desconsiderando-se os efeitos da presença do etanol, que altera a pressão de vapor e solubilidade específica da mistura, e partindo-se do princípio que os principais meios de transporte do contaminante para o ser humano são a volatilização (função da pressão de vapor do contaminante) e utilização de água contaminada, pois fase dissolvida (função da solubilidade), a pesquisa será de suma importância para se verificar o comportamento dos hidrocarbonetos em presença de etanol.

Os desdobramentos dos trabalhos são aplicados a vários outros contaminantes que apresentem efeito de co-solvência, independente da presença do etanol.

Como se vê, a complexidade dos assuntos é grande, embora a proximidade com casos de vazamento de gasolina, devido à ampla distribuição espacial das fontes potenciais (postos de gasolina) gere uma certa familiaridade com o problema. Neste caso, quando se trata de

saúde pública, a familiaridade não gera o desprezo, contrariando a famosa frase da Catherine Deneuve.

Mapa potenciométrico feito à mão

(Abas Informa, Janeiro de 2001)

Há uma piada popular entre pesquisadores e consultores em geral que diz primeiro traça-se o gráfico e depois plota-se os dados. Esta é uma clara alusão ao modelo conceitual do problema que é abordado pelo especialista: se o modelo é bom, os dados devem corresponder à expectativa deste modelo. Esta 'máxima' se aplica perfeitamente aos mapas potenciométricos. Salvo exceções, se o modelo conceitual for bom, o mapa não apresenta surpresas.

Os mapas potenciométricos, como é de conhecimento de todos hidrogeólogos, é uma representação em duas dimensões da superfície potenciométrica tridimensional. Assumindo-se um aquífero homogêneo e isotrópico, o sentido de fluxo será necessariamente perpendicular às curvas potenciométricas. Assim como num mapa topográfico, pode-se determinar o gradiente diretamente do mapa. Além disso, muitas outras conclusões podem ser tiradas da observação em detalhe de um mapa potenciométrico.

A interpretação dos dados de campo muitas vezes é difícil, chegando mesmo ao estado de arte. Um bom hidrogeólogo, muito mais do que triangularizações, mínimos quadrados ou outras formas matemáticas sofisticadas (necessárias, que fique claro), utiliza todo o seu

embasamento de hidrogeólogo (e de geólogo, afinal aquele é um subconjunto deste) na sua interpretação. São aquelas informações do campo obtidas durante as sondagens e perfurações, durante o esgotamento dos poços e testes de produção e vazão, medição do nível d'água e, principalmente, da geologia do local.

Além disso, em muitos casos, conta-se com a presença de interferência as subterrâneas importantes, como tubulações ou obras civis. Esta massa toda de informações que fica lentamente sendo digerida para a produção final do modelo conceitual é determinante na qualidade da interpretação dos dados e execução final do mapa. Em muitos casos, com poucos dados em determinadas áreas, a solução será determinada pelo sentimento ('feeling') do hidrogeólogo, que nada mais é do que tudo o que foi mencionado acima, mais toda a sua experiência profissional acumulada.

Chega-se ao nosso tema, portanto. Um mapa feito à mão é fundamental. É nele que se gasta tempo e raciocínio para que o sentimento profissional aflore. É importante que isso seja salientado, pois muitos softwares puramente matemáticos são utilizados para a definição de mapas potenciométricos. Não há um software no mercado capaz de suplantar toda a experiência da informação de hidrogeologia e geologia acumulada. Claro, estes programas oferecem um acabamento gráfico superior e devem ser utilizados. Mas deve-se ter em mente que o mapa final gerado por um programa que apresenta um mapa gerado puramente por soluções matemáticas seja melhor do que o mapa feito por um hidrogeólogo. Neste caso não estamos considerando quando o modelo é ajustado para que sua saída seja compatível com o mapa antecipado pelo método manual.

Esta informação está baseada em experiência profissional longa, onde inúmeros resultados de mapas absolutamente alheios à situação hidrogeológica são utilizados como corretos, pois foram calculados por um modelo matemático consagrado. Salienta-se aqui que não estamos falando de modelos hidrogeológicos, mas de modelos tipo Surfer e similares.

Com o acúmulo de experiência, a máxima fica cada vez mais graciosa, pois com um 'olho clínico' bem desenvolvido e treinado, em muitos casos pode-se traçar o mapa

potenciométrico e, depois, plotar os dados. Conferindo- se posteriormente com cuidado, afinal, qual seria a razão da instalação dos poços?

Surfactantes: lavou, está novo?

(Abas Informa, Abril de 2001)

Uma bolha de sabão sempre utilizada para a explicação dos conceitos fundamentais de tensão interfacial. Como seu formato perfeito separa ambientes de pressão distintos (interno e externo) etc. Dentre as técnicas de remediação, o uso de surfactantes é uma que se apresenta para remoção de contaminantes imiscíveis ou pouco miscíveis com a água subterrânea.

Para quem não sabe, surfactantes agem como sabões para a remoção dos contaminantes. Trata-se de moléculas longas, com uma extremidade apolar e outra extremidade polar. É o mesmo princípio dos detergentes para lavar louças. As gorduras, como a maioria dos contaminantes orgânicos, são moléculas apolares que não se dissolvem na água, um solvente polar. As moléculas do surfactante “circundam” as moléculas das gorduras, sendo que as extremidades polares ficam em contato estas e as extremidades polares ficam voltadas para o exterior, em contato com a água, formando as chamadas micelas. As micelas, por terem seu exterior polar, *dis*-solvem-se na água e as gorduras podem ser removidas.

Pode-se concluir, portanto, que é necessária uma quantidade de surfactante a partir da qual exista a formação de micelas. Esta é denominada *de* concentração crítica *de* micelas. O efeito que se obtém na prática é um aumento gradual da solubilidade dos compostos orgânicos (gorduras,

contaminantes) até que se atinja a concentração crítica *de* micelas, a partir de então, o aumento da solubilidade apresenta uma taxa muito elevada devido à formação das micelas.

Este efeito é muito claro para a remoção de compostos adsorvidos no solo (fase adsorvida), onde há disponibilidade de compostos na superfície da matéria orgânica presente no solo. Essa fase passa então a ser incorporada na *fase* dissolvida, podendo ser removida do aquífero.

O outro efeito que se busca, observado indiretamente, é a redução da tensão interfacial. Desta forma, a fase residual presa nos poros por forças capilares pode ser removida através da utilização dos surfactantes.

Como toda técnica de remediação, esta também apresenta suas desvantagens ou problemas. Um dos problemas mais claros é que os poros que contém fase residual encontram-se bloqueados, dificultando o acesso do surfactante, que deve chegar até a fase residual trazido pela água subterrânea. Esta tende a desviar de poros bloqueados, seguindo os caminhos preferenciais de maior condutividade hidráulica. Outro problema é que a grande quantidade de surfactante que, por apresentar uma extremidade polar, tende a se adsorver na superfície dos minerais formadores do aquífero. Com isso, há grande perda de surfactante *para* a fase sólida.

É importante ainda que o surfactante utilizado seja degradável e que não apresente riscos adicionais, para o ambiente subterrâneo, o que poderia acrescentar um problema. Finalmente, a literatura científica dispõe de muita informação sobre o assunto, sem uma conclusão sobre sua eficiência.

Muita pesquisa ainda deverá *ser* feita e muita espuma deverá ser gerada para o desenvolvimento pleno desta tecnologia de remediação.

Deslocamento estável

(Abas Informa, Maio de 2001)

Muitos de vocês já viram alguns quadros feitos por duas lâminas de vidro paralelas preenchidas por dois fluidos imiscíveis de cores e densidades distintas. Ao se inverter a posição do quadro, colocando-o de cabeça para baixo, o fluido mais denso lentamente flui para baixo, deslocando o fluido menos denso, que sobe, formando figuras inesperadas e interessantes. Em geral se utilizam fluidos de viscosidade elevada para que o efeito seja mais lento e espetacular.

Muitas vezes em remediação de solos e água subterrânea utiliza-se a injeção de fluidos no aquífero. A intenção é invariável: fazer com que o fluido injetado atinja a zona de contaminação e remova os contaminantes do aquífero. Assim como nos quadros mencionados acima um fluido desloca o outro.

Também como nos quadros, ao se deslocarem, os fluidos podem gerar o desenvolvimento das tais figuras inesperadas e interessantes, embora neste caso elas não possam ser visualizadas. Estas recebem a denominação técnica de 'fingers' (dedos, em inglês). O que tem um aspecto inusitado e atrativo nos quadros é um problema indesejável em remediação. No caso dos quadros, onde inexistente um meio poroso, os fingers se formam a partir de alguma mínima perturbação ou instabilidade na superfície de contato entre os fluidos, desenvolvendo-se nas

formas que podem ser vistas. No caso do aquífero, mesmo que este seja perfeitamente homogêneo, as perturbações ou instabilidades também propiciam o desenvolvimento de fingers, embora essas possam ser causadas pela própria presença do meio poroso. Independentemente de caminhos preferenciais existentes naturalmente pela diferença do tamanho e disposição espacial dos poros, o desenvolvimento de fingers representa uma dificuldade a mais para que se consiga que o fluido injetado atinja os pontos desejados na zona de contaminação. Uma vez desenvolvido um ou mais fingers, todo o fluido injetado tenderá a se mover por estes fingers, deixando para trás regiões inteiras sem contato com o fluido. A formação de fingers é função razão de mobilidade entre os fluidos:

$$M = \frac{\frac{k_2}{\mu_2}}{\frac{k_1}{\mu_1}}$$

Onde:

M = razão de mobilidade

k_1 = permeabilidade efetiva do fluido deslocado

μ_1 = viscosidade do fluido deslocante

k_2 = permeabilidade efetiva do fluido deslocado

μ_2 = viscosidade do fluido deslocante

Para $M > 1$, a frente de deslocamento torna-se instável e há o desenvolvimento de fingers. No caso do deslocamento entre fluidos miscíveis, a permeabilidade relativa entre eles é idêntica e a relação passa a ser:

$$M = \frac{\mu_1}{\mu_2}$$

Neste caso, o deslocamento permanecerá estável, sem o desenvolvimento de fingers quando $\mu_1 > \mu_2$. Na grande maioria dos casos de remediação de água subterrânea, trata-se de fluidos miscíveis. Por exemplo, poços de injeção de água tratada, injeção de nutrientes, injeção de solventes, injeção de surfactantes etc. No caso de solventes e surfactantes, há o desenvolvimento de fingers. No caso de nutrientes diluídos em água, é menos provável, mas pode acontecer.

