



Marcelo Reitor de Castro Faria

**Análise crítica do gerenciamento ambiental de área
contaminada por NAPLs no estado do Rio de Janeiro,
Brasil**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e
Ambiental da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Ana Cristina Malheiros Gonçalves Carvalho

Rio de Janeiro
Julho de 2020



Marcelo Reitor de Castro Faria

**Análise crítica do gerenciamento ambiental de área
contaminada por NAPLs no estado do Rio de Janeiro,
Brasil**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Urbana e Ambiental da PUC-Rio. Aprovada
pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.^a Ana Cristina Malheiros Goncalves Carvalho

Orientador

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - PUC-Rio

Prof. Tácio Mauro Pereira de Campos

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - PUC-Rio

Prof.^a. Maria Claudia Barbosa

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Rio de Janeiro

Julho de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marcelo Reitor de Castro Faria

Bacharel em Geologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, em 2016.

Ficha Catalográfica

Faria, Marcelo Reitor de Castro

Análise crítica do gerenciamento ambiental de área contaminada por NAPLs no estado do Rio de Janeiro, Brasil / Marcelo Reitor de Castro Faria ; orientadora: Ana Cristina Malheiros Gonçalves Carvalho. – 2020.

95f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Civil e Ambiental - Teses. 2. Engenharia Urbana e Ambiental - Teses. 3. Áreas contaminadas. 4. DNAPL. 5. Investigação ambiental. 6. Modelo conceitual. 7. Técnicas de investigação em alta-resolução. I. Carvalho, Ana Cristina Malheiros Gonçalves. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CDD: 624

Agradecimentos

À Dra. Ana Cristina Malheiros Gonçalves Carvalho pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por toda a orientação e conhecimento compartilhados;

À Dra. Maria Claudia Barbosa e ao Dr. Tácio Mauro Pereira de Campos por se disponibilizarem a integrar a banca examinadora deste trabalho;

Ao Ministério Público Federal e seus colaboradores da unidade de Resende, estado do Rio de Janeiro, pela disponibilização de material referente ao estudo e excelente atendimento prestado;

À Tayssa Gondim, pelo apoio incondicional ao longo do curso;

Aos meus pais, Deise e Luiz Maurício, por todo apoio e incentivo dados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Reitor de Castro Faria, Marcelo; Malheiros Gonçalves Carvalho, Ana Cristina (Orientador). **Análise crítica do gerenciamento ambiental de área contaminada por NAPLs no estado do Rio de Janeiro, Brasil.** Rio de Janeiro, 2020. 95p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A atual situação de inconformidade de grande parte do Brasil em relação às diretrizes ambientais estabelecidas através da Resolução CONAMA nº 420/2009 deixa claro os muitos desafios ainda existentes no âmbito do gerenciamento de áreas contaminadas. A análise de um caso real de remediação de uma planta industrial localizada no estado do Rio de Janeiro mostra como técnicas tradicionais de investigação ambiental, hoje consideradas ferramentas limitadas, foram e ainda são a principal base utilizada para a coleta de dados e subsequente tomada de decisões acerca do gerenciamento da área. O *site* em questão teve sua investigação ambiental iniciada ao final dos anos 90, realizada principalmente através de múltiplas campanhas de amostragem de solo e instalação de poços de monitoramento, identificando NAPLs (*Non-aqueous phase liquids*) como contaminantes de interesse. A planta industrial permanece sob intervenção há mais de dez anos sem aplicação de novas ferramentas de caracterização ambiental para aprimoração do modelo conceitual da área (*CSM*). A recente perda de eficiência do sistema de extração bifásica utilizado no local levou à implementação de técnicas de biorremediação estimulada *in situ*. Relatórios de desempenho mostram eficácia mais lenta do que o previsto, o que pode indicar um *CSM* deficiente em informações essenciais sobre as características físicas do meio e distribuição dos contaminantes neste. Dessa forma, sugere-se a caracterização em alta-resolução das porções mais impactadas da área de estudo, permitindo um aprimoramento do modelo conceitual da área e a otimização dos processos de remediação utilizados.

Palavras-chave

Áreas Contaminadas; DNAPL; Investigação Ambiental; Modelo Conceitual; Técnicas de Investigação em Alta-Resolução.

Extended Abstract

Reitor de Castro Faria, Marcelo; Malheiros Gonçalves Carvalho, Ana Cristina (Advisor). **Environmental management review of a NAPL contaminated site in Rio de Janeiro state, Brazil**. Rio de Janeiro, 2020. 95p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Contaminated sites are those in which chemical substances that are potentially harmful to humans or the environment are present in higher concentrations than human established limits or their naturally occurring amounts (Resolução CONAMA nº 420, 2009).

Issues related to contaminated areas are deeply related to the fast-growing population on urban centers and the historical expansion of industrial and commercial activities near those (Sánchez, 2004). The importance of managing contaminated sites became clear after events such as the Love Canal disaster exposed how damaging they could be if left unattended, causing huge, permanent impacts both on human health and the environment (IPT, 2004).

The vast array of chemicals used in the many existing industrial, commercial and agricultural activities include many potential contaminants of different physical and chemical nature. One distinct group of contaminants of particular interest are the NAPL (*non-aqueous phase liquids*), which include substances that when in direct contact with water form a distinct, immiscible phase. Two NAPL subcategories also exist based on their density relatively to water's: LNAPLs (*light non-aqueous phase liquids*), for those whose density is lower than water's, and DNAPLs (*dense non-aqueous phase liquids*), for those whose density is higher than water's. Since contaminants are mostly released near surface levels and migrate downwards due to gravity, their density is of great importance since it dictates their behavior when in contact with groundwater. NAPLs can be present in the environment in different physical forms, called phases (Huling & Weaver, 1991). These substances can dynamically change between phases depending on chemical and physical conditions, making them

potential sources of long-term contamination if not correctly addressed (ITRC, 2009a). DNAPLs demand particular attention since they are capable of penetrating further downward after contacting capillary zones and the water table, and will only stop vertical movement when it encounters a material with low enough permeability to block it or it reaches residual saturation levels. This behavior often generates really complex contaminant distribution patterns that are exceptionally hard to map or predict, making targeting them with investigation or remedial actions a difficult task.

Identifying and analyzing a potentially contaminated area usually relies on three main investigation steps: the preliminary, confirmatory and detailed investigations. Each step focuses on obtaining information from distinct sources and of different detail levels. The preliminary investigation focuses on gathering all existing information about a given area, including historical data about previous activities developed on or near it. The confirmatory step takes place if the preliminary analysis suggests that contamination may have happened, and focuses on obtaining more specific signs of it, such as altered fauna or flora, unusual smells and leakage of liquids or gases. This step may already employ basic investigation and analytical tools to gather and analyze samples. Then, if contamination is confirmed, the detailed investigation takes place in order to obtain specific data about physical properties of the affected area and chemical profiles of the contaminants. This step usually employs a variety of tools and techniques to allow collection of samples on the subsurface, as well as modelling the results in maps and 3D schemes.

All the information obtained throughout the investigation steps is used to construct what is called a conceptual site model (CSM). The CSM is a collection of data about a given site, organized in ways that help responsible parties to identify meaningful information about present contaminants and their distribution, the lateral and vertical extent of the affected area, possible pathways to human or animal exposure, underground water flow rates, and many other parameters and pieces of information that may be valuable when it comes to making decisions about the site. The CSM is the primary tool used by decision makers to support their actions.

Building a CSM relies heavily on data collected by different investigation techniques, the most traditional ones being soil sampling and the installation of aquifer monitoring wells. A wide array of “high-resolution” site characterization (HRSC) techniques has been developed throughout the years in order to allow a more precise definition of parameters, thus helping the CSM be as representative as possible of the actual conditions of a site. It is known that traditional techniques do not offer the necessary means to obtain high levels of detail when gathering data. This, paired with the acknowledgment that contaminated media are mostly heterogeneous by nature, made it even clearer that multiple techniques should be employed and their data used collaboratively for successfully approaching contaminated sites (Ryis, 2012; Suthersan, 2015; Derrite, 2017; Milani, 2017).

In many countries, high-resolution techniques have been used widely in many projects for years now, with proven ability to provide higher levels of detail that is essential to complement traditional techniques. The increased usage of these tools is seen as a cooperative effort between private contractors and public entities and agencies (EPA, 2003b). The development of clear guidelines and legal frameworks are necessary when it comes to shifting from traditional investigation methods to newer, higher-resolution ones. Even whole methodologies such as the Triad have emerged as a much more efficient way of addressing contaminated sites, given that responsible parties have the adequate training and tools available. Triad requires an extensive planning phase in order to identify key decision-making points and possible setbacks during the whole project. It also relies on the usage of HRSC techniques that allow real-time data managing in order to make investigation campaigns as efficient as possible, both cost- and time-wise.

In Brazil, there is still a lot of ground to cover in this matter. Only by 2009 the federal government issued a resolution including basic guidelines and goals for regional agencies for dealing with contaminated areas. Some local agencies, though, such as the Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), have been developing technical guidelines and legal framework for contaminated areas since the 1990s. A survey undertaken in 2015 with data gathered from local

environmental agencies of each one of the 26 Brazilian states showed that most of them were still non-compliant to basic steps such as the creation of contaminated site registries. By 2017, only São Paulo state officially recognized and suggested the use of HRSC in cases with complexities related to the contaminants or physical media. Low levels of demand from local environmental agencies together with scarce technical guidelines and scientific publications ends up limiting the rate at which HRSC is implemented throughout the country. The result is that many complex sites are still mainly addressed by traditional investigation and remediation techniques, leading to long and costly remediation projects that often struggle or fail to meet their goals (IPT, 2014).

This study's goal is to present an overview of the management process of a contaminated site in Resende, a small city in Rio de Janeiro state, Brazil, which has been under intervention for over 10 years now and is still facing difficulties to meet its cleanup goals. The site has complexities associated with both the porous media and contaminants present, and yet hasn't employed any HRSC technique to help refine its original conceptual model. Questions are raised about whether the struggle to meet the established goals is possibly related to a poorly detailed CSM that may need further refinement.

Case Study

The area of interest is characterized as an industrial plant with two main sectors, called South and North Plants. The plants have historically been used in many activities such as the production of pesticides, cleaning, chemical and pharmaceutical products. The South Plant has been deactivated throughout the 1990s, while the North Plant is still operational. Between 1997 and 2002, a series of studies took place in the area in order to identify potential contamination. Both plants were found to be affected, with the South Plant being the most contaminated one. Volatile organic compounds (VOCs) were identified as the main group of contaminants present on the site, mostly chlorinated solvents. NAPLs were detected in the vadose zone and in underground water in

concentrations up to 1,74 g/L. The North Plant was mostly impacted by Toluene (LNAPL) while the South Plant had suffered severe contamination by both LNAPLs and DNAPLs.

Over 400 soil samples and almost 60 monitoring wells were installed on the South Plant during the investigation campaigns. The main sampling campaign was used to elaborate a stratigraphical profile for the site, which is generally composed of alternating layers of sand (4 to 60 meters each) and clay (0 to 10 meters each). This setting creates a total of 4 aquifer units, named Local A, Local B, Intermediate and Regional aquifers. The Local A unit is both the shallowest (5 to 12 meters deep approximately) and most contaminated one. Four main contaminants were selected on the South Plant as the remediation plan targets: Trichloroethylene (TCE), 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA), Cis-1,2-Dichloroethene (cis-1,2-DCE) and Toluene, the latter being the only LNAPL among them.

The first measure taken, by 2003, was the installation of an emergency hydraulic barrier consisting of 8 (up to 22m deep) wells and a water treatment unit. The wells had been installed in order to capture underground water flow from aquifer units Local A and B and prevent it from migrating off-site from the South Plant to a nearby property. In 2006, a soil vapor extraction (SVE) system consisting of 21 wells was designed and implemented in the North Plant in order to remove Toluene from the vadose zone. In 2011, the SVE system was shut down due to reports indicating that the clean-up goals had been met.

By 2008, a dual-phase extraction (DPE) system was selected as the most appropriate technique to remediate the impacted vadose and saturated zones of the South Plant. The initial system consisted of 46 wells: 10 shallow wells, up to 12 m deep, and 36 deep wells, up to 25 m deep. By July 2018, approximately 38.000 kg of VOCs had been removed on the South Plant according to monitoring reports.

In 2016, responsible parties agreed to start a bioremediation pilot-test to help boosting the removal rates of VOCs and reducing their concentrations. A small area of around 90 square meters where the highest contaminant concentrations were being detected was then targeted by injections of biostimulants and zero-valent iron. Though reports indicate that reductive dechlorination is taking place, results are admittedly slower than expected due to

suboptimal pH values and difficulties with the injection and spreading of the stimulant agents due to hard clay layers and lenses. According to early 2019 reports, the remediation activities are expected to remain going until 2022.

Discussion

It is known that late-stage DNAPL sites can remain contaminated over extended periods of time due to mechanisms such as back diffusion, when contaminants stored in lower-permeability units such as clays diffuse into higher-permeability units that have undergone remediation. One notable behavior of the reported contaminant removal rates was that by the start of 2012, approximately 30.000 kg of VOCs had already been removed, meaning that the subsequent 6 years only accounted for 8.000 kg of removed VOCs. The numbers indicate that most of the easily accessed and hydraulic recoverable amounts of VOCs have been quickly reached via the DPE system, which now seems to be limited to natural back-diffusion or desorption rates, slowing the overall process. The system isn't able to capture those contaminants since it relies on water and vapor extraction techniques. This has been acknowledged by recent reports, and is one of the reasons why the bioremediation was considered as an alternative to speed up the process.

Bioremediation is an effective method of enhancing the treatment of sites contaminated by chlorinated solvents (ITRC, 2007; Peale *et al.* 2010; Stroo *et al.*, 2012; Parsons, 2004). The technique relies on optimal physical and chemical conditions for microbial growth and reductive dichlorination reactions to happen at desired rates. The ongoing bioremediation has been reportedly slower than expected due to both physical and chemical aspects of the porous media, which points out the possibility of a poorly executed planning phase. The targeted area's soil actual and optimal pH values and its detailed stratigraphy are information pieces that should have been determined as part of the investigation process and the bioremediation planning phase. Site managers could have used HRSC techniques to better characterize the area of interest and refine the conceptual model in order to make biostimulant injections more accurate and responsive, but instead relied on data already collected by monitoring wells and soil sampling of previous investigation campaigns. A tool provided by the Interstate Technology &

Regulatory Council (ITRC) points the membrane-interface probe (MIP) as an adequate alternative to investigate the Resende site at high-resolution.

Final considerations

A thorough review of the site's CSM is important in order to identify possible data gaps and points where improvements can be made. Scientific and technical literature states clearly that traditional investigation methods are insufficient by themselves to provide enough data in order to build an adequate CSM to address these complex sites. HRSC techniques such as the membrane-interface probe (MIP) are able to investigate multiple parameters in adequate scale to achieve a refined CSM, better suited to dealing with a complex DNAPL setting than the current one built upon data gathered strictly from monitoring wells and soil samples. Ultimately, the Resende site case highlights the importance of the recognition of HRSC technique by both public environmental authorities and private companies in Brazil, especially when dealing with DNAPL-contaminated sites.

Keywords

Conceptual Model; Contaminated sites; DNAPL; Environmental Investigation;; High-Resolution Site Characterization.

Sumário

1. Introdução	19
2. Áreas contaminadas	22
2.1 Contaminantes do grupo NAPL (<i>non-aqueous phase liquids</i>)	23
3. Gerenciamento de áreas contaminadas	35
3.1 Gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil	37
3.2 Investigação geoambiental e técnicas de alta-resolução	40
4. Caso real de área contaminada por DNAPLs em Resende, Rio de Janeiro	54
4.1 Descrição e histórico da área de estudo	54
4.2 Geologia e hidrogeologia do <i>site</i>	58
4.3 Características dos contaminantes presentes	61
4.4 Análise de risco e metas de remediação	65
4.5 Estratégias de remediação utilizadas	67
5. Discussão	71
5.1 Caracterização da área de estudo	71
5.2 Remediação	76
6. Considerações finais	83
7. Referências bibliográficas	85
Anexo A – Mapas de contorno potenciométrico	92
Anexo B – Seção geológica esquemática de parte da Planta Sul do <i>site</i>	96

Lista de Quadros

Quadro 1 - Distribuição ao longo do tempo das campanhas de amostragem e instalação de poços de monitoramento realizadas na Planta Sul do <i>site</i>	47
Quadro 2 - Distribuição ao longo do tempo das campanhas de amostragem e instalação de poços de monitoramento realizadas na Planta Norte do <i>site</i>	47
Quadro 3 - Contaminantes de interesse e suas respectivas densidades e solubilidades em água à temperatura de 25°C	51
Quadro 4 - Metas definidas baseadas na análise de risco realizada no <i>site</i>	56

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama ilustrando as quatro possíveis fases em que um NAPL pode estar disposto no ambiente	14
Figura 2 - Gráfico ilustrando a distribuição por atividade das áreas contaminadas do Rio de Janeiro cadastradas no INEA	15
Figura 3 - Processos associados ao transporte de contaminantes através de meio poroso	16
Figura 4 – Exemplo de três fatores que geram mistura ou dispersão mecânica	18
Figura 5 – Exemplo de padrão de propagação de contaminante por dispersão mecânica	18
Figura 6 - Exemplo esquemático de atuação do mecanismo de liberação de contaminantes por difusão reversa	19
Figura 7 - Desenho esquemático ilustrando diferenças entre o modelo “panqueca”, ultrapassado, e o modelo de equilíbrio vertical	21
Figura 8 - Exemplo de migração de DNAPL em meio poroso	22
Figura 9 – Exemplo ilustrativo de site com liberação ativa ou recente de DNAPL	23
Figura 10 – Exemplo ilustrativo de site impactado por DNAPLs onde não há mais fonte ativa de liberação de contaminantes	24
Figura 11 - Exemplo ilustrativo de site impactado por DNAPL em estágio avançado	24
Figura 12 - Evolução do modelo conceitual de uma área ao longo das etapas gerais de gerenciamento desta	32
Figura 13 - Exemplo de comparação entre uma hipotética interpretação de dados obtidos através de poços de monitoramento tradicionais aos de uma amostragem em alta resolução	33
Figura 14 - Exemplo ilustrativo da redução de custos totais de remediação alcançada com a aplicação de técnicas de investigação de alta-resolução	35
Figura 15 - Situação de cada estado brasileiro de acordo com critérios relacionados ao gerenciamento de áreas contaminadas estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/2009	38
Figura 16 - Exemplo do plano de trabalho típico utilizado em abordagens tradicionais para avaliar áreas contaminadas	40
Figura 17 - Exemplo de plano de trabalho típico da Tríade	40
Figura 18 – Mapa de localização do <i>site</i> e principais elementos adjacentes	45
Figura 19 - Planta da unidade industrial alvo do estudo	46
Figura 20 - Mapa de localização e delimitação da Bacia de Resende	48
Figura 21 - Perfil estratigráfico simplificado da área	49
Figura 22 - Mapa em planta com representação da pluma de COVs modelada para o aquífero Local A na Planta Sul	53

Figura 23 - Localização aproximada dos poços da barreira hidráulica de emergência	58
Figura 24 - Planta com localização dos poços iniciais do sistema <i>dual-phase extraction</i> (DPE) e da barreira hidráulica de emergência (BHE) utilizados na Planta Sul do <i>site</i>	59
Figura 25 – Dispositivo <i>membrane interface probe</i> em conjunto com ferramenta de medição de resistividade elétrica	64
Figura 26 - Massa de COVs removidos pelo sistema DPE em operação na Planta Sul	68
Figura 27 - Sequência de reações de decloração redutiva a partir do percloroetileno (PCE)	69

Lista de abreviaturas e siglas

SIGLA UTILIZADA	NOME COMPLETO
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Área contaminada
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
COSV	Composto orgânico semi-volátil
COV	Composto orgânico volátil
CSM	<i>Conceptual Site Model</i>
DNAPL	<i>Dense non-aqueous phase liquid</i>
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ERT	<i>Electrical resistivity tomography</i>
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
GAC	Gerenciamento de áreas contaminadas
HRSC	<i>High-resolution site characterization</i>
INEA	Instituto Estadual do Meio Ambiente
ITRC	<i>Interstate Technology and Regulatory Council</i>
LNAPL	<i>Light non-aqueous phase liquid</i>
MIP	<i>Membrane-interface probe</i>
NAPL	<i>Non-aqueous phase liquid</i>
PCB	<i>Polychlorinated biphenyl</i>
TCE	Tricloroeteno

1. Introdução

Áreas contaminadas são aquelas onde substâncias químicas que apresentam efeitos deletérios ao meio ambiente ou seres humanos estão presentes em concentrações superiores às naturais ou àquelas estabelecidas por lei (Resolução CONAMA nº 420, 2009).