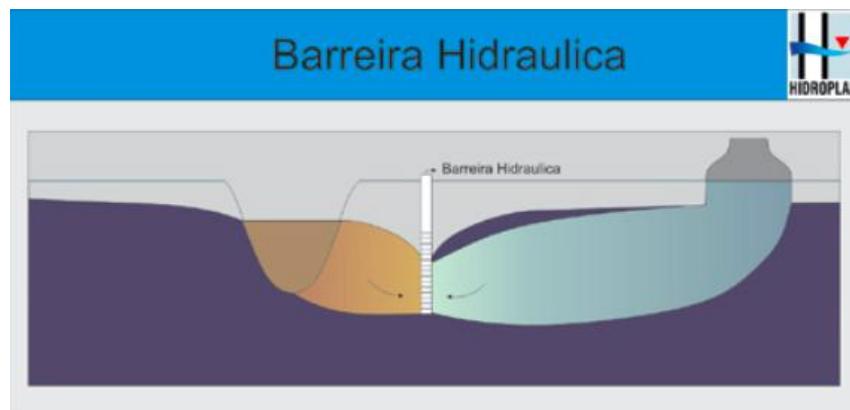
Um exemplo mais clássico é a produção secundária de petróleo, onde se faz a injeção de água para deslocamento do óleo para o poço produtor. A partir de determinado momento, ocorre o início da produção de água junto com óleo. À medida que produção de óleo continua, a quantidade de água aumenta, a partir de determinada porcentagem de água, passa a ser economicamente inviável. No caso de remediação, a situação é mais delicada, uma vez que não se pode finalizar a remediação sem que todo o contaminante tenha sido removido. Deve-se controlar a injeção para que a formação de fingers seja minimizada e uma maior quantidade de poros seja atingida. Uma das formas mais simples é a utilização dos conceitos desenvolvidos nas equações simples aqui apresentadas.

Como se conclui, observando-se com cuidado, o quadro da remediação, ainda que sob aspectos muito distintos, também será inesperado e interessante.

Barreiras Reativas

(Abas Informa, Junho de 2001)

Manutenção de sistemas de tratamento custa caro. Isso é uma verdade ainda mais cristalina para água subterrânea, onde a manutenção de poços de bombeamento e injeção necessita de cuidados muito grandes e dispendiosos. Como a velocidade da água subterrânea é lenta, da ordem de poucos metros a dezenas de metros por ano, esse



dispêndio é potencializado pelo tempo de tratamento, que pode se prolongar por vários anos. O que invariavelmente acontece. Além disso, água subterrânea trazida para a superfície é um efluente e deve ser tratado adequadamente. Pensando nesses problemas,

uma solução seria evitar-se o bombeamento e produção de água contaminada para superfície, com tratamento in situ da contaminação. Desta forma, qualquer tratamento passivo, que não envolva bombeamento e que requeira pouca intervenção humana, é bem-vindo.

Foi baseado nisso que se criou o sistema de barreira reativa. Este sistema consiste na instalação de uma estrutura subterrânea permeável, uma espécie de uma grande trincheira que intercepta o fluxo de água subterrânea contaminada, podendo ser preenchida com uma grande variedade de materiais especialmente selecionados para se tratar os diversos tipos de contaminantes. À medida que a água subterrânea passa pelo material permeável (meio poroso, membrana etc.), os contaminantes são retirados quer seja por adsorção ou transformados em compostos inofensivos.

Em primeiro lugar, as barreiras reativas são preenchidas por material poroso mais permeável que o aquífero que contem a água subterrânea contaminada. Por este motivo, ela "atrai" para si as linhas de fluxo, fazendo com que os contaminantes se dirijam a ela. O tratamento hidráulico e o dimensionamento da barreira depende de medidas de condutividade hidráulica no campo e de uma modelagem de fluxo para se obter um rendimento ótimo do sistema, que encompasse toda a pluma de contaminação e que ofereça um tempo de residência adequado dentro da barreira.

Em segundo lugar, o material "reativo" pode agir de formas distintas, podendo ser resumidas em adsorção, precipitação e degradação. Na adsorção, material adsorvente é misturado a areia para preenchimento da barreira. Por exemplo, pode-se utilizar carvão ativado para remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos, que ficam retidos na superfície do material adsorvente. Na precipitação, a mistura para preenchimento da barreira contém material que altera as condições de Eh-pH da água subterrânea, de que o composto não mais permaneça solúvel.

Por exemplo, cromo hexavalente pode ser tratado com uma barreira preenchida com uma mistura de calcário, transformando o cromo para uma forma sólida que precipita na barreira. Finalmente, no caso da degradação, que pode ser tanto biótica ou abiótica, o

material da barreira faz com que o contaminante seja decomposto em novos compostos inofensivos. Por exemplo, uma barreira com adição de ferro metálico que decompõe compostos organoclorados (abiótica), ou adição de oxigênio e nutrientes que decompõe compostos orgânicos aromáticos (biobarreira).

As vantagens são o tratamento passivo e no próprio local. Embora o gasto inicial possa ser mais elevado, o custo ao longo do tempo de duração do sistema de remediação é estimado em pelo menos 50% mais barato do que o método tradicional de bombeamento e tratamento em superfície.

As limitações do sistema se resumem a condicionantes hidrogeológicos como profundidade do aquífero e tipo de material poroso; presença de interferências subterrâneas; capacidade do contaminante de ser tratado na barreira.

À sombra do Etanol

(Abas Informa, Julho de 2001)

Etanol tem sido historicamente o combustível dos geólogos durante os momentos de lazer. Com a utilização do etanol como combustível de automóveis o combustível passou também a ser objeto de pesquisa e de trabalho para os geólogos (uma heresia, dirão alguns). Vazamento de combustíveis é a forma mais disseminada de contaminação de solos e água subterrânea que existe. Isso pela grande distribuição espacial de postos de gasolina e pela grande produção e utilização destes combustíveis. Com isso, toda uma área da hidrogeologia de contaminação está dedicada aos hidrocarbonetos de petróleo.

Os contaminantes mais importantes presentes na gasolina, do ponto de vista de potencial dano à saúde, são as hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno. Estes compostos, coletivamente denominados de BTEX, tem o comportamento em água subterrânea bem estudado. Sabe-se que eles sofrem atenuação natural e que, em média a sua fase dissolvida não se estende por distâncias maiores do que 150 a 200 m a partir da fonte.

Esta informação, resumo de muitos anos de pesquisa e acompanhamento de várias plumas de contaminação de fase dissolvida no mundo todo levou a uma diminuição nas pesquisas relativas à contaminação por BTEX, uma vez que esses sabidamente se degradam.

Entretanto, o uso de MTBE (éter metil terc-butílico) como composto oxigenado nos EUA para diminuição da emissão de monóxido de carbono na combustão de motores a explosão, gerou um problema ambiental novo. Este éter não se degrada e também é potencialmente nociva à saúde. Como as plumas de BTEX passaram a ser somente monitoradas com o objetivo de se atenuarem naturalmente, vários poços de abastecimento apresentaram concentrações de MTBE, que não era monitorado e não se degrada. A constatação desse problema gerou a decisão de se substituir esse oxigenado por outro: o etanol.

Os efeitos do Etanol no meio ambiente são menos estudados, uma vez que ele não era utilizado regularmente nos EUA ou outro país com maior investimento em pesquisa. Ele é, claro, muito utilizado aqui no Brasil, onde toda a pluma de contaminação por gasolina tem necessariamente sua influência. Mas seus efeitos ainda são pouco estudados, ambos haja grupos de pesquisa envolvidos com o assunto com resultados muito bons (na USP e na UFSC, por exemplo).

O etanol é um co-solvente, isto é, é miscível tanto na água subterrânea quanto na gasolina. Além disso, ele particiona-se preferencialmente para a água. Ao ocorrer um derrame ou vazamento que atinja a água subterrânea, o etanol irá, portanto, em maior proporção para a água subterrânea, levando consigo uma maior concentração de BTEX do que a que se dissolveria se fosse gasolina pura. Com isso, gera-se uma pluma de contaminação com maiores concentrações de BTEX misturados a etanol.

O etanol também se degrada. E para que isso ocorra, ele vai consumir aceptores de elétrons que poderiam estar disponíveis para que o BTEX fosse consumido. Como é do conhecimento dos geólogos, etanol não é necessariamente um contaminante, muitos já beberam etanol (ainda que disfarçado nas mais variadas formas). Poucos, entretanto, beberam etanol na forma de água subterrânea contaminada. E tampouco o farão, espero.

O consumo de aceptores de elétrons preferencialmente pelo etanol geraria uma 'sombra' por onde a pluma de BTEX passaria sem ser degradada, ou sendo degradada em proporção muito menos significativa. Este efeito sombra, ainda por ser confirmado por pesquisas mais

aprofundadas, seria responsável para que a pluma de fase dissolvida de BTEX atingisse distâncias maiores do que aquelas típicas de gasolina pura.

Como mencionado, as pesquisas ainda estão ocorrendo, e uma resposta mais clara com respeito a esse efeito dependerá dos seus resultados.

Extração de vapor do solo: remediação que funciona

(ABAS informa, Agosto de 2001)

Remediação de locais contaminados é uma arte que requer conhecimentos variados, uma especialização inexistente nos cursos de geologia atuais. Uma grande diferença resume-se à escala de trabalho. Os detalhes do local contaminado devem ser conhecidos na escala de trabalho mais comum para os trabalhos de geotécnica do que de geologia tradicional. Além disso, as características dos contaminantes são fundamentais na definição do sistema de remediação e no seu sucesso.

Dentre as propriedades dos contaminantes, a pressão de vapor é uma das mais importantes para a remediação. Para quem não se lembra, pressão de vapor é a grandeza que caracteriza a volatilidade dos compostos. Ela é determinada a partir de um recipiente pré-evacuado onde se coloca o composto em questão líquido ou sólido e mede-se a pressão gerada pelas moléculas do composto que passou para a fase vapor. Um composto muito volátil devera transferir mais moléculas para a fase gasosa e, portanto, gerar uma pressão de vapor mais elevada, sendo o inverso verdadeiro para compostos menos voláteis. Para a maioria dos compostos de interesse ambiental, esta é uma propriedade tabelada, que pode ser encontrada facilmente na literatura.

Os contaminantes em fase líquida, ao se deslocarem pelo solo, deixam atrás de si uma fração denominada fase residual. Como mencionado nesta coluna anteriormente, a diferença entre a fase residual e a fase livre de produto é a sua mobilidade. A fase residual é imóvel e, portanto, não pode ser removida por bombeamento de produto simplesmente. Desta forma, quaisquer técnicas de remediação que objetivem a remoção da fase residual, devem pautar-se em suas propriedades físico-químicas de transferência de massa. E a pressão de vapor, no caso de compostos voláteis, é uma propriedade incomparável em termos de transferência de massa.