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) tornou-se objeto de atenção de entidades públicas e da sociedade após casos icônicos como o do Love Canal, nos anos 70, evidenciarem os possíveis impactos causados à saúde humana e ao meio ambiente caso o assunto continuasse a ser tratado sem a devida importância (IPT, 2014). A ocorrência de acontecimentos como este está intimamente relacionada ao histórico de contínua expansão e desenvolvimento dos setores industrial e agrícola no mundo, além do aumento significativo da população em grandes centros urbanos, gerando problemas relacionados a resíduos industriais, resíduos sólidos, saneamento, entre outros (Sánchez, 2004).

O processo de análise de uma área potencialmente contaminada se dá através de três principais etapas: a avaliação preliminar, a investigação confirmatória e a investigação detalhada (Resolução CONAMA nº 420, 2009). Cada etapa busca obter informações em graus de detalhe distintos, colaborando para a construção do Modelo Conceitual da Área (ou *CSM - conceptual site model*), modelo teórico que deve ser representativo das condições da área contaminada, além de levar em consideração possíveis danos causados e fatores de risco associados àquela área, sejam ambientais ou humanos. Para isso, diferentes técnicas de investigação ambiental podem ser aplicadas, sendo as mais usuais a coleta de amostras de solo e água subterrânea e a instalação de poços de monitoramento de água subterrânea. Embora estas técnicas, por décadas, tenham sido a base para a metodologia tradicionalmente utilizada para caracterização de *sites*, há tempo se reconhece que estas são insuficientes quando utilizadas de maneira isolada, apresentando grandes limitações no grau de detalhamento que são capazes de obter (Ryis, 2012; Suthersan, 2015; Derrite, 2017; Milani, 2017).

Novas tecnologias trouxeram inovação no processo de investigação de *sites*, possibilitando a obtenção, processamento e interpretação de maiores volumes de dados em menores janelas de tempo. Técnicas de investigação desenvolvidas sobre tais inovações são denominadas como de “alta-resolução”, pois conseguem coletar uma quantidade de informação muito maior em um menor espaço de tempo se comparadas a técnicas tradicionais, como amostragens diretas do solo ou instalação de poços. Em países como os Estados Unidos, o emprego dessas técnicas foi difundido ao longo dos últimos anos tornando-se, em muitos casos, o padrão de abordagem para a investigação de *sites*, mas ainda encontra sua aplicação muito limitada no Brasil (Milani, 2017).

O Estado brasileiro não possui legislação em nenhuma esfera que reconheça como obrigatório o uso de técnicas de alta-resolução para a investigação de *sites*. Em áreas onde a combinação de fatores relacionados aos contaminantes presentes e ao meio físico apresenta complexidade, o não-emprego dessas técnicas pode levar a elaboração de CSMs demasiadamente simplificados e frequentemente não representativos das condições reais da área em questão e que, em muitos casos, servirão de base para projetos de remediação. Como consequência, processos de remediação excessivamente caros e/ou extensos ou que não conseguem atingir suas metas são comuns de ocorrer.

Atualmente, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) é o único órgão público do país que reconhece a caracterização em alta-resolução (HSRC ou *high-resolution site characterization*) como abordagem recomendada para *sites* que apresentem complexidades ligadas ao meio físico ou aos contaminantes presentes (CETESB, 2017).

Nesse âmbito, o Brasil mostra-se atrás de países desenvolvidos, onde treinamentos e capacitação técnica, esforços de criação e difusão de conhecimento entre setores público e privado, além de investimento em pesquisa e desenvolvimento na área colocaram as técnicas de alta-resolução em destaque. Além das técnicas de investigação em si, metodologias inteiras de trabalho, como é o exemplo da Tríade (EPA, 2003a), foram desenvolvidas e são crescentemente empregadas na investigação de *sites*, o que em geral resulta em processos mais

eficientes, com menor gasto de recursos e melhor gerenciamento dos riscos associados a estas áreas.

O presente trabalho visa tecer uma análise a respeito de um caso real de remediação de um *site* localizado em Resende, no estado do Rio de Janeiro, em que é possível observar dificuldades em seu gerenciamento. A elaboração do modelo conceitual da área se baseou primordialmente em dados obtidos através de técnicas tradicionais de investigação, como poços de monitoramento, sondagens e coleta de amostras para análise *off-site*. A remediação atual já ultrapassa o período de 10 anos em funcionamento, extrapolando o tempo previsto inicialmente, e apresenta dificuldades em atingir as metas estabelecidas, o que pode indicar um CSM deficiente. Desta forma, serão abordados conceitos e estratégias de investigação e remediação mais adequados segundo a literatura, cujos benefícios poderiam aumentar as chances de sucesso no gerenciamento ambiental da área objeto deste estudo.

2. Áreas contaminadas

Uma área contaminada caracteriza-se como: “área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger, que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural” (Ministério do Meio Ambiente, 2019). A Resolução CONAMA nº 420/2009, publicada pelo mesmo órgão, define como contaminação a “presença, causada por atividades antrópicas, de uma ou mais substâncias químicas no ar, solo ou água em concentrações suficientes para restringir a utilização atual ou futura daquele recurso ou área”.

A ocorrência de contaminações se dá através de, principalmente, atividades industriais, agrícolas ou comerciais, podendo também acontecer como consequência da disposição irregular do lixo, derramamentos ou da própria movimentação de contaminantes em áreas adjacentes (Zhao, 2012). Grande parte das áreas que se encontram atualmente contaminadas são resultado do desenvolvimento, ao longo das últimas décadas, de práticas e atividades potencialmente contaminantes sob um cenário de ausência de políticas ambientais adequadas e do planejamento correto do uso e da ocupação do solo (Santos *et al.*, 2015).

Danos diretos ao meio ambiente e à saúde humana, restrições à utilização e ao desenvolvimento dessas áreas e, por vezes, suas adjacências, entre outros problemas, são as principais consequências da contaminação enfrentadas por proprietários, autoridades e comunidade presentes nessas áreas (Sánchez, 2004). Os danos causados por contaminação podem ocorrer de maneira aguda em casos mais severos, mas seus principais efeitos se dão a longo prazo e manifestam-se de maneira crônica. Em seres humanos, a exposição a contaminantes pode trazer riscos toxicológicos e carcinogênicos.

2.1 Contaminantes do grupo NAPL (*non-aqueous phase liquids*)

A grande variedade na natureza de atividades potencialmente causadoras de contaminação é refletida diretamente na diversidade de tipos de contaminantes existentes. A princípio, substâncias contaminantes podem ser classificadas de acordo com sua natureza química como orgânicas ou inorgânicas. Dentre as orgânicas, destacam-se os hidrocarbonetos e derivados do petróleo, enquanto as inorgânicas são representadas principalmente por metais pesados, como o chumbo, mercúrio, cádmio e o arsênio (Järup, 2003). Como forma de classificar contaminantes de acordo com suas propriedades físico-químicas, o termo NAPL (*non-aqueous phase liquid*) foi criado para definir contaminantes que, em contato com água, permanecem como uma fase distinta e imiscível (Moreira & Dourado, 2005).

Contaminantes desse grupo podem estar dispostos no ambiente em diversos estados físicos e formas de distribuição, denominadas fases. No meio poroso, sua alternância entre fases distintas é um processo dinâmico, e um mesmo contaminante pode estar presente em várias fases simultaneamente (Figura 1). Em virtude dessas características, NAPLs constituem potenciais agentes de contaminação a longo prazo, caso não sejam tratados de maneira adequada (ITRC, 2009a).

Os NAPLs são, em geral, formados por um conjunto de compostos químicos com solubilidades variáveis. Alguns destes apresentam capacidade de se dissolver em água, podendo originar uma pluma de contaminantes em águas subterrâneas, formando assim a chamada fase dissolvida do contaminante. As concentrações de cada composto na pluma dependerão dos valores de solubilidade em água de cada componente, além de fatores como concentração destes na porção em contato com a água, velocidade do fluxo subterrâneo e tamanho da superfície de contato entre o corpo do contaminante e a água subterrânea (Newell *et al.*, 1995).

A porção imiscível e insolúvel em água de determinado NAPL constitui a chamada fase livre do contaminante. As chamadas fases residual e adsorvida correspondem, respectivamente, a pequenos volumes de contaminante isolados, contidos em poros por forças capilares, e a finas películas de contaminante retidas

na superfície dos grãos sólidos constituintes do meio poroso. Por fim, a fase gasosa ou vaporizada é formada por constituintes voláteis do NAPL que, em condições ambiente, passam para o estado gasoso na zona não-saturada do solo (Huling & Weaver, 1991).

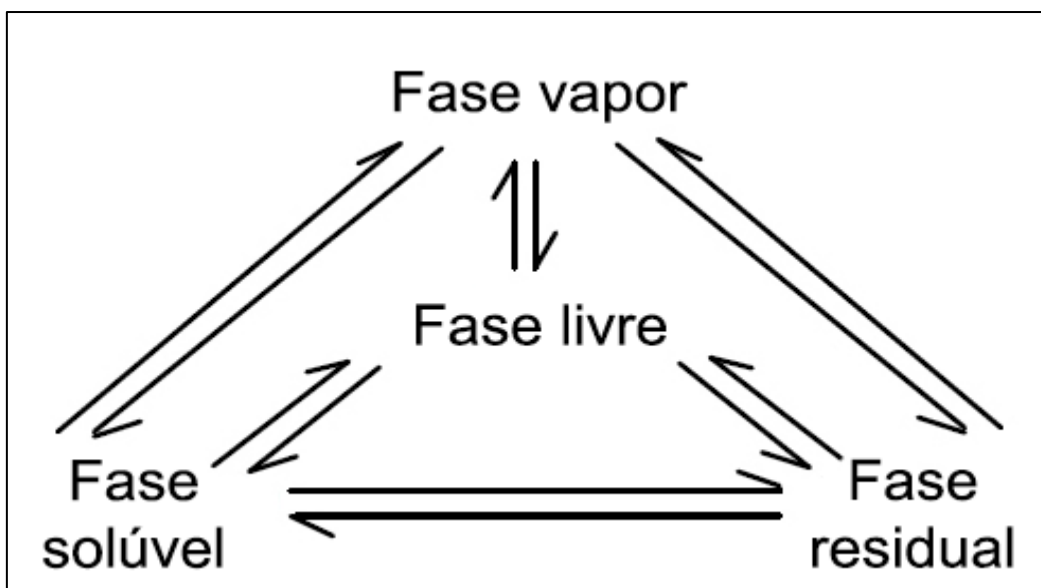


Figura 1: Diagrama ilustrando as quatro possíveis fases em que um NAPL pode estar disposto no ambiente e as possibilidades de transição do contaminante entre estas (Adaptado de Huling & Weaver, 1991).

A partir do grupo de contaminantes enquadrados pelo conceito de NAPL, foram ainda designadas duas subcategorias baseadas na densidade desses contaminantes em relação à água. Dessa forma, os termos LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*) e DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*) passaram a representar contaminantes com densidades inferiores e superiores à da água, respectivamente (Konečný *et al.*, 2003).

Grande parte dos casos de contaminação por LNAPLs ocorre por liberação de derivados do petróleo no meio ambiente, principalmente combustíveis como a gasolina ou o óleo diesel. No estado do Rio de Janeiro, por exemplo, 56% do total das 270 áreas contaminadas reconhecidas pelo INEA (Instituto Estadual do Ambiente) em 2014 eram áreas onde desenvolviam-se atividades de postos de combustível (Figura 2). Em Minas Gerais, a operação de postos de combustível é a atividade responsável por 74% das áreas contaminadas cadastradas nos sistemas de gerenciamento estaduais (FEAM, 2018).

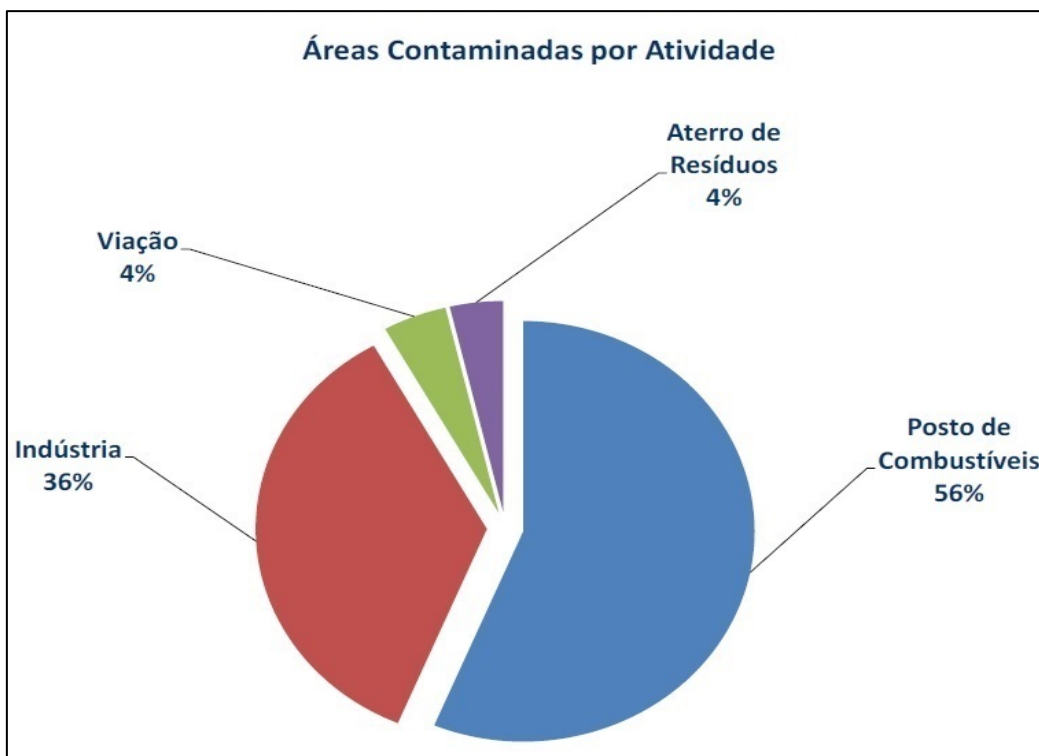


Figura 2: Gráfico ilustrando a distribuição por atividade das áreas contaminadas do Rio de Janeiro cadastradas no INEA (INEA, 2014).

Contaminantes classificados como DNAPL são representados principalmente por solventes clorados, como o tricloroeteno (TCE), tetracloroeteno (PCE), dicloroeteno (DCE) e bifenilas policloradas (PCBs), além de óleos pesados derivados do petróleo (ITRC, 2015). A utilização comercial de DNAPLs advém principalmente de atividades industriais, sendo amplamente utilizados como solventes, desengordurantes ou isolantes elétricos, sendo estas as principais responsáveis pela liberação desses contaminantes no ambiente (EPA, 2019a)

2.1.1 Mecanismos de transporte e migração de NAPLs

Os mecanismos de migração de contaminantes podem ser de natureza física ou química, podendo ainda estar associados a processos de natureza biológica. Os principais mecanismos considerados em análises de áreas contaminadas são a advecção e dispersão hidrodinâmica (combinação de dispersão mecânica e difusão molecular), de natureza física, e a adsorção, de natureza química (Figura 3).

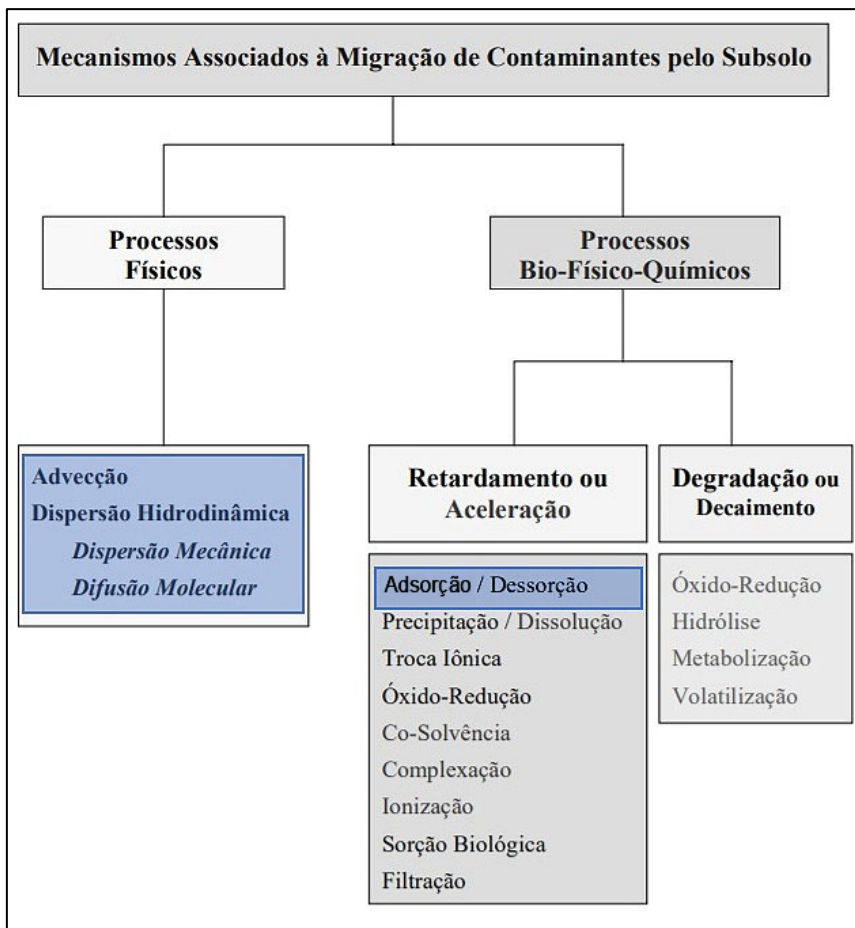


Figura 3: Processos associados ao transporte de contaminantes através de meio poroso, com destaque em azul para aqueles considerados principais em análises tradicionais (Adaptado de Thomé & Knop, 2006).

- **Advecção**

O processo de advecção é caracterizado pelo transporte de contaminantes através do fluxo de água no solo. Dessa forma, substâncias dissolvidas na água serão carregadas na mesma direção das linhas de fluxo da mesma. A Lei de Darcy pode ser usada para descrever esse processo, sendo a velocidade de percolação real da água através do meio poroso dada pela equação:

$$V_{real} = (k \cdot i) / n$$

Onde:

k = coeficiente de permeabilidade (m/s)

i = gradiente hidráulico (adimensional)

n = porosidade do meio (adimensional)

É possível observar, portanto, que o coeficiente de permeabilidade (k) e a porosidade do meio irão influenciar diretamente a velocidade de transporte do contaminante em questão.

- Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é o termo utilizado para se referir ao conjunto de dois processos: a dispersão mecânica e a difusão molecular. A dispersão mecânica é resultado de variações na velocidade de fluxo da água ao fluir através de um meio poroso. Tais variações ocorrem por heterogeneidades no meio como, por exemplo, diferenças no tamanho dos poros, a tortuosidade do caminho que o fluxo percorrerá ou até variações dentro de um mesmo poro, quando em virtude do atrito, porções do fluido mais próximas das paredes dos grãos se movem mais lentamente em comparação com as mais centrais (Figura 4). Dessa forma, diferentes trajetórias e velocidades de fluxo em um meio poroso geram processos de mistura e diluição de contaminantes (Schulze-Makuch, 2009).

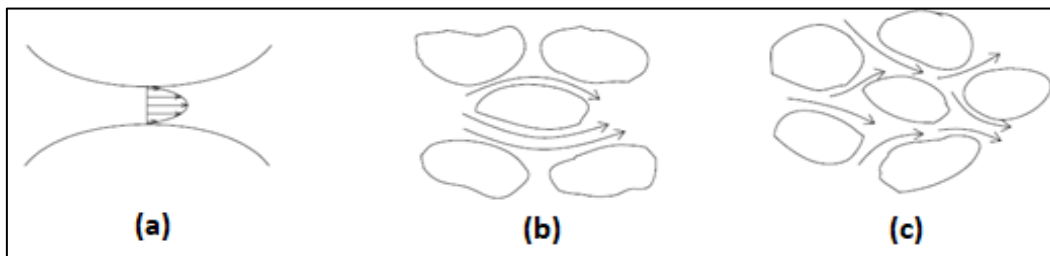


Figura 4: Exemplo de três fatores que geram mistura ou dispersão mecânica. Em (a), o atrito das paredes dos grãos com o líquido; em (b), diferenças de tamanho nos poros do meio; em (c), trajetórias variadas com reentrâncias e interligações (Moncada, 2004).