A extração de vapores do solo é realizada através da instalação de poços secos', ou seja, poços de bombeamento instalados acima do nível d'água, de forma a se extrair somente o gás do solo. Essa extração é feita através de uma bomba a vácuo. Se imaginarmos um caso extremo, o vácuo total, como uma superfície com água na lua, a evaporação da água seria rapidíssima, pois a água entraria em ebulição sem pressão atmosférica. Desta forma, o efeito da aplicação do bombeamento nos poços de extração de vapores é o aumento da taxa de transferência de massa do contaminante volátil para a fase vapor, conseqüentemente acelerando a remoção da fase residual.

Este método de remediação pode ainda ser associado a outros métodos para a remoção de contaminantes. Mas isso é assunto para uma próxima coluna.

Atenuação por Monitoramento

(Abas Informa, Setembro de 2001)

Não, você leu corretamente, não há um erro no título da matéria. Atenuação natural monitorada (ANM) tem sido a técnica mais utilizada para remediação de locais contaminados com compostos degradáveis. Claro, não há dúvida alguma que monitoramento em si não consiste em técnica de remediação, e que ele serve somente para se confirmar o que a natureza faz com a contaminação.

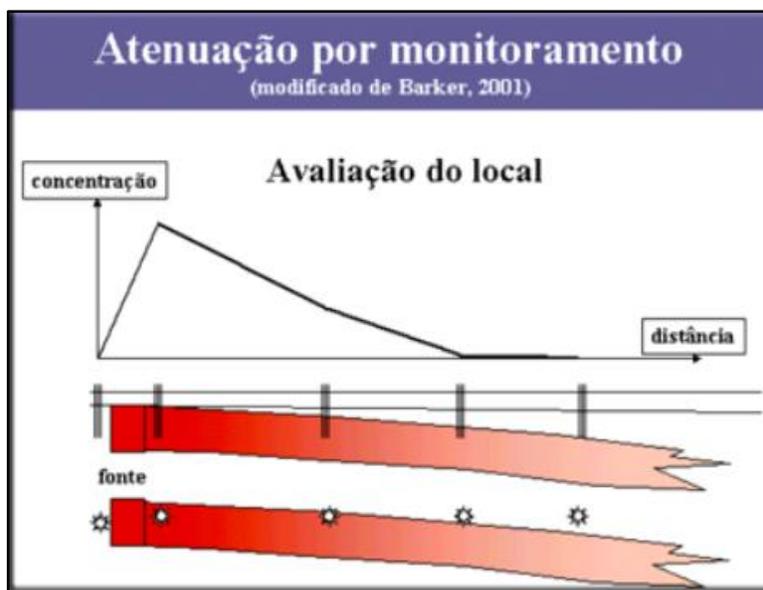
Dizem que, na verdade, a técnica mais utilizada para remediação é a atenuação natural não monitorada... Mas isso é pura maledicência! Todos sabemos que as contaminações de solo e água subterrânea são estudadas e acompanhadas com muita atenção.

Embora a ANM seja uma técnica simples e barata (que justifica sua ampla utilização), alguns erros são possíveis quando de sua utilização. É muito comum que os hidrogeólogos, ao se depararem com uma contaminação, fiquem concentrados nas características da pluma e no comportamento dos contaminantes. Entretanto, a hidráulica do aquífero é de suma importância na ANM.

Em geral, a fonte da despreocupação em relação à hidráulica se deve ao fato de que as plumas de orgânicos apresentam concentrações muito baixas e podem ser consideradas

como tendo a mesma densidade da água, sem detrimento de resultados. E também à limitação de recursos realização dos trabalhos de caracterização, com apresentação do problema sempre em planta, sem muita preocupação com o comportamento dos componentes verticais de fluxo. É neste ponto que reside um grande risco.

Em áreas de recarga, a componente vertical de fluxo é sempre considerável. Este fluxo descendente pode fazer com que a pluma mova-se lentamente para uma profundidade maior, afastando-se gradativamente do nível d'água. Uma situação distinta de uma zona de recarga, mas ainda com fluxo vertical, pode ser a existência de uma camada mais permeável localizada abaixo da camada estudada. As linhas de fluxo tenderiam a se direcionar para esta camada inferior levando consigo por advecção, a pluma de contaminação.



Desta forma a utilização de poços de monitoramento colocados próximos e pouco abaixo do nível d'água, ainda que no eixo central da pluma, estariam interceptando cada vez menos a pluma de contaminação, como mostra a figura.

A pluma de contaminação não estaria sendo atenuada da forma como os resultados das amostras coletadas nos repetitivos poços de monitoramento estariam indicando.

Mas numa taxa muito Inferior. Haveria, portanto, uma atenuação pelo monitoramento! Ou seja, uma conclusão errônea.

Outra possibilidade, que pode parecer trivial, é a de que a pluma de contaminação mude de direção e os poços deixem de interceptá-la. Este fato, ainda que aparentemente fácil de ser detectado, gerou dúvidas num dos experimentos mais famosos do mundo. Realizado na Base Militar de Borden, no Canadá. Naquele local, a variação da direção de fluxo, não prevista no mapeamento hidrogeológico ali realizado, provocavam um espalhamento da pluma muitíssimo superior ao que se poderia prever pelos parâmetros de dispersão medidos para o local. A conclusão, hoje óbvia, foi determinada depois de muita discussão a respeito do comportamento da pluma. E isso entre especialistas indiscutíveis. No caso de qualquer dúvida quanto ao monitoramento reconsiderem a hidrogeologia local.

Caso contrário, a certeza hidrogeólogo, que já apresenta uma margem de segurança enorme, ficará ainda mais incerta.

Condutividade Hidráulica em campo

(Abas Informa, Outubro de 2001)

As avaliações hidrogeológicas para áreas contaminadas são uma realidade atual. Nem todos os mortais conseguem pronunciar hidrogeologia de primeira. Ainda muitos menos saber o que é isso. Mas com a televisão e o rádio mostrando pessoas potencialmente expostas a riscos de saúde por contaminações de solo e água subterrânea, o grande passe já foi dado para que nossa profissão seja consolidada mais rapidamente.

E quando problemas deste tipo aparecem, os hidrogeólogos saem a campo para as caracterizações hidrogeológicas e para responder a perguntas para as quais geralmente não temos respostas. Ou pelo menos não temos respostas exatas. Um dos grandes motivos pelos quais não temos respostas exatas é a condutividade hidráulica. Este parâmetro físico descreve a capacidade de um meio poroso de transmitir água. Depende, portanto, das características do meio e do fluido percolante. E na natureza, este parâmetro pode variar até 12 ordens de grandeza. Toda essa variação significa, na prática, que as determinações dos valores de condutividade hidráulica apresentam uma margem de variação que pode ser de uma ordem de grandeza para um mesmo aquífero. Como a velocidade da água subterrânea é diretamente proporcional a condutividade hidráulica, temos um reflexo direto nas nossas conclusões: a contaminação poderá andar mais ou menos rapidamente uma ordem de grandeza. A saída para tal problema, em geral, consiste em adotarmos

sempre a pior situação, ou seja, a maior velocidade possível. Mas na prática, deve-se tomar muito cuidado com os testes de condutividade hidráulica, uma vez que a escolha do teste e sua aplicação podem tomar a margem de erro inaceitável para os resultados de condutividade hidráulica. A forma mais adequada de se medir a condutividade hidráulica em poços de monitoramento e a utilização do "teste de slug". Este teste foi definido por Hvorslev (1951) e têm sido utilizado com sucesso em avaliações hidrogeológicas por vários anos. Sua vantagem é a simplicidade e a capacidade de se determinar a condutividade hidráulica in-situ. Testes de infiltração, testes em laboratório em amostras indeformadas podem ser indicativos da condutividade hidráulica, mas apresentam inconvenientes (medem a zona não saturada, condutividade hidráulica vertical, etc.) que os tornam preteridos em relação ao teste de slug. Salientamos que o teste de slug, embora simples, requer cuidados em sua execução e, principalmente, interpretação. Uma metodologia simples para sua utilização (em português) pode ser encontrada em Oliveira (1992). A automatização para sua aplicação e interpretação evoluíram bastante. Hoje existem vários transdutores de pressão no mercado que permitem a leitura a pequenos intervalos de tempo (para condutividade hidráulica elevada) com bastante precisão. A UNESP, através de um excelente trabalho do Prof. Dr. H.K. Chang desenvolveu um software (Winslug®) para aquisição de dados e interpretação dos resultados que permite a execução do teste de slug com uma margem de erro mínima.

Com todos os holofotes da mídia voltados para os problemas ambientais, quando se fala ate em CPI das Áreas Contaminadas, é importante que os hidro geólogos não tenham que ir a publico para dizer apenas: falha nossa!

Referências

Hvorslev, M.J. (1951) *Time Lag and Soil Permeability in Ground-Water Observations. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment. Stat. But, 36, EUA, 50p.*

Oliveira, E. (1992) *Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo. São Paulo, Dissertação de Mestrado, IGc-USP 112p IT.*

Solo contaminado e resíduo

(Abas Informa, Novembro de 2001)

A evolução natural dos conceitos ambientais sempre nos permite parar para pensar. Numa contaminação por um composto líquido imiscível em água subterrânea, sempre haverá a formação de uma chamada fase residual. Para aqueles que não estão habituados com esta



terminologia, fase residual é formada por material poroso (solo, sedimento, etc.) onde fica

retida uma fração, do produto líquido imiscível durante seu fluxo pelo meio subterrâneo. A diferença desta fase para a fase livre é que o produto em fase livre pode migrar, fluir. E a fase residual está presa por forças capilares e não flui. Em qualquer contaminação, mesmo depois de retirada a fase livre, haverá a formação e a permanência de fase residual. E esta corresponde, em média, entre 12 a 20% do volume de poros. Portanto, se tomarmos como exemplo um volume de fase residual de 100 m^3 (que não é um volume tão grande para uma contaminação), com uma porosidade de 25%, teremos um volume de poros de 25 m^3 . Considerando-se a porcentagem de fase residual que fica retida, teremos um volume entre 3 e 5 m^3 de produto puro. É um volume muito grande, que pode demorar décadas para se dissolver e ser eliminado naturalmente. Desta forma, se o material contaminado por fase residual for removido do local e armazenado, trata-se seguramente de um resíduo. E para resíduo existe uma legislação específica detalhada.

Há, portanto, uma decisão administrativa por parte das agências ambientais, que envolve uma posição importante em relação a este material contaminado. Caso o material seja considerado solo contaminado ele poderá ser tratado como tal (in situ, ex situ etc.). Caso o material seja considerado resíduo, este recebe um tratamento distinto: não pode ficar exposto, devendo ser removido emergencialmente e ter destino final adequado. Esta consideração é importantíssima, uma vez que a sua constatação prévia num local deverá ser seguida de uma cubagem imediata para se separar o que é solo contaminado do que é resíduo e para sua imediata destinação final. Tudo isso ainda como fase emergencial.