Uma das características da dispersão mecânica é o fato de se tratar de um processo altamente direcional, mesmo em meios que apresentam características homogêneas para o fluxo (Freeze & Cherry, 1979). A dispersão que ocorre na mesma direção do fluxo é denominada de longitudinal e é, salvo em casos onde a velocidade de fluxo é muito baixa, mais significativa do que aquela que ocorre perpendicularmente ao fluxo, a dispersão transversal. Isso ocorre pois trata-se de

um fenômeno anisotrópico, ou seja, cujas propriedades são dependentes da direção (Figura 5).

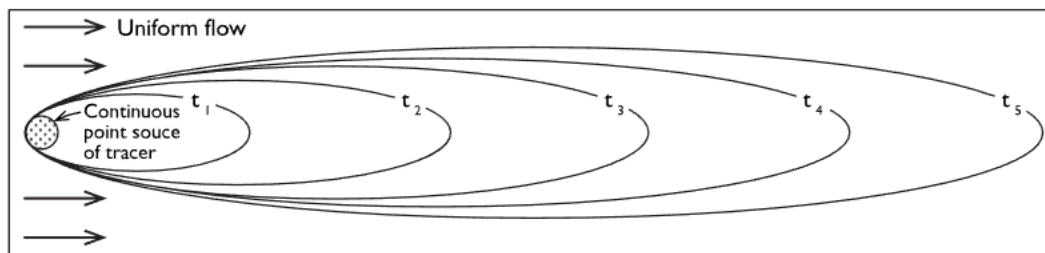


Figura 5: Exemplo de padrão de propagação de contaminante por dispersão mecânica, demonstrando o padrão anisotrópico do fenômeno, que ocorre preferencialmente de forma paralela à direção de fluxo (Freeze & Cherry, 1979).

Meios porosos podem ter uma variável de dispersividade atribuídas a si, que leva em consideração propriedades como granulometria e geometria dos poros (Perfect *et al.*, 2002). Casos onde altos valores de dispersividade são conferidos indicam a capacidade dos contaminantes em ocupar volumes muito superiores no meio poroso se comparado a situações onde a advecção se configura como o processo de transporte predominante (Freeze & Cherry, 1979).

- Difusão

A difusão molecular é um processo causado pelo movimento de moléculas devido à sua energia cinética cuja direção será governada pelo gradiente de concentração do contaminante, de modo que as moléculas irão migrar de zonas de maior concentração para aquelas de concentrações mais baixas. As taxas de difusão molecular são mais baixas em líquidos do que em gases, e menores ainda quando em meios porosos por consequência das colisões de partículas com os grãos sólidos do meio (Schulze-Makuch, 2009).

Através desse mecanismo, ocorre um dos principais fenômenos de liberação de contaminantes em aquíferos a longo prazo, denominado “difusão reversa” (Figura 6). Aquitardos, apesar de apresentarem baixa permeabilidade, podem possuir capacidade de armazenar volumes expressivos de contaminante ao longo do tempo. Essa massa armazenada pode ser liberada novamente ao aquífero por mecanismos de difusão, geralmente sucedendo a depleção da massa de contaminantes da área fonte (Yang *et al.*, 2015).

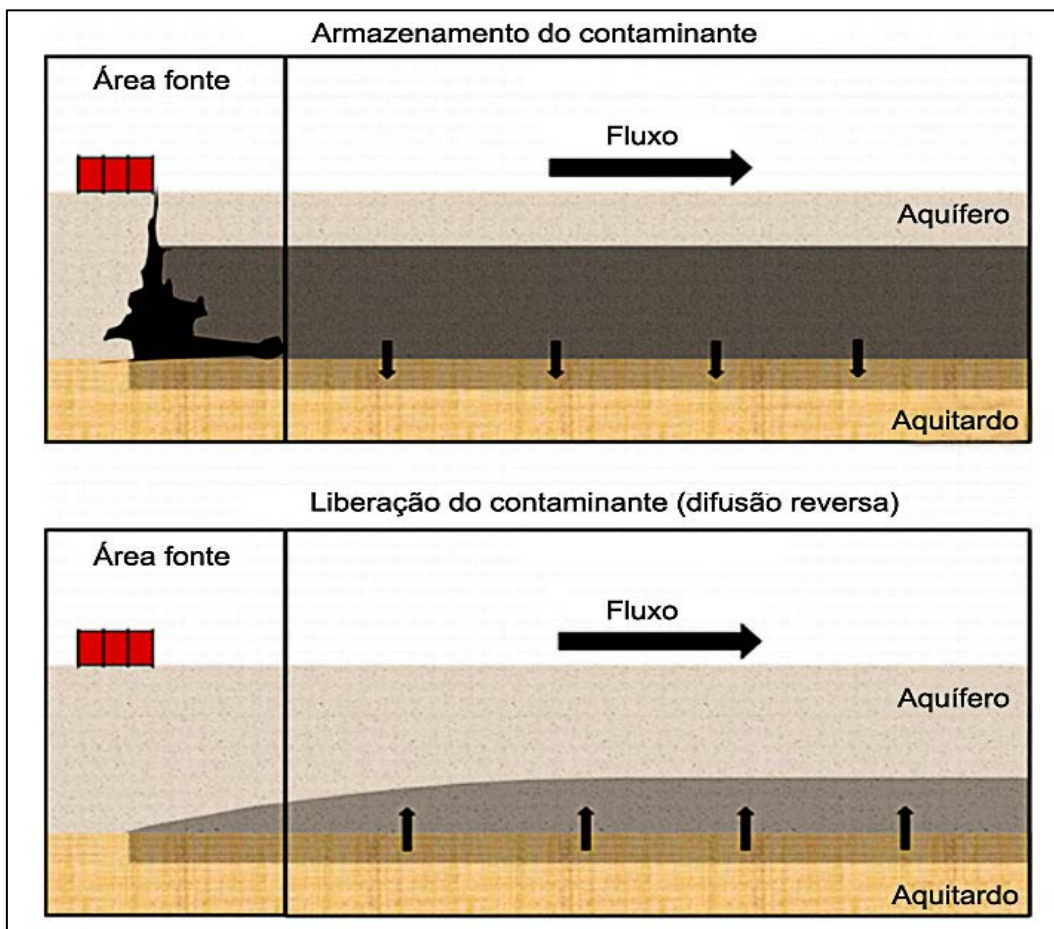


Figura 6: Exemplo esquemático de atuação do mecanismo de liberação de contaminantes por difusão reversa. No estágio superior, ocorre o armazenamento deste no aquíardo, quando ainda há massa sendo liberada na área fonte. Abaixo, após a depleção da fonte, o volume armazenado no aquíardo passa a sofrer difusão reversa para o aquífero, causada por diferenças nas concentrações de contaminante nas duas unidades (Adaptado de: Yang *et al.* 2015).

- Adsorção

O processo de adsorção pode ser definido como um aumento na concentração de uma substância específica na superfície ou interface entre duas fases. Em líquidos e sólidos, átomos superficiais estão sujeitos a desequilíbrios nas forças de atração normais à sua superfície, o que causa o fenômeno da adsorção. É importante destacar que se trata de um processo retardante do avanço de contaminantes para porções mais distais de seu local de liberação. O potencial de adsorção de determinado meio é uma função de características como composição mineralógica, pH e área superficial dos grãos (Freeze & Cherry, 1979).

2.1.2 Comportamento de NAPLs em meio poroso

A liberação de um contaminante ocorre no momento em que este deixa sua fonte e passa a estar em um ambiente ou sistema aberto, passível de contato com seres vivos ou de sofrer migração. As fontes de origem antrópica podem ser originárias de atividades industriais, comerciais, domésticas, meios de transporte, agricultura ou gerenciamento de resíduos. Os mecanismos através dos quais ocorre a liberação de contaminantes geralmente são relacionados à fonte associada e à natureza da substância em questão. Contaminantes podem ser liberados, por exemplo, por corrosão em tanques de armazenamento, derramamentos durante processos operacionais ou de transporte, vazamentos, descarte inadequado, entre outros (IEHIAS, 2019).

O transporte de contaminantes através do solo e da água subterrânea é regido por diversos fatores relacionados tanto ao meio poroso quanto ao contaminante em questão. Dentre os fatores que influenciam o transporte de contaminantes estão sua concentração e características como densidade e solubilidade em água. Quanto ao meio poroso, composição mineralógica, presença de matéria orgânica, volume e tamanho dos poros, granulometria e grau de saturação estão entre os principais fatores que irão reger o transporte de contaminantes através deste (Moncada, 2004).

De maneira geral, ao serem liberados no meio poroso, NAPLs irão migrar de maneira predominantemente vertical. A depender das condições do meio e da quantidade de contaminante liberado, os contaminantes poderão, em função de forças capilares, formar massas desconexas retidas em poros e na superfície de grãos sólidos, cessando sua movimentação quando atingem a chamada saturação residual (Newel *et al.*, 1995). Esta porção da contaminação só voltará a se mobilizar mediante uma nova liberação de contaminante, alterações no meio físico (rebaixamento do nível freático ou atividades de perfuração, por exemplo) ou através de mudança de fase, seja por volatilização ou dissolução em água.

Em função da massa de contaminante liberada, este poderá atingir a zona capilar ou o lençol freático. A partir deste ponto, a água e o contaminante

coexistem no meio poroso (Figura 7), e a concentração deste é resultado do equilíbrio entre forças capilares do corpo da substância contaminante com aquelas exercidas pelos fluidos pré-existentes nos poros (EPA, 2017).

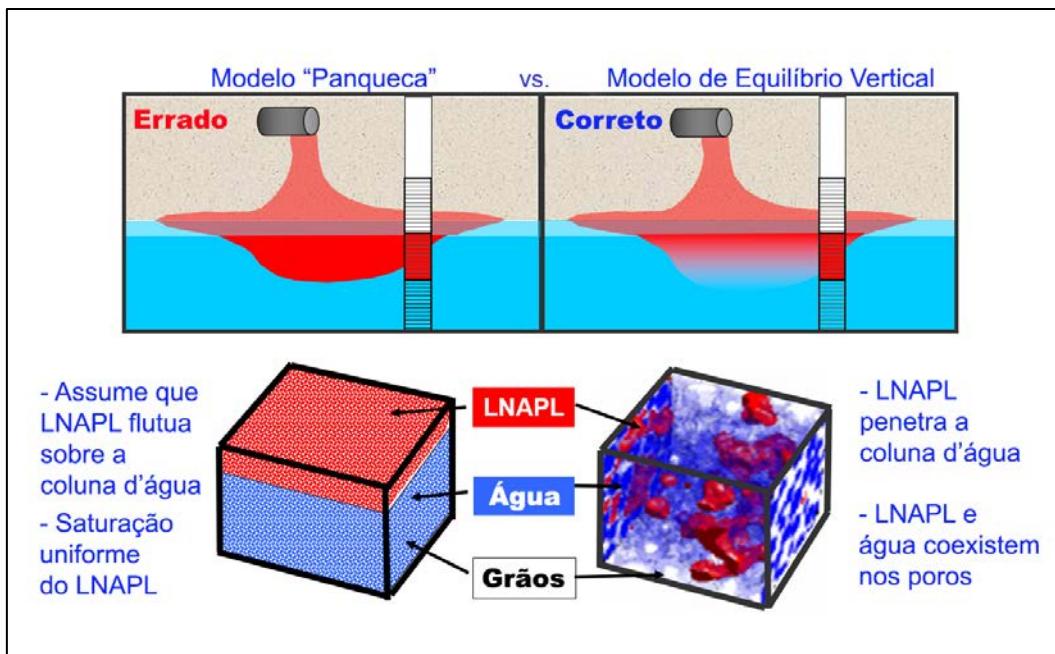


Figura 7: Desenho esquemático ilustrando diferenças entre o modelo “panqueca”, ultrapassado, e o modelo de equilíbrio vertical, que reconhece saturações variáveis de contaminante na zona interfacial com a água subterrânea e sua coexistência com a mesma nos poros do meio (Adaptado de EPA, 2017).

Contaminantes classificados como DNAPLs possuem a capacidade de atravessar a coluna de água subterrânea verticalmente, fator que é determinante na distribuição destes no meio poroso. Caso o DNAPL liberado não seja imobilizado por estar esgotado na forma de fase residual, sua movimentação vertical ocorrerá através das zonas não-saturada e saturada, cessando somente ao entrar em contato com um substrato de permeabilidade baixa o suficiente, bloqueando sua migração predominantemente vertical e dando início a uma movimentação horizontal ou acumulação (Figura 8). Dessa forma, localizar e remediar DNAPLs pode se mostrar uma tarefa árdua, visto que esta sucessão de deslocamentos horizontais e verticais ocasiona uma distribuição complexa e de difícil mapeamento.

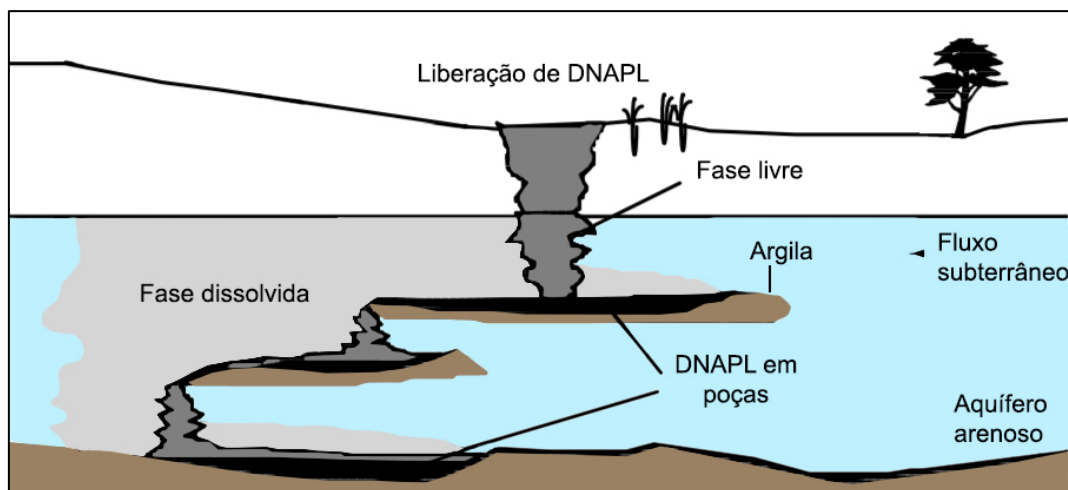


Figura 8: Exemplo de migração de DNAPL em meio poroso, onde camadas de argila, em marrom, causam a migração horizontal e formação de poças do contaminante, gerando uma distribuição complexa no meio, com diversos pontos de acumulação (Adaptado de Huling & Weaver, 1991).

Além disso, o comportamento ou distribuição de DNAPLs pode ser visto como função da idade do *site* onde se encontram, ou seja, do tempo decorrido desde a liberação inicial de contaminantes no local. A idade de um *site* irá determinar se este se encontra em estágio inicial, intermediário ou avançado, sendo cada um desses caracterizado pela predominância de diferentes mecanismos de transporte ou arranjos de distribuição dos contaminantes (ITRC, 2015). A investigação de uma área contaminada deve, portanto, levar em consideração a idade do *site* visto que, baseado nesta, diferentes fatores e processos podem ser mais ou menos importantes na construção do modelo conceitual.

Em *sites* jovens, com liberação recente de contaminantes e possivelmente fontes ainda ativas, a maior porção do DNAPL se encontrará na forma de fase-livre ainda em migração, com processos de volatilização e dissolução em água subterrânea em curso (Figura 9).

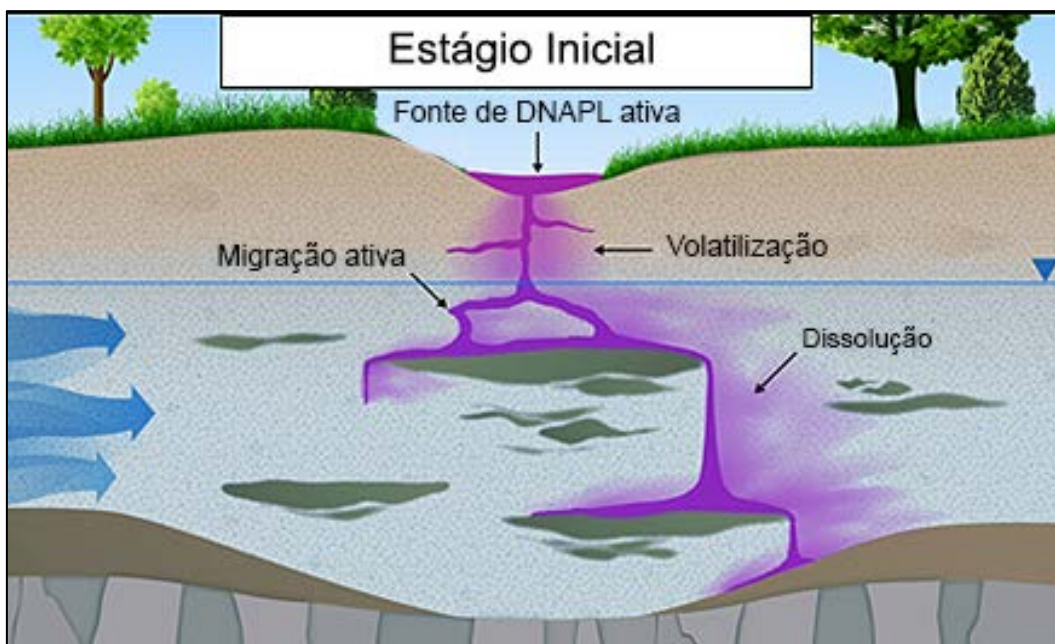


Figura 9: Exemplo ilustrativo de *site* com liberação ativa ou recente de DNAPL, onde o contaminante ainda se encontra em migração e se inicia a formação de fase dissolvida e vaporizada deste (ITRC, 2015).

Com cessamento da liberação ativa de DNAPLs e evolução do *site* para um estágio intermediário, as concentrações e massas de contaminantes, antes significativamente maiores na forma de fase-livre, passam a estar distribuídas de maneira mais homogênea entre fase-livre, fase dissolvida e porções armazenadas por difusão em camadas de menor permeabilidade (Figura 10).



Figura 10: Exemplo ilustrativo de *site* impactado por DNAPLs onde não há mais fonte ativa de liberação de contaminantes. Neste estágio se dá a formação de fase residual e se iniciam processos de armazenamento de contaminantes em camadas de baixa permeabilidade (ITRC, 2015).

Por fim, *sites* em estágio avançado (Figura 11) apresentam concentrações de contaminantes atenuadas em zonas de elevada permeabilidade e elevadas em camadas menos permeáveis, que por longos períodos de tempo armazenaram contaminantes. Dessa forma, processos de difusão reversa e dessorção passam a ser os principais mecanismos de manutenção da contaminação.

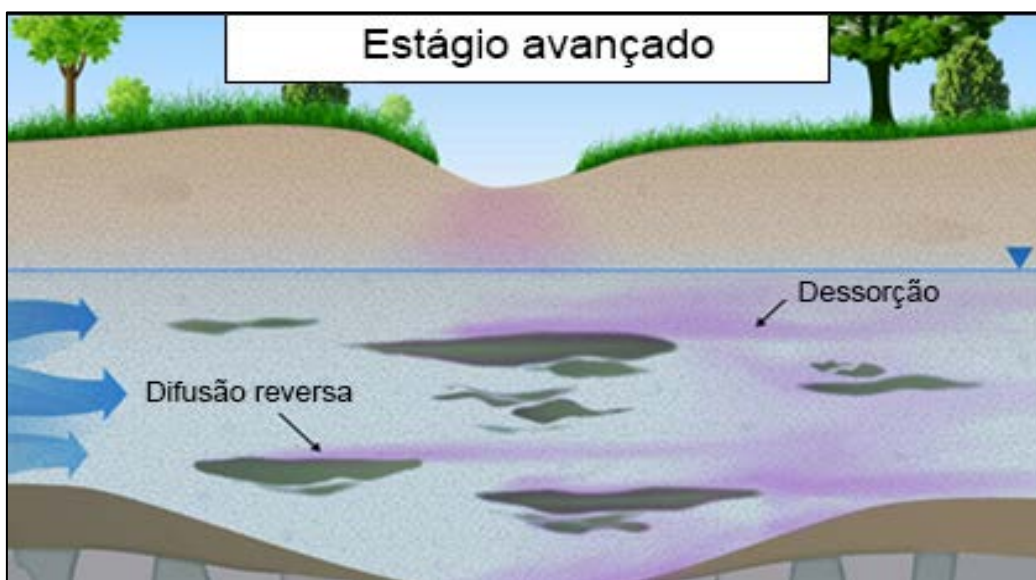


Figura 11: Exemplo ilustrativo de *site* impactado por DNAPL em estágio avançado, onde predominam mecanismos de sustentação da contaminação a longo prazo, como a difusão reversa e a dessorção (ITRC, 2015).