É importante salientar que, nestes casos, o trabalho não segue a mesma metodologia que hoje se emprega: avaliação preliminar para caracterização do local e posterior avaliação de detalhe para remoção/ remediação. Caso seja percebida a presença de resíduo, deve-se proceder a uma cubagem imediatamente, o que envolve a avaliação em detalhe, com muito mais pontos de amostragem e análise química.

Esta posição importante, segura, ambientalmente defensável e louvável deve ser considerada pelos hidrogeólogos para que as novas consultorias sejam planejadas de acordo com a natural evolução dos conceitos. Hora para parar para pensar.

Poço sem fase livre significa aquífero sem fase livre?

(Abas Informa, Janeiro de 2002)

Poço de observação é a ferramenta básica dos trabalhos de hidrogeologia de contaminação. Quando se trata de fase livre de produto menos denso do que a água (LNAPL, trataremos do DNAPL, mais denso em outro artigo). a espessura da lâmina de fase livre no interior do poço é fundamental no projeto de remediação.

Em resumo, a partir de um vazamento de um LNAPL (do inglês 'light non-aqueous phase liquid') na zona não-saturada, este migra por gravidade até atingir o topo da franja capilar, onde se acumulará até passar a migrar lateralmente. Ao se perfurar um poço de observação que atravesse a zona contaminada em toda sua espessura, o LNAPL tende a migrar para o interior do poço, acumulando-se sobre a água que para ali também migrou. Por diferença de densidade e por capilaridade, a espessura de LNAPL no interior do poço não é idêntica à espessura no aquífero adjacente ao poço, é maior. Tipicamente varia entre 2 a 9 vezes a espessura no aquífero. Essa variação depende da densidade do LNAPL da sua tensão interfacial e da dimensão dos poros do aquífero.

A diferença de densidades gera uma diferença de mais fácil entendimento do que a capilaridade, por se tratar de um problema de hidrostática de colégio, o problema do 'tubo em U'. Como o LNAPL é menos denso do que a água será necessária uma coluna de produto

maior para se igualar a pressão gerada pela coluna de água (neste caso, os dois membros do 'tubo em U' seriam o interior do poço e o aquífero). Esta é uma solução simples usualmente utilizada para a correção do valor do nível d'água na confecção dos mapas potenciométricos utilizando-se poços com presença de fase livre.

Já a tensão interfacial e a dimensão dos poros são mais difíceis de mensurar. Mas o conceito importante é que, sendo a água o fluido molhante do aquífero (os minerais formadores dos meios porosos estão preferencialmente cobertos por uma camada de água adsorvida), a água tende a invadir preferencialmente os menores poros. Por exclusão, o LNAPL invadirá, portanto, os poros maiores, aqueles onde a pressão gerada pela coluna representada pela espessura de produto no aquífero permita que seja vencida a pressão capilar contrária gerada pela água. Ou seja, é necessário que exista uma espessura mínima para que o LNAPL invada os poros e migre para o interior do poço.

Esta é uma informação preciosa, uma vez que quando da perfuração inicial, onde a espessura crítica, o LNAPL migra facilmente para o interior do poço. À medida que se bombeia o poço para a retirada da fase livre, mais LNAPL migra para o poço. O bombeamento continua até que não haja mais produto no interior do poço, quando então a remediação da fase livre termina. Portanto, quando cessa a migração de produto, ainda haverá uma espessura mínima de produto sobre a franja capilar que não migra mais por não vencer a força capilar. O risco que a migração da fase livre representava (quer seja o de se atingir locais próximos ou mesmo o de se aumentar a área da fonte de contaminação para as águas subterrâneas que ela significa) foi eliminado. Entretanto, ainda haverá uma transferência de produto para a fase vapor da zona não-saturada que é muito superior àquela representada pela transferência proveniente da fase dissolvida. Com isso, qualquer análise de risco deverá ser muito rigorosa, uma vez que ainda existirá no aquífero uma lâmina (milimétrica e centimétrica) de LNAPL.

Barreira Hidráulica para contenção de plumas de contaminação

(Abas Informa, Abril de 2002)

Uma das maledicências comuns às áreas técnicas é dizer que hidrogeólogo nunca tem certeza absoluta de coisa alguma. Seria, portanto, comum à nossa profissão parafrasearmos Sócrates: "só sei que nada sei"?

O fundamento dessa maledicência está na condutividade hidráulica, um parâmetro que varia 12 ordens de grandeza na natureza, ou para impressionar um pouco mais, varia 1.000.000.000.000 vezes. Por esta razão, quando se faz a determinação da condutividade hidráulica, o valor é considerado como correto e aceitável se estiver dentro de uma margem de erro de uma ordem de grandeza. E, a partir desta aceitação, qualquer outra certeza do hidrogeólogo deverá considerar esta variação. Isto não impede, entretanto, que os estudos sobre hidráulica de aquíferos sejam os mais precisos e seguros que os estudos de hidrogeologia podem oferecer. Desta forma, a utilização de barreiras hidráulicas para contenção de plumas de contaminação é historicamente uma das primeiras formas de remediação que foram utilizadas. Uma barreira hidráulica consiste na instalação de uma sequência de poços de bombeamento de forma a interceptar a pluma de contaminação, assegurando que não haja progresso da contaminação além do limite estabelecido pela barreira. Esta é uma técnica de contenção da evolução da pluma, funcionando também como remediação, uma vez que a água produzida deve ser tratada em superfície.

A remediação da contaminação de solo e água subterrânea pela utilização da barreira hidráulica foi denominada em inglês de 'pump-and-treat', bombeamento e tratamento. A experiência mostrou que o nome deveria ser alterado para pump-pump-pump pump-pump-and-treat, uma vez que os processos de transferência de massa do contaminante para água subterrânea são muito lentos, a quantidade de água que deve ser bombeada é muito grande, e o tempo de operação pode facilmente chegar às dezenas de anos.

Esta perspectiva, embora extremamente agradável para os consultores, não soa tão bem aos ouvidos dos responsáveis pelo pagamento da remediação. Em inúmeros casos a barreira hidráulica é a única forma de remediação que se pode utilizar, devido a dificuldades de acesso ao contaminante, como profundidade do aquífero contaminado, por exemplo. Em vários outros casos, a utilização da barreira hidráulica serve como uma técnica acessória, permitindo que a remediação das áreas-fonte seja realizada de forma segura, enquanto a barreira garante que o contaminante em fase dissolvida não evolua e atinja eventuais receptores potenciais a jusante da área impactada.

A utilização adequada desta técnica é de importância vital no planejamento da remediação, uma vez que a água subterrânea trazida para a superfície passa a ser tratada como efluente, devendo ter seu tratamento e destino adequados, implicando em custos de ampliando ou instalação de estação de tratamento específico. Além disso, há situações não incomuns em indústrias químicas, como a presença de corpos d'água nas proximidades da área contaminada.

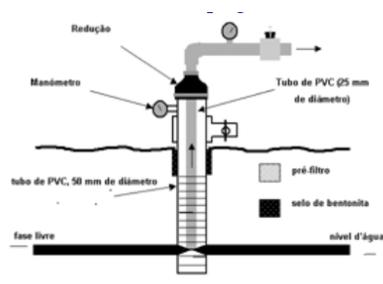
Como a barreira hidráulica baseia-se no rebaixamento do nível d' água, é possível que ocorra uma inversão de fluxo suficiente para que seja bombeada água do corpo superficial para a barreira. Uma barreira colocada ao longo de um córrego ou rio, por exemplo, pode trazer água deste para si. Caso a água do corpo superficial seja de má qualidade, corre-se o risco de ter que se tratar água superficial em conjunto com a contaminação. Embora todo este artigo apresente um tom de desconfiança, é importante salientar que esta tecnologia bem empregada ainda representa um dos grandes triunfos do conhecimento de hidráulica subterrânea. Este trabalho associado ao conhecimento do

comportamento dos contaminantes prova que a maledicência, ainda que divertida, não se comprova na prática.

Bioslurping: retirada de fase livre sem rebaixamento

(Abas Informa, Junho de 2002)

Resumo da tecnologia: *'Bioslurping'* é uma tecnologia nova, adaptada da tecnologia de extração de água subterrânea por vácuo comumente utilizada em mineração e geotecnia (Nyer et al, 1996). Trata-se de uma adaptação de um sistema de bombeamento convencional, sendo que a única diferença consiste na combinação do bombeamento conjunto de água e ar.



‘Projeto típico de um poço para bioslurping’

Conceitos Gerais

O sistema de bombeamento geral cria um cone de rebaixamento ao redor do poço de bombeamento. Este rebaixamento pode ser indesejável por espalhar o contaminante na região onde ocorreu o rebaixamento. Utilizando-se o 'bioslurping' este problema deixa de

ocorrer por não ser formado um cone de rebaixamento para atrair a fase livre para o poço. Um vácuo é aplicado ao poço para que a recuperação ocorra. A figura 1 mostra a comparação entre um bombeamento tradicional e o 'bioslurping'.

'Bioslurping' é uma combinação de duas técnicas de remediação conhecidas: extração de vapor e bioventilação (Hoeppel et al., 1995; Miller, 1996). Extração de vapor é comumente utilizada para remover fase livre e residual da franja capilar. Além disso, o vácuo aplicado ao poço aumenta a circulação de ar na zona não-saturada, estimulando a biodegradação aeróbica dos contaminantes na fase dissolvida (Miller, 1996; Millette et al., 2000).

O princípio do 'bioslurping' é o seguinte: um tubo de aspiração adaptável a diferentes profundidades é posicionado no interior de um poço de observação no intervalo do filtro, diretamente no nível da fase livre de produto e imediatamente acima do nível d' água (figura 2). O poço é selado na superfície. A fase livre e a água subterrânea contaminada são removidas pelo tubo de aspiração passando posteriormente por um separador água/óleo. A aspiração de vapores no solo cria uma circulação de ar rico em oxigênio pela zona não saturada. Quando a fase livre for completamente removida, o sistema pode ser convertido numa bioventilação, que pode permitir a completa remediação da fase residual caso o contaminante sofra biodegradação (Miller, 1996).

Um poço para 'biolurping' consiste geralmente de um poço de 2 a 4 polegadas. Uma válvula de diluição é utilizada no revestimento do poço para aumentar o fluxo de ar e conseqüentemente a velocidade de fluidos no tubo de aspiração. Ar adicional é necessário particularmente para solos de baixa permeabilidade ou onde o nível d' água é relativamente profundo. Os poços são conectados a uma unidade central através de uma série de tubos laterais e tubos coletores. Uma unidade típica inclui um separador ar/líquido, bomba para vácuo, bombas diafragma para transferência de óleo e água, separador água/óleo, filtro de carvão ativado para líquido e outro para vapor, tanques de armazenamento para água e óleo, temporizadores e controladores de fluxo (Leeson et al., 1995; Millette et al., 1997).