A evolução de um *site* através dos estágios ilustrados se dá de forma particular em cada caso, a depender de fatores intrínsecos ao local e aos contaminantes em questão, como solubilidade destes, taxa de fluxo subterrâneo, características geológicas, entre outros. Estes conceitos e a identificação do estágio em que determinado *site* se encontra são importantes para guiar o desenvolvimento do modelo conceitual. Baseado neles é possível prever quais porções do meio poroso são de maior importância e, portanto, necessitam de maior detalhamento, impactando diretamente o planejamento e o sucesso de estratégias de investigação e de remediação.

3. Gerenciamento de áreas contaminadas

A preocupação com a proteção do meio ambiente foi, durante muitos anos, um assunto negligenciado por autoridades ao redor do mundo. Ao longo do século XX, a expansão de atividades industriais cada vez mais diversas se deu na ausência de um contexto de conscientização e políticas públicas voltadas à proteção ambiental (Santos *et al.*, 2015). Dessa forma, durante décadas essas atividades adotaram práticas de armazenamento, transporte ou descarte de substâncias contaminantes que geraram degradação ambiental. Foi então que, na década de 70, dois grandes casos envolvendo áreas contaminadas ganharam destaque internacional e impulsionaram a criação de diretrizes que mudaram a relação de autoridades públicas e privadas com o meio ambiente.

Localizado nos Estados Unidos, o Love Canal caracteriza-se como um grande terreno contendo um antigo canal, próximo ao rio Niágara. Após sua drenagem, a área foi utilizada pela Hooker Chemical Company como local de descarte de produtos químicos. Ao final de sua operação, a empresa realizou o aterramento e cobertura do depósito com uma camada selante de argila, com o intuito de prevenir o vazamento dos contaminantes. O terreno foi então vendido a cerca de 1 dólar (em valor não corrigido) para o Distrito Escolar de Niagara Falls, que estava plenamente ciente da utilização prévia do local. Ainda assim, se deu início à construção de escolas, parques para crianças e casas no local, processo que acelerou o rompimento das estruturas de isolamento do aterro.

Relatos de odores e substâncias estranhas vazando dos terrenos vinham sendo levados às autoridades e tornaram-se mais graves após fortes chuvas em 1977, que elevaram o nível freático e intensificaram eventos de erupção de líquidos e gases contaminantes no terreno. Assim, desde 1978, mais de 6.000 análises de cunho ambiental associadas ao Love Canal foram realizadas, indicando a presença de mais de 200 componentes químicos orgânicos, cuja quantidade total estimada ultrapassa as 20.000 toneladas (New York State Department of Health, 2019; Yang, 1994).

O desastre do Love Canal causou a exposição de centenas de moradores, incluindo crianças, a substâncias químicas tóxicas gerando protestos e ativismo

demandando ações das autoridades. A grande repercussão do caso mobilizou a política americana culminando, em 1980, com a criação do CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*), também conhecido como *Superfund*, que instituiu a cobrança de impostos de indústrias químicas e petrolíferas para a criação e manutenção de um fundo cujos recursos são direcionados a ações de prevenção e remediação ambiental. O Love Canal foi o primeiro caso a ser endereçado pela nova legislação.

Na Holanda, o caso de Lekkerkerk, cidade localizada a cerca de 20 quilômetros de Roterdã, foi o primeiro de muitos casos descobertos de habitações construídas sobre áreas contaminadas. No início da década de 70, a área onde a então vila foi construída havia sido utilizada como local de descarte de resíduos domésticos, de demolição e material químico de indústrias de tinta e de construção civil. Com o fim dessa atividade, o local foi recoberto por uma camada arenosa de cerca de 70 centímetros de espessura, sobre a qual residiam seus moradores (Brinkman, 1981).

Em 1978, sinais de contaminação severa ficaram evidentes, como manchas em roupas de crianças após brincarem em parques locais, deterioração da vegetação local e de tubulações plásticas usadas na distribuição de água, além da presença de odores causados por gases. Em 1980, a operação para descontaminar o local teve início, e como resultado foram escavados mais de 85.000 m³ de solo contaminado, além de mais de 1.600 tambores de armazenamento contendo produtos químicos, água e material terrígeno (Brinkman, 1981). Grandes quantidades de BTEX foram detectadas no material, com amostras onde as concentrações máximas de Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno chegavam, respectivamente, a valores 4, 50 e 70 vezes maiores que as concentrações de intervenção atualmente definidas pela CETESB para áreas residenciais. Em 1981, a autoridade central da zona metropolitana onde Lekkerkerk estava inserida deu início à identificação de áreas contaminadas na região. Em 1983, o governo holandês criou instrumentos legais para a investigação e remediação dessas áreas através do *Interim Soil Remediation Act* (Van Der Eijk *et al.*, 1986).

Dessa forma, os casos de Lekkerkerk e do Love Canal configuraram-se como precursores do desenvolvimento de políticas públicas e legislação que

contemplassem os problemas referentes à contaminação. Atualmente, tanto os Estados Unidos quanto boa parte dos países europeus mantêm programas de identificação e monitoramento de áreas contaminadas através de agências como a EPA (Environmental Protection Agency) ou a EEA (European Environment Agency), que ainda servem como base para países como o Brasil apoiarem a estruturação de políticas ambientais em seu território (Mondelli, 2010).

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) pode ser descrito como um conjunto de medidas que visam adquirir e aprimorar conhecimento a respeito de áreas contaminadas para, então, definir as medidas de intervenção mais adequadas a serem utilizadas para minimizar danos aos recursos naturais, ecossistemas e seres humanos (IPT, 2014). Inicialmente realizado através de abordagens mais rígidas, pautadas no cumprimento estrito de limites de concentração pré-determinados para substâncias contaminantes, o gerenciamento é atualmente baseado majoritariamente em risco. O grau de intervenção necessária em uma área contaminada passou a ser determinado, de maneira geral, em função dos riscos humanos e ecológicos associados àquela contaminação. Natureza e toxicidade das substâncias contaminantes ali presentes, extensão de sua distribuição, potenciais receptores e uso pretendido do terreno (residencial, agrícola ou industrial, por exemplo) são alguns dos fatores relevantes nesse tipo de análise. Em casos com menor risco associado, apenas monitorar a porção contaminada ou adjacências pode ser uma estratégia eficiente e barata de gerenciamento. Cenários com maiores riscos associados, por sua vez, imputam em medidas mais diretas e custosas, como a contenção da contaminação ou remediação da área em questão (Mondelli, 2010; Swartjes *et al.*, 2010).

3.1 Gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil

A realização da Conferência de Estocolmo em 1972 tornou-se marco de um esforço global na construção de diretrizes de desenvolvimento econômico que dialogasse com a sustentabilidade ambiental. A participação brasileira no evento foi sucedida pela fundação da primeira autoridade ambiental em nível federal, a SEMA (Secretaria Especial do Meio Ambiente). Em âmbito estadual, pode-se

destacar a fundação da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), em 1973, e de outras agências estaduais em 1975, como a FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente), atualmente INEA, no Rio de Janeiro. Áreas contaminadas, entretanto, só passaram a ser destaque no meio público a partir da década de 90.

Em 1993, a CETESB realizou uma parceria técnica com o governo da Alemanha para estabelecer metodologias a serem utilizadas nas etapas de identificação, investigação e remediação de áreas contaminadas (avaliação da gestão de áreas contaminadas (Rosa, 2007), sendo precursora no desenvolvimento desse tipo de conhecimento na esfera pública no Brasil. Em 1999, a companhia publicou o “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e, em 2001, estabeleceu “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, cuja mais recente atualização se deu em 2016. Ambos os documentos serviram por anos como base técnica e teórica para aplicação da legislação ambiental brasileira, até então pouco voltada para tratar especificamente de áreas contaminadas. Além disso, a CETESB foi a primeira agência de controle ambiental na América Latina a possuir sistemas de gerenciamento de áreas contaminadas e estabelecer procedimentos para lidar com as mesmas (Rosa, 2007; CETESB, 2016).

Em dezembro de 2009, a Resolução Nº 420/09 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) marcou o cenário nacional de gerenciamento de áreas contaminadas. O documento “dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas”. Dessa forma foram introduzidas, de maneira inédita no país, ferramentas legais específicas para o gerenciamento e remediação de áreas contaminadas em âmbito federal, criando assim, uma base para que autoridades competentes locais ou regionais pudessem atuar de maneira mais efetiva em questões relacionadas à contaminação (Milani, 2017). Os critérios adotados na resolução são parelhos com aqueles adotados em países como Estados Unidos e Holanda, incluindo requisição de avaliações de risco e o conceito de uso pretendido da área, tornando possível a flexibilização das metas de remediação, agora adequadas às perspectivas de uso futuro do local,

permitindo que a recuperação ambiental se dê de maneira mais objetiva (Araújo-Moura & Caffaro Filho, 2015). Valores orientadores de concentrações de substâncias contaminantes levam em conta, por exemplo, se a utilização do solo será para fins de moradia, industrial ou agrícola.

Além disso, a Resolução Nº 420/09 do CONAMA instituiu a criação do Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas, a ser composto por relatórios e informações advindas de órgãos ambientais estaduais. A resolução prevê que tais entidades disponibilizem ao público relatórios referentes a áreas contaminadas de sua competência, contendo informações como localização, tipo de atividade exercida no local, causas da contaminação, entre outras, num esforço para facilitar o acesso ao conhecimento e experiências práticas referentes a áreas contaminadas em todo o país.