Aplicabilidade

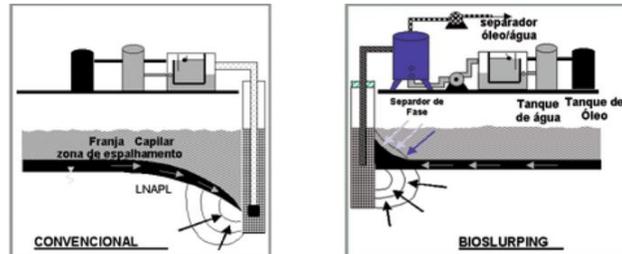
'Bioslurping' é uma tecnologia que é mais eficiente para solos de média a baixa permeabilidade (Nyer et al., 1996) onde pressões de vácuo eficientes podem ser aplicadas. Entretanto, existem exemplos na literatura onde o 'bioslurping' se mostrou eficiente em meio poroso mais permeável (Miller, 1996; Millette et al., 2001). O solo deve se caracterizar por condutividade hidráulica entre 10^{-5} a 10^{-7} m/s para atingir as condições ideais de operação do sistema (Nyer et al., 1996). Além do meio poroso, o tipo de contaminante também deve ser considerado. Esta técnica é particularmente bem adequada à remoção de contaminantes menos densos do que a água subterrânea (Miller, 1996). Além disso, ele favorece a biodegradação de compostos na zona não saturada.

Algumas vantagens e limitações do sistema são listadas a seguir (Miller, 1996; Millette, 2000):

Vantagens

- Bem adaptado a solos com permeabilidade intermediária (e.g., areia siltosa, silte arenoso e areia fina);
- A quantidade de produto recuperado é consideravelmente mais alta do que em métodos normais uma vez que o sistema opera sob vácuo enquanto que nos outros somente a gravidade atua;
- A concentração de fase residual que permanece no meio poroso e menos importante, uma vez que a pressão capilar é reduzida para quase zero, facilitando a liberação da fase residual aprisionada;
- A taxa de remoção de produto pode ser 5 a 10 vezes mais elevada do que nos métodos convencionais;
- O sistema também pode servir como uma barreira hidráulica se os tubos de aspiração forem colocados abaixo do nível d' água;
- Economiza tempo e recursos enquanto permite uma recuperação simultânea e não sequencial de fase livre, vapores e água subterrânea e bioremediação;
- Quando a recuperação de produto livre estiver terminada, o sistema pode ser facilmente convertido em bioventilação;

- O custo de manutenção é reduzido consideravelmente pois uma única unidade de bombeamento pode operar mais de 30 poços.



Comparação entre o sistema de bombeamento convencional e 'bioslurping'

Limitações

- Trata-se de uma técnica nova, que requer ajustes;
- Uma vez que o sistema ativa o crescimento bacteriano, podem ocorrer problemas de emulsão, complicando a separação entre óleo e água;
- A determinação do raio de influência de poços de 'bioslurping' ainda continua um desafio.

Implementação do sistema

Testes piloto devem ser feitos antes da implantação do sistema final para se avaliar o raio de influência do poço de extração. O número total de poços necessários para restauração completa do local dependerá dos resultados obtidos nesta fase. Deve-se considerar que alguns, senão todos os poços utilizados no teste piloto podem ser reutilizados no sistema de recuperação final.

Operação do sistema

Durante a fase de extração predominante de fase livre, o sistema deve ser operado de modo que um mínimo de água seja extraída para não sobrecarregar os separadores de fase. Quando a maior parte do produto residual tiver sido removida, os tubos de aspiração podem ser elevados para que o sistema opere como um sistema de extração de vapores ou bioventilação.

A verificação do rendimento do sistema deve incluir as seguintes observações:

- Anotação dos volumes de líquido removidos;
- Medida semanal de concentração dos contaminantes no gás extraído;
- Medida semanal da concentração dos contaminantes na água extraída;
- Medida semanal da espessura de fase livre nos poços;
- Estimativa do volume de produto remanescente em fase residual através do modelo de Charbeneau et al (1999).

Referências

- Charbeneau, R., Johns, R., Lake, L and McAdams, M. 1999 Free Products Recovery of Hydrocarbon Liquids, American Petroleum Institute, Pub. 4682
- Hoepfel, R.E., Kittel, J.A., Goetz, F.E., Hinchee, R E., Abbott, J.E. 1995 Bioslurping technology applications at naval middle distillate fuel remediation sites; In Applied Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons; R. Hinchee, J.A. Kittel, H.J. Reisinger, Ed.; Battelle Press: Columbus, OH; 3(6), p. 389-399.
- Leeson, A., Kittel, J.A., Hinchee, R.E., Miller, R.N., Haas, RE., Hoepfel, R.E. 1995 Test plan and technical protocol for bioslurping; In Applied Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons; R. Hinchee, J.A. Kittel, H.J. Reisinger, Ed.; Battelle Press: Columbus, OH; 3(6), p. 335-347.
- Miller, R.R , 1996. Bioslurping, TO-96-05; Ground-Water Technologies Analysis CenterGWRTAC, 14 pp.
- Millette, D., Delisle, S., Sanschagrin, S., Greer, C.W. 2000. Etude de faisabilite de la bioventilation a l'Aeroport de Sept-Iles - Projet de demonstration technologique; Institut de recherche en biotechnologie.
- Millette, D., Thibault, R., Charlebois, S., Samson, R., Orban, H.J. 1997. Bioslurping pilot test in a silty low-permeability soil; In Sixth Symposium and Exhibition on Groundwater and Soil Remediation; Palais des Congres de Montreal, March 18-21, 83-103.
- Millette, D., D. Bourbeau, and P. Blackburn. 2001. Mise en place d'un projet de bioaspiration pour la restauration due deversement d'huile a chauffage survenu en terrain sableux permeable. in Americana - Contaminated Sites Technical Sessions. Montreal Convention Centre, March 28-30.
- Nyer, E.K., Kidd, D.F , Palmer, RL, Grossman, T.L., Fam, S., John II, F.J., Boettcher, G., Suthersan, S.S. 1996. In situ treatment technology - CRC Press Inc.: Boca Raton. FL: 344 pp.

Wickramanayake, G.B., Kittel, J.A., Place, M.C., Hoeppel, R., Walker, A., Drescher, E., Gibbs, J T, 1996.
Best practices manual for bioslurping; TM-2191-ENV; Naval Facilities Engineering Service
Center.

NAPL, DNAPL & LNAPL

(Abas Informa, Julho de 2002)

Não somente os economistas, mas os povos de língua inglesa e, particularmente, os americanos gostam muito de criar e usar siglas. E as três do título acima não são exceção, fazendo parte do uso diário e também folclore da hidrogeologia de contaminação. Este último, o folclore, muito menos conhecido.

A definição das siglas acima tem uma estória interessante. O grupo de hidro de contaminação de Waterloo, o local conhecido internacionalmente pelas pesquisas e desenvolvimento do conhecimento desta área, tinha como um dos seus líderes o Dr. John Cherry (para os não iniciados, autor do livro Groundwater em parceria com Dr. Allan Freezc, de 1979, um clássico da literatura especializada).

Este grupo idealizou e montou um "shortcourse", um curso de curta duração, voltado aos profissionais da área de hidro de contaminação com o objetivo de mostrar os avanços da área e, na medida do possível, formar opiniões e disseminar os conhecimentos, fortalecendo esta área do conhecimento e também fazendo uma publicidade de Waterloo. O curso agregava professores de várias disciplinas, sendo relativamente abrangente. Dentre eles, o prof. James Barker, especializado em comportamento e remediação (principalmente degradação) de hidrocarbonetos de petróleo, o prof. Emil Frind, 'pai' da modelagem matemática de águas

subterrâneas, prof. Ed Sudicky, especializado em métodos estocásticos para modelagem matemática, prof. Eric Reardon, especializado em hidrogeoquímica inorgânica: prof. Bob Gillham, especializado em zona não-saturada, além do próprio prof. Cherry, especializado em contaminantes organoclorados. Nada menos do que os nomes mais importantes da hidro de contaminação.

Dentre os alunos participantes, pessoal das agências de meio ambiente, além de inúmeros consultores sequiosos por informações valiosas que os mestres tão ilustres poderiam acrescentar. Durante um dos intervalos do curso ('coffee-breaks'), um dos consultores interpelou o prof. Cherry se eles iriam falar sobre DNAPL (lê-se 'dinépou') no curso. Ele, que nunca havia ouvido tal sigla antes, não se fez de rogado e respondeu: claro ('of course')!! Continuaram conversando e, posteriormente, ele chega para o prof. Barker e pergunta se este sabia do que se tratava DNAPL. O prof. Barker também não sabia do que se tratava. Perguntaram para mais um ou outro professor, que também não tinham ideia.

Como doutos que eram, não mostraram apreensão de modo a disfarçar a ignorância e saíram à procura da resposta. Mais um coffe-break e, durante uma conversa com outros consultores, alguém mencionou o significado (*Dense Non Aqueous Phase Liquid* - líquido imiscível e mais denso do que a água). Alívio geral. O prof. Cherry era um especialista no assunto e não conhecia o jargão, originado na consultoria. Os termos LNAPL - lê-se 'elnépou' (*Light Non-Aqueous Phase Liquid* - líquido imiscível menos denso do que a água) e NAPL - lê-se 'nepou' (para qualquer líquido imiscível) têm a mesma história.

Ainda hoje, quando os termos já estão se incorporando no nosso jargão nacional, há puristas que consideram estes termos imprecisos, uma vez que os compostos em questão não são exatamente imiscíveis, pois apresentam uma solubilidade baixa. Mas essa é uma outra estória, agora é tarde, estes termos já foram consagrados pelo uso.

Momento hidrogeológico

(Abas Informa, Agosto de 2002)

CPI de áreas contaminadas? Hidrogeólogo andando em helicóptero da Globo? Pois é, estas coisas estão no nosso dia a dia. Esse é um grande momento para os hidrogeólogos. Eu me recordo muito bem de quando iniciei na área de hidrogeologia de contaminação (em 1989) e fizemos análises de BTEX e os resultados mostraram valores da ordem de partes por bilhão: o cliente respondeu, 'me traz que eu bebo esta água'! Disso a CPI é muita mudança para tão pouco tempo.

Antes de todo o justificado interesse pela defesa do meio ambiente em que vivemos, como apresentado no editorial da última edição da Ground Water (vol.40, N° 4, Julho-Agosto 2002), os hidrogeólogos em grande quantidade, podendo-se considerar mesmo que não existe desemprego para hidrogeólogos ao menos no Estado de São Paulo. E esta demanda, em minha humilde análise, ainda está somente em seu início.

Os problemas ambientais representados pela contaminação de solo e de água subterrânea são de muito maior dificuldade e custo de remediação do que aqueles representados por emissões atmosféricas e efluentes. Avaliações hidrogeológicas com detalhe e precisão são onerosas e complicadas, envolvendo um grande número de profissionais, desde perfuradores, fornecedores de equipamentos e materiais, topógrafos, químicos etc., todos

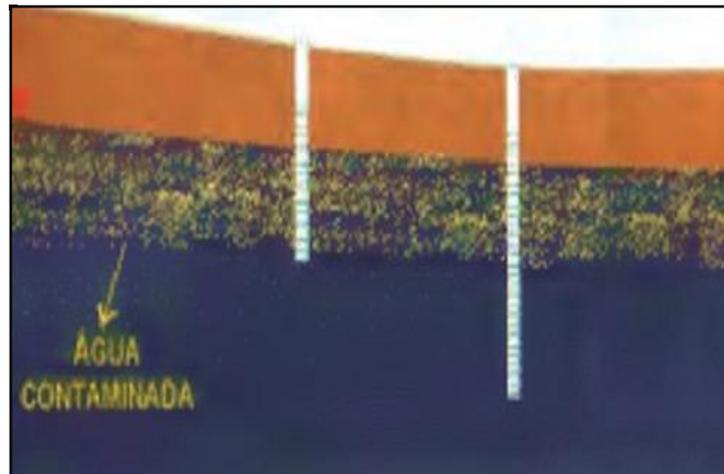
orquestrados por hidrogeólogos. Há ainda uma quantidade imensa de trabalho somente relacionado à avaliação de locais. Além disso, há a remediação, que também requer muito trabalho de hidrogeologia para sua execução. Neste caso, é importante mencionar que os grandes trabalhos de remediação de solo e água subterrânea não são realizados pelos hidrogeólogos e, sim, por grandes empresas capacitadas para isso (o volume de trabalho e capital assim os requer). Com a vinda de grandes grupos de tratamento de resíduo (solo e água contaminada incluídos) movidos pelo potencial do nosso mercado, deverá acentuar-se ainda mais a demanda por hidrogeólogos, uma vez que nós estamos no início da escala nós somos quem determina o quanto de solo e água subterrânea devem ser tratados e, em última análise, de que forma (sim, isto faz parte da formação de um hidrogeólogo de contaminação).

Portanto, às vésperas do nosso XII Congresso Brasileiro de Águas subterrâneas, nossas perspectivas são muito boas. Não é pouco para quem vê a situação do país no momento. Alguém aí quer andar de helicóptero da Globo?

A dispersão e o poço seco

(Abas Informa, Novembro de 2002)

Poços de monitoramento secos nunca são bem vindos e, em geral, são encarados como erros grosseiros do hidrogeólogo de plantão. Seria sempre assim?



Os poços de monitoramento são projetados para se obter informações de alta confiabilidade sobre a qualidade da água subterrânea investigada. Ao se perfurar o poço e se atravessar completamente a zona da contaminação, estamos obtendo uma amostra representativa da

integração de todos os valores de concentração da zona atravessada pelo poço. Se quisermos uma definição da estratificação de concentrações ao longo do perfil avaliado, devemos recorrer ao uso dos chamados poços de monitoramento multinível, onde as seções filtrantes, isto é, os intervalos por onde a água pode adentrar ao poço, são de dimensões reduzidas.

A estratificação ou distribuição das concentrações ao longo do perfil vertical avaliado depende de vários fatores, entre eles a dispersão hidrodinâmica dos contaminantes no meio poroso. Esta é a consequência da mistura gradual que ocorre entre a solução que contem os contaminantes (fase dissolvida) ao ser levada pelo fluxo da água subterrânea e a água pré-existente nos poros. O resultado mensurável da dispersão ao longo da trajetória percorrida pela pluma de contaminação subterrânea é o decréscimo das concentrações, semelhante ao da diluição. Em última análise, caso uma contaminação progrida indefinidamente sem interferências, ela tenderá ter valores de concentração inferiores aos valores legais estabelecidos para os compostos presentes na pluma, simplesmente por dispersão.

Mas a dispersão é muito diferente para as direções longitudinal e transversal, isto é, respectivamente, ao longo do sentido de progressão da pluma pelo fluxo da água subterrânea e perpendicular a este, quer vertical ou lateral. Para se ter ideia de valores aproximados de dispersão, a dispersão longitudinal corresponde a 10% da distância percorrida pela pluma, e a transversal, a 1%. Por exemplo, caso uma pluma tenha percorrido a distância de 100 metros, ela terá uma dispersão longitudinal de 10 metros, o que corresponde à frente da pluma ter 10 metros adiante do esperado ao se considerar somente o fluxo de água subterrânea e também 10 metros para trás. Para a mesma pluma, a dispersão transversal seria de 1 metro (para qualquer lado, para cima ou para baixo).

Ao considerarmos, portanto, uma pluma de um composto orgânico menos denso do que a água subterrânea (fase dissolvida exclusivamente), que tenha percorrido a distância do exemplo acima, e instalarmos um poço de monitoramento com seção filtrante 2 m abaixo do nível d'água no momento da investigação, considerando-se a dispersão transversal, estaríamos atravessando com grande margem de acerto a totalidade da extensão vertical da pluma. Ao perfurarmos muito abaixo desta profundidade, pode-se incorrer num erro de avaliação, uma

vez que água não contaminada estaria fazendo parte da nossa amostra, concorrendo para o decréscimo da concentração que tentamos encontrar.

Portanto, ao tratar-se de plumas dissolvidas de compostos menos densos, por uma precaução da avaliação, pode-se incorrer no problema de que a variação sazonal do nível d'água venha a ser suficiente para que nosso poço de monitoramento apareça seco no período de estiagem, caso este tenha sido construído durante o maior nível d'água sazonal. Poços secos, portanto, nem sempre refletem em hidrogeologia mal planejada e executada.

Subterrâneo do Campo Santo

(Abas Informa, Abril de 2003)

Praticamos uma longa vida de boas ações e trabalho dedicado. Depois disso morreremos. Final da estória. Bem, não exatamente. Após nossa passagem, quando nossa exausta carcaça repousa sete palmos abaixo da superfície, começa um longo trabalho de decomposição promovido por uma comunidade tão imensa quanto variada de microorganismos.

Um dos resultados deste processo lento é a lixiviação de sais, alguns metais, matéria orgânica e microorganismos, transferindo-os para o solo e água subterrânea. Portanto, analisando-se pelo aspecto técnico, um cemitério é uma fonte potencial de contaminação de solo e água subterrânea.

Os cemitérios, palavra de origem grega que significa 'dormitório', estão localizados, em sua grande maioria, em áreas de topografia mais elevada. Isto é resultado de uma escolha que privilegia os pontos onde o nível d'água subterrânea encontra-se mais profundo, favorecendo a escavação de covas secas. Precisamente pelas suas características topográficas estes locais tendem a serem áreas de recarga do aquífero raso, isto é, locais onde a água escoar preferencialmente para o manancial subterrâneo, ao contrário de áreas de descarga, como rios, por exemplo, onde a água escoar preferencialmente para fora do aquífero.

A localização adequada da necrópole, portanto, favorece o transporte da matéria oriunda da decomposição para a água subterrânea.

A decomposição da matéria orgânica pela ação dos microorganismos provoca o consumo de oxigênio da água subterrânea, além do consumo de outros aceptores de elétrons responsáveis pela reação química da decomposição. O resultado disso é a criação de um ambiente subterrâneo redutor e mais ácido do que o ambiente natural. Essa alteração das condições provoca a dissolução de metais em água subterrânea, tanto metais provenientes dos nossos corpos quanto aqueles que encontravam-se fixados no próprio solo e que foram mobilizados pela alteração ocorrida. Aumentando-se o tamanho da necrópole, facilmente se compreende a potencialização do problema pelo aumento de matéria orgânica e pelo potencial de contaminação que pode ser gerada.

Além disso, há uma preocupação maior com bactérias, microorganismos diversos que podem ser transportados pela água subterrânea. Embora exista um antigo consenso em relação às distâncias que as bactérias podem ser transportadas a partir de uma fonte de contaminação, que menciona 32 m (este número é proveniente da transformação de unidades a partir de 100 pés), há pesquisas indicando a presença de bactérias a distâncias superiores a 500 m, mesmo alguns vírus foram encontrados em distâncias até então consideradas improváveis.

Os campos-santos merecem atenção ambiental no sentido da preservação das comunidades localizadas a jusante destes locais, visando a preservação da qualidade de sua água subterrânea, o vetor para transmissão de riscos potenciais.

Como todo morto é bom, cabe a nós mesmos garantir que nosso descanso transforme em final feliz a nossa passagem desta para melhor, permitindo que os mananciais por ventura ameaçada possam ser preservados. Descansemos em paz.

PS: Como tudo o que é vivo muda, a partir desta edição nossa seção passa a se chamar **"SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA"**.

Vamos esperar um novo acidente?

(Abas Informa, Maio de 2003)

Na edição de março/abril de 2003 da Revista Saneamento Ambiental, meu amigo e editor Francisco Alves apresentou um editorial alarmante e oportuno sobre o problema dos passivos ambientais, algo que toca diretamente no futuro do nosso mercado de hidrogeologia de contaminação. Por isso, aproveitando a gentileza de sua permissão, reproduzo neste espaço o seu texto. Obrigado Chico pelo brilhantismo e coragem.

“No início de abril, uma parte da população dos estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro foi surpreendida com a notícia de mais um grave acidente ambiental, desta vez, causado pelo rompimento de uma barragem de armazenamento de produtos químicos utilizados na fabricação de papel pela Cataguazes. O acidente lançou nos rios Pomba e Paraíba do Sul — que em seu caminho para o Atlântico abastecem a população de diversas cidades dos dois estados — nada menos que 1,5 bilhão de litros de um licor contendo soda cáustica e lignina, substâncias utilizadas no branqueamento da celulose. Com o problema da contaminação, o abastecimento de água foi suspenso em vários municípios e ainda não se conseguiu mensurar exatamente o tamanho do estrago. O que se sabe é que, por sua dimensão, trata-se de um dos mais graves acidentes ambientais já ocorridos no País. Por ironia do destino, a Cataguazes, responsável pelo acidente, pode ser considerada uma empresa ambiental, já que, atualmente, tem na reciclagem de papel sua principal atividade. Na verdade, a

barragem que se rompeu representa um passivo ambiental que foi sendo acumulado ao longo dos anos e que chegou a um ponto em que não pode mais ser contido.

O episódio chamou a atenção de ambientalistas e autoridades governamentais para um problema seríssimo, ao qual não tem sido dada a devida atenção, qual seja, a existência de passivos ambientais que se constituem em verdadeiras bombas-relógio as quais, de um dia para o outro, podem explodir, gerando danos irreparáveis ao meio ambiente e à população. É sabido, por aqueles que acompanham o dia-a-dia do meio ambiente no Brasil, que há diversos passivos importantes espalhados pelas regiões industrializadas do País. São passivos que, da mesma maneira que aquela da Cataguazes, foram sendo gerados ao longo de décadas de atividade industrial, mesmo porque devemos sempre lembrar que o controle ambiental no País ainda é uma atividade recente. A primeira Resolução Conama, que efetivamente criou normas de controle ambiental no Brasil, data de 1986, portanto tem menos de 20 anos. Porém, a consciência da importância da questão ambiental nas empresas é muito mais recente: a partir da Rio 92 é que a indústria começou a se preocupar com o meio ambiente, seja por necessidade interna, seja por pressão da sociedade. Mas a industrialização no País é muito mais antiga. E o que foi feito com os resíduos gerados ao longo de décadas de atividade industrial? Lembramos que, antes, os processos industriais, inclusive por limitações tecnológicas, geravam muito mais resíduos do que hoje. Boa parte foi sendo enterrada por aí, ou deixada em barragens que um dia transbordam, se rompem ou desmoronam.

O acidente da Cataguazes, assim como a descoberta de sítios contaminados em Paulínia, Cubatão e outros locais do estado de São Paulo, por exemplo, são um alerta no sentido de que urge adotar medidas que conduzam a um começo de solução do problema. E o primeiro passo, a ser dado pelo governo, em colaboração com as entidades empresariais e organizações sociais, é realizar um amplo levantamento de todos os passivos ambientais existentes, e seus respectivos responsáveis para, a partir daí, estabelecer um plano para desativação dessas bombas-relógio.

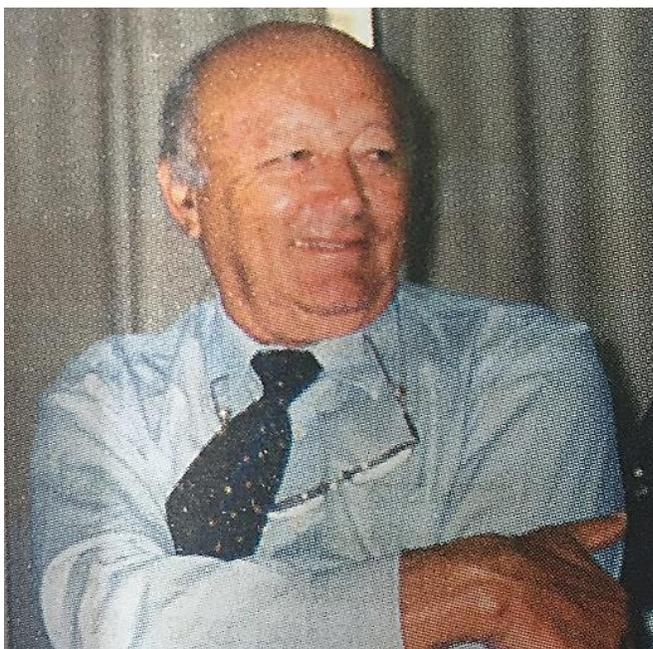
Enquanto isto, podem ser adotadas medidas emergenciais, para evitar que o problema continue se agravando, como por exemplo impedir que os aterros para lixo domiciliar

recebam resíduos provenientes da atividade empresarial e que se obrigue as empresas a apresentar, num determinado prazo, uma declaração informando quanto elas geram de resíduo, quais os tipos de resíduos, qual o tratamento dado aos mesmos, quanto há de resíduo estocado à espera de tratamento e de que forma eles estão acondicionados. Isto permitiria, pelo menos, de imediato, conhecer a realidade atual da geração e estoque de resíduos nas empresas.

O que não dá é para ficar esperando um próximo acidente e achar que a simples punição dos responsáveis será suficiente para resolver o problema. Se multa e prisão por si resolvessem, o Brasil não teria tanta criminalidade.” (Francisco Alves)

O Aldo e o planeta visto de Marte

(Abas Informa, Junho de 2003)



Poucos são aqueles, em qualquer área do conhecimento, que uma breve menção ao nome já é suficiente. No meu modesto conhecimento não sei de outra associação profissional que disponha de uma coluna do Aldo, ou do Paulo, ou do Pedro ou quem quer que seja. Não é pouco o tampouco imerecido para o trabalho que o Aldo fez e faz pela ABAS e pelas águas subterrâneas. Para mim e, creio, para todos aqueles que trabalham *em* escalas muito maiores, ler os números do Aldo que mencionam quilômetros cúbicos *de* água é interessante o impressionante, mas que só esta semana me foi bem definida por um aluno: os artigos do Aldo parecem que mostram nosso planeta visto de Marte. Mostram uma visão global que poucos podem oferecer.

Esta observação deu um empurrão final a um texto que tenho ensaiado apresentar neste meu espaço: existe na nossa comunidade ao menos um candidato que seja a ser um novo Aldo? Longa vida ao Aldo, não me interpretem mal. Com todas as críticas que se pode fazer à atuação do Aldo ao longo de sua carreira, afinal ele é humano (e não marciano, como o título pode induzir a crer), seus méritos e conquistas facilmente eclipsam seus eventuais lapsos. Diz a biologia que 80% do corpo humano é feito de água, no caso do Aldo é água subterrânea. Brincadeiras à parte, a questão real sobre a existência de um novo Aldo baseia-se na ideia de que alguém, ou um grupo de pessoas, ou a própria associação como um todo, personifique a defesa do uso da água subterrânea de forma a unir os profissionais, quer sejam eles perfuradores educadores ou profissionais de meio ambiente. Vejo que a ABAS é o retrato do empenho do que o Aldo representa, no sentido da hidrogeologia de produção de água e da hidrogeoquímica de aquíferos. Hoje somos mais do que isso. A quantidade de hidrogeólogos que trabalham com contaminação de aquíferos em muito supera aqueles empregados em produção de água. A quantidade de artigos apresentados sobre o tema nos últimos congressos da ABAS é um reflexo disso. E, ao contrário dos perfuradores de poços, as empresas de consultoria em meio ambiente, talvez a única outra indústria onde hidrogeólogos são proprietários, montaram uma associação própria para defesa dos seus interesses. Não teriam tido espaço na ABAS? Vejo ainda em congressos de remediação de solo e água subterrânea, feito por químicos, engenheiros civis, engenheiros químicos, engenheiros sanitaristas, biólogos e outros profissionais. Não seria isso tudo cabível dentro da ABAS? O que é que estamos esperando?

Creio que a ABAS deva refletir a mudança de enfoque e de escala de trabalho. Essa é uma visão de quem olha nosso planeta da Terra e respeita, fascinado, a visão vinda de Marte.

Visão Otimista

(Abas Informa, Agosto de 2003)

O mercado de hidrogeologia de contaminação no Brasil é hoje um fato consumado. Grande parte dos profissionais de geologia sai de seus cursos para ingressar no mercado de trabalho como hidrogeólogos de contaminação, significando que deverão dedicar seus esforços no sentido de aplicarem conceitos básicos de hidrogeologia de fluxo de água subterrânea, além de terem de aprender quase todo o transporte de contaminantes e métodos de campo nas próprias empresas, uma vez que os cursos ainda não se adaptaram a esta nova demanda.

Este mercado tem como força propulsora a existência de legislação específica e de técnicos de órgãos ambientais que as implementem. Tudo isso é um processo educacional e toda educação exige necessariamente tempo. Portanto, o que se tem hoje no país é um quadro desigual, com alguns estados liderando o processo de fiscalização e controle, mas com uma evolução rápida dos demais, uma vez que o nível de solicitação da sociedade tem se mostrado elevado.

Há ainda um desnivelamento tanto entre os técnicos dos órgãos de controle quanto entre as empresas prestadoras de serviço. Como em qualquer mercado, algumas empresas

procuram manter-se na fronteira do conhecimento, da mesma forma como o fazem os órgãos de controle. Quanto maior o nível de conhecimento, maior o nível de exigência.

O restante do mercado vai praticamente a reboque, procurando atualizar-se para poder atender o nível de exigência. Nesta corrida, temos tanto empresas nacionais quanto estrangeiras no mercado.

Por tratar-se de um mercado novo e atraente, várias empresas internacionais entraram no país, quer através do início de escritórios próprios (alguns poucos casos), quer através da compra ou fusão com empresas locais (vários casos).

As empresas nacionais que perseveraram no mercado são aquelas que já se estabeleceram e possuem a capacidade financeira e administrativa de manter-se na fronteira do conhecimento. Há ainda as pequenas empresas que estão apenas se iniciando (que se diferenciam pouco de prestadores de serviço autônomos).

As empresas internacionais aqui presentes procuram reproduzir o que os mercados internacionais já apresentaram, com uma vantagem de se evitarem erros já cometidos anteriormente. Em qualquer das situações, tanto empresas nacionais quanto estrangeiras, ainda há uma grande demanda por profissionais qualificados, não disponíveis na quantidade e qualidade solicitada por essa demanda.

O foco dos hidrogeólogos atualmente pode ser tanto a hidrogeologia de contaminação quanto a hidrogeologia de produção de água. Por ser a água uma bem cada vez mais valioso (2003 é o ano internacional da água), tanto a sua recuperação quanto a sua produção são valorizadas. Assim como é valorizada sua preservação. Hoje a preocupação com a prevenção a contaminação é uma cultura empresarial importante, uma vez que acidentes que possam gerar contaminação implicam necessariamente em gastos e redução de lucros. Mais do que isso, implicam em crime ambiental.

Os campos da hidrogeologia levam a uma valorização do mercado de produção de água, uma vez que os poços deverão seguir padrões de qualidade mais rígidos, associados a um conhecimento ambiental maior, para que os aquíferos sejam considerados parte do meio

ambiente como um todo. Isso significa valor agregado. Exceente para o mercado de hidrogeologia. E uma visão otimista a que antecipamos para a hidrogeologia no país neste início de século.

Água, para geólogos, significa água subterrânea

(Abas Informa, Julho de 2004)



Aproveito a oportunidade de trazer aos hidrogeólogos uma rápida entrevista com o Dr. James F. Barker, pesquisador da Universidade de Waterloo, no Canadá, realizada por ocasião do Seminário Internacional sobre Remediação de Locais Contaminados, realizado em julho próximo passado. Ele acompanhou a criação e desenvolvimento do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas naquela instituição, tanto como aluno de doutorado

quanto como pesquisador e professor. A história desse famoso centro muitas vezes confunde-se com a própria história da hidrogeologia de contaminação, outras vezes a antecipa.

A presença do Dr. Barker no primeiro Seminário Internacional sobre Remediação de Locais Contaminados é emblemática por se tratar de um dos maiores nomes mundiais da área de hidrogeologia de contaminação no presente momento, que também tem ligações com o Brasil através de pesquisas e do seu interesse científico, além de ligações afetivas com nosso país e nosso povo. Marca, portanto, um início auspicioso para este evento que promete ser o ponto de encontro dos profissionais dessa área no nosso país.

Em primeiro lugar, o Sr. poderia nos contar como se tornou um hidrogeólogo e como acabou chegando a Waterloo?

Barker: Eu trabalhava na área de exploração para uma companhia petrolífera após ter terminado meu mestrado. Eu tinha um interesse por pesquisa e soube que água era uma boa área de trabalho. Para um geólogo, água significa água subterrânea. A Universidade de Waterloo havia apenas iniciado seu programa de Doutorado (PhD) em torno de 1974 e foi então que eu me mudei para Waterloo. E fiquei nessa área do conhecimento desde aqui cheguei. Certamente foi muito entusiasmante uma vez que aquela área de pesquisas tinha de fato apenas começado no Canadá.

Waterloo é reconhecida mundialmente como o principal centro de excelência em pesquisa em hidrogeologia de contaminação. O Sr. poderia nos falar um pouquinho da sua interessante história e dos seus pesquisadores? E como é que o campo de pesquisas de Borden entrou nessa história?

Barker: Waterloo queria ser diferente das outras escolas de Geologia e Ciências da Terra do Canadá e então decidiu focar a Geologia de Engenharia e a Hidrogeologia. Bob Farvolden (já falecido) havia sido contratado no início dos anos 70 e foi capaz de atrair John Cherry e Peter Fritz para Waterloo. O sucesso desse grupo permitiu que mais professores fossem contratados e Waterloo então deslançou. Foi uma combinação de pessoal talentoso e

ótimo momento. O campo de experimentos de Borden foi crítico para o nosso sucesso até os anos 90. Nós éramos a única universidade que possuía uma permissão para lançar contaminantes na água subterrânea até aquela época. John Cherry e outros andavam frustrados com estudos de casos reais de plumas de contaminação de água subterrânea porque as fontes geradoras eram praticamente desconhecidas (onde, quando, quanto?). Ele teve a ideia de solucionar esse problema da pesquisa através de gerarmos nossas próprias contaminações. Desde os anos 80 Borden tem sido usado para a demonstração de conceitos como dispersão, degradação, dissolução de produtos imiscíveis e também para desenvolver e demonstrar técnicas de monitoramento de água subterrânea e tecnologias de remediação como as barreiras reativas de Fe⁰.

Como um observador do desenvolvimento recente da hidrogeologia de contaminação, comparando com a história passada, o Sr. poderia tentar fazer alguma previsão para o futuro desta área?

Barker: Acredito que a maior parte das pesquisas essenciais, de conceitos principais, já foi realizada. O campo do conhecimento está maduro. Os conceitos estão bem compreendidos. Deverão acontecer refinamentos contínuos nas tecnologias de remediação no futuro e aplicações melhores dos conhecimentos atuais. Mas, quem sabe, podem existir grandes novidades que apenas estejam esperando por bons pesquisadores para virem à tona.

O Sr. já visitou algumas vezes o Brasil, sendo a primeira vez no início dos anos 90. Que mudanças importantes o Sr. nota da sua primeira visita para esta última?

Barker: Agora existe uma comunidade de pesquisadores bem estabelecida na área de hidrogeologia de contaminação e um rápido desenvolvimento de experiência prática na investigação e na remediação de locais contaminados. Também me parece claro que a CETESB, que é a agência ambiental com a qual tive contato, amadureceu em termos de regulamentação. Pesquisadores brasileiros estão ficando conhecidos internacionalmente e estão fadados a produzir suas próprias pesquisas de nível internacional, não somente seguir os padrões da América do Norte e Europa.

Que pesquisa específica poderia ser desenvolvida no Brasil que é particular ao nosso país? Que perspectiva o Sr. vislumbra de uma cooperação com pesquisadores no Brasil?

Barker: Eu fico um pouco desapontado por não conseguirmos ainda fazer um bom uso da experiência do Brasil com o uso do etanol na gasolina. A América do Norte estão andando nesta mesma direção e os problemas de contaminação que nós encontraremos poderiam ser antecipados a partir de experiências práticas e de pesquisas realizadas no Brasil. Esta oportunidade está sendo perdida rapidamente. A remediação de solos e água subterrânea em climas mais quentes é outra oportunidade no Brasil. Possuindo uma indústria de petróleo de excelente nível internacional como a Petrobras também deveria servir como oportunidade para o avanço de pesquisas em água subterrânea relacionadas ao petróleo que ultrapassem os problemas de postos de combustíveis relacionados ao vazamento de tanques subterrâneos. Na verdade, a cooperação deve ser entre USP, CETESB (e outras universidades e agências ambientais) e as indústrias com problemas ambientais como a própria Petrobras. Waterloo sempre demonstrou interesse em realizar pesquisas em colaboração com o Brasil. Nós nos beneficiamos de excelentes alunos de doutorado (PhD) brasileiros (Everton de Oliveira, Nilson Guiguer e vários outros) e pretendemos continuar assim.

Acredito que se USP e outros centros de pesquisa do Brasil puderem identificar necessidades nas quais Waterloo possa ajudar, a cooperação certamente ocorrerá.

Qual foi sua impressão do SIRLC (Seminário Internacional sobre Remediação de Locais Contaminados)? Qual a importância para os profissionais brasileiros participação de eventos desse tipo?

Barker: Eu fiquei muito bem impressionado pela grande quantidade de participantes. Me parece que é uma excelente oportunidade para que profissionais possam trocar ideias e experiências. Gostei da combinação de resultados de pesquisa com experiência prática dos consultores presentes. Também me pareceu muito estimulante a presença conjunta dos proprietários dos problemas ambientais e de técnicos das agências

ambientais. Sem dúvida, uma melhor remediação e maior proteção ambiental deverá brotar de interação tão boa entre a indústria, agências ambientais, consultores, prestadores de serviços e pesquisadores.

Há algo mais que o Sr. gostaria de dizer da sua audiência no Brasil?

Barker: Gostaria de agradecer pela oportunidade de mais uma vez observar o desenvolvimento do Brasil nesta área e de participar neste seminário de sucesso.

Atividade agrícola: há risco?

(Abas Informa, Agosto/ Setembro de 2004)

Na contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos, os combustíveis e os defensivos agrícolas apresentam comportamentos que podem ser considerados



praticamente antípodas. Os principais contaminantes presentes na gasolina são compostos com grande mobilidade e baixa persistência. Os principais compostos formadores dos defensivos agrícolas são pouquíssimos móveis e muito persistentes. Os primeiros tendem a

se dissolver na água subterrânea. Os últimos tendem a se adsorver no solo. Essa dicotomia se estende também na área legal, ainda que por razões diversas. E finalmente temos as diferenças de mercado na hidrogeologia de contaminação no nosso país.

Depósitos de combustível, em todas suas formas, quer sejam tanques enterrados de postos de gasolina, quer sejam tanques aéreos de bases de distribuição e refinarias, quer sejam, tubulações enterradas e aéreas, tubovias etc., representam fontes potenciais de contaminação extremamente corriqueiras, presentes no nosso dia a dia afinal, os automóveis são responsáveis pelo consumo de quase metade de todo o petróleo produzido no mundo.

Por esse mesmo motivo estes contaminantes foram muito estudados e, em geral, encontra-se na dianteira das ações corretivas.

Defensivos agrícolas quer sejam pesticidas ou herbicidas, representam fontes potenciais extensas, pois sua aplicação acontece em grandes áreas agriculturáveis. Também estes são relativamente bem estudados e são alvo de ambientalistas. Devido à sua natureza mais complexa e mais variada na composição, as ações corretivas demoram mais para serem disparadas. Além dos defensivos, na agricultura ainda somam-se problemas potenciais através da utilização de adubos e fertilizantes.

Os combustíveis fósseis apresentam como principais contaminantes os monoaromáticos denominados coletivamente por BTEX, acrônimo para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Estes compostos encontram-se presentes na gasolina e, em menor proporção, no diesel e óleos mais pesados.

Alguns poliaromáticos como o benzo (a) pireno, presentes no diesel, também são alvos ambientais. Estes compostos são carcinogênicos, sendo o benzeno e o benzo(a) pireno reconhecidamente cancerígenos. Os monoaromáticos, que são os contaminantes mais comuns nos depósitos de combustíveis, apresentam solubilidade relativamente elevada, da ordem de poucos miligramas por litro, ainda assim pelo menos três ordens de grandeza acima dos limites de potabilidade. Esta característica os torna muito móveis, pois a água

subterrânea é o elemento mais móvel em superfície. Por serem facilmente degradados, tendem a formar plumas de contaminação de pequena extensão.

Os defensivos agrícolas são compostos de cadeias carbônicas maiores e mais complexas. Em geral, por serem altamente hidrofóbicos, apresentam solubilidade baixa e tendem a ficar adsorvidos no solo, apresentando baixíssima mobilidade. Por isso são contaminantes de solo e não de água subterrânea.

A atuação dos órgãos oficiais de meio ambiente é decisiva na existência de ações preventivas e corretivas. Meio ambiente ainda é visto como gasto para a maioria das empresas, cultura que é responsável pela limitação das atividades preventivas. De uma forma clara, quanto mais atuante o poder público melhor os efeitos no meio ambiente. Assim, o mercado de trabalho para os hidrogeólogos de contaminação é determinado diretamente por estes níveis de atuação. Os depósitos de combustíveis têm recebido, em grande parte do país, a atenção merecida, embora ainda exista a maior parte dos trabalhos de avaliação e remediação esperando para ser feita. Já a atividade agrícola não está subordinada ao mesmo procedimento, uma vez que a aplicação de defensivos não requer licenciamento, o que impossibilita os órgãos de meio ambiente de atuarem nesta área. A aplicação de defensivos está subordinada ao Ministério da Agricultura. O reflexo disso é a ausência de controles mais eficazes com relação a solos potencialmente contaminados.

Embora exista uma grande massa de literatura a respeito do comportamento de defensivos no solo, esse conhecimento não tem aplicação no mercado de trabalho, pois os instrumentos geradores de demanda não estão afinados.