Destaca-se, ainda no âmbito legal, o conjunto de normas técnicas da ABNT NBR 15515 partes 1,2 e 3, referentes à diferentes estudos exigidos no gerenciamento de áreas contaminadas, estabelecidas pela Resolução CONAMA Nº 420 como parte obrigatória da estrutura do processo de gerenciamento de uma área contaminada ou sob suspeita de contaminação. A primeira parte da norma, datada de 2007, estabelece parâmetros básicos a serem analisados durante a chamada “avaliação preliminar” de uma determinada área. Nesta etapa procura-se obter o máximo de informação já disponível acerca da área em questão, para assim determinar o potencial que esta apresenta de estar contaminada. Também se determinam quais os possíveis ou prováveis contaminantes presentes, assim como sua localização mais específica no local. A segunda parte da norma, expedida em 2011, refere-se à etapa de “investigação confirmatória”, e já contempla a coleta de amostras e o emprego de técnicas analíticas para detecção de contaminantes de interesse no material amostrado. Nesta etapa busca-se uma confirmação da existência de contaminação. A terceira parte da norma foi publicada em 2013 e diz respeito à “investigação detalhada”, etapa em que se prevê uma análise metódica da área onde já foi confirmada a presença de substâncias contaminantes em concentrações superiores às permitidas por lei. São feitas, então, investigações com maior grau de detalhamento sobre o meio físico (características geológicas e hidrogeológicas) ou acerca dos contaminantes

detectados e sua distribuição, padrões de migração e avaliação dos potenciais receptores (ABNT NBR 15515-1, 15515-2, 15515-3).

No estado do Rio de Janeiro, a Resolução nº 44 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONEMA), datada de 2012, institui no processo de licenciamento ambiental a identificação de possíveis contaminações, sejam do solo ou água subterrânea, através do processo de investigação preliminar estabelecido pela ABNT NBR 15515-1. O documento também estabelece valores de intervenção (VI) de acordo com aqueles publicados na Resolução CONAMA nº 420. Caso esta não defina valores para uma determinada substância, referências devem ser buscadas em publicações do Ministério da Saúde, da CETESB ou de entidades americanas e holandesas.

Apesar dos avanços legais na esfera federal acerca do gerenciamento de áreas contaminadas, muito ainda se carece em nível estadual. Até 2015, somente os estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais possuíam legislação estadual a respeito do tema, sendo também os únicos estados a terem cadastros de áreas contaminadas disponíveis ao público. Além disso, no mesmo período, nenhum estado das regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste apresentava políticas de gerenciamento de áreas contaminadas como prevê a Resolução CONAMA nº 420 (Araújo-Moura & Caffaro Filho, 2015).

3.2 Investigação geoambiental e técnicas de alta-resolução

A etapa de investigação geoambiental de uma área consiste na coleta sistemática de dados para obter informações acerca de seu grau de contaminação. Seus objetivos incluem (Mondelli, 2010):

- A determinação da extensão, distribuição e natureza de contaminantes presentes no *site*;
- Caracterizar de maneira adequada propriedades geológicas e hidrogeológicas do meio físico;
- Traçar potenciais receptores da contaminação e possíveis efeitos dessa interação;

- Fornecer informação suficiente para a tomada de decisões nos processos de gerenciamento e remediação do local.

Para esses fins, a utilização de técnicas de investigação tradicionais foi, durante anos, a única abordagem aplicada na caracterização das áreas contaminadas ou sob suspeita de contaminação. Em geral, sua aplicação é feita através de uma estrutura de trabalho linear, incluindo amostragens do solo e água subterrânea, instalação de poços de monitoramento, testes para determinação de parâmetros hidrogeológicos, e a então análise dos dados obtidos para a confecção de relatórios. Ao longo desse processo, é comum que múltiplos deslocamentos para campo sejam feitos e que determinadas ações, como a escolha dos pontos de coleta, técnicas de sondagem ou a instalação de poços e suas respectivas profundidades sejam definidas de maneira parcialmente arbitrária e sub-ótima (Suthersan *et al.*, 2015a; Riyis, 2012).

O objetivo da caracterização de determinado local onde há suspeita de contaminação é o desenvolvimento do modelo conceitual da área ou CSM (*conceptual site model*). A EPA (*Environmental Protection Agency*) define o CSM como uma representação gráfica ou escrita que resume todo o conhecimento acerca de um *site*, seja ele conhecido ou hipotético, assim como as relações entre seus diferentes componentes e suas importâncias para a tomada de decisões no processo de gerenciamento ambiental do local. O modelo conceitual é uma ferramenta dinâmica que deve ser atualizada a cada nova informação que se obtém acerca da área, de forma a preencher lacunas de dados e reduzir incertezas. O CSM é mais eficaz em apoiar decisões importantes quando desenvolvido e atualizado em consonância com as etapas de um projeto (EPA, 2010a). Assim, cada etapa do ciclo de vida do gerenciamento ambiental de uma área deve ser acompanhada pela atualização do modelo conceitual de acordo com as respectivas informações obtidas ao longo do processo (Figura 12).



Figura 12: Evolução do modelo conceitual de uma área ao longo das etapas gerais de gerenciamento desta (EPA, 2010a).

A necessidade de se utilizar técnicas de caracterização mais eficientes se dá a partir do reconhecimento de que meios porosos são de natureza heterogênea, podendo apresentar, por vezes, variações em grandes escalas em suas propriedades físicas. É comum, por exemplo, que revisões de sistemas de remediação que não alcançam a eficiência esperada apontem para causas como caracterização insuficientemente precisa de elementos como a distribuição e o padrão de transporte de contaminantes no subsolo. Nesse contexto, o emprego das chamadas técnicas de alta-resolução é recomendado com o objetivo de gerar um volume suficiente de dados de modo a eliminar lacunas de informação e reduzir a incerteza do modelo conceitual de determinado *site*, garantindo a base necessária para a tomada de decisões da forma mais eficiente possível. (EPA, 2019b.)

A despeito da evolução na estrutura legal brasileira no âmbito ambiental ao longo das últimas décadas, ainda se nota a carência de modernização da mesma, que necessita adequar as exigências dos órgãos ambientais às novas metodologias e técnicas de investigação. A confecção do modelo conceitual de uma área baseado estritamente em dados obtidos através de técnicas de investigação tradicionais frequentemente se mostra insuficiente em precisar, por si só, informações cruciais para embasar decisões importantes no gerenciamento de áreas contaminadas (Milani, 2017).

Plumas de contaminantes em água subterrânea, por exemplo, podem ser grosseiramente delineadas quando baseadas somente em informações advindas de poços de monitoramento (Figura 13). Dessa forma, a falta de qualidade na aquisição de dados e processos lentos de análise levam à constantes dificuldades

no processo de reabilitação de áreas contaminadas (Riyis, 2012; IPT, 2014; ITRC, 2015).

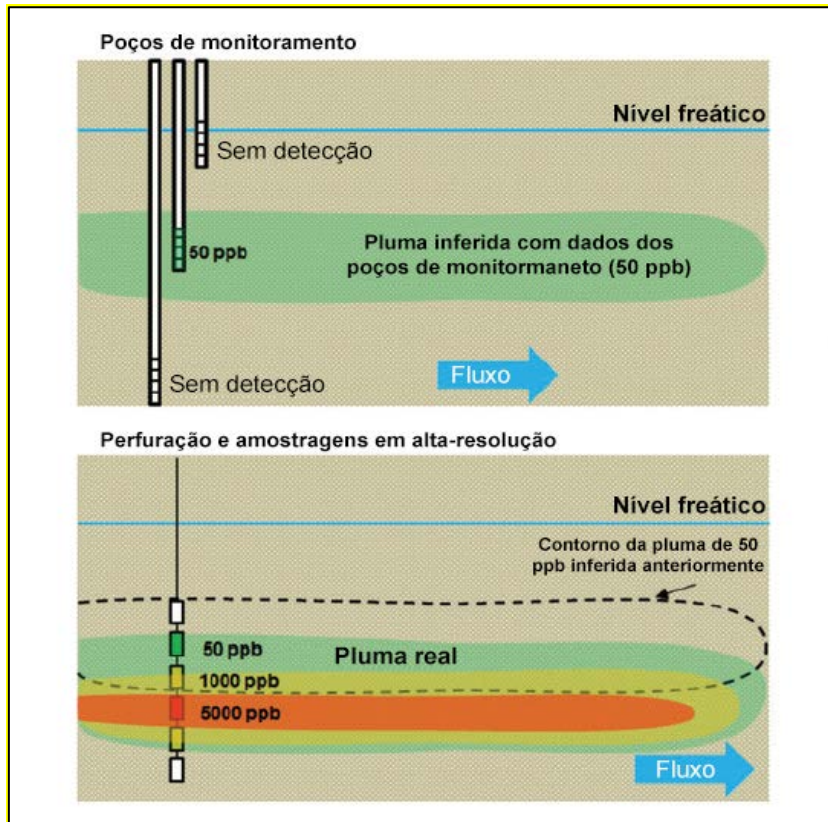


Figura 13: Exemplo de comparação entre uma hipotética interpretação de dados obtidos através de poços de monitoramento tradicionais aos de uma amostragem em alta resolução da água subterrânea. A pluma difusa inferida pelo método tradicional (porção superior da imagem) mostra-se muito distinta da situação real revelada pela amostragem de alta densidade, na porção inferior da imagem (Adaptado de Suthersan *et al.*, 2015a).

Denominam-se técnicas de investigação de alta-resolução aquelas que são capazes de produzir dados em volume e escala apropriados, permitindo uma melhor definição de parâmetros como a distribuição espacial de contaminantes e propriedades físicas do meio poroso, levando a estratégias mais eficientes no gerenciamento de áreas contaminadas (Milani, 2017). A utilização de tais técnicas não é aplicada, de maneira geral, de forma substitutiva aos métodos tradicionais, mas sim complementar. Dessa forma, são utilizadas para obter uma quantidade maior de dados para refinar o modelo conceitual do site, permitindo um melhor planejamento, por exemplo, de campanhas de amostragem, instalação de poços de monitoramento e projetos de remediação, reduzindo recursos e tempo gastos

(Coutinho, 2002; Mondelli, 2006). Dentre as informações cruciais que o emprego de técnicas de alta-resolução é capaz de obter ou refinar, estão:

- Propriedades físicas do meio poroso (porosidade, condutividade hidráulica, litologia, entre outros);
- Identificar diferentes fases da contaminação existente e medir concentrações dos contaminantes;
- Identificar se contaminantes estão armazenados em camadas de alta ou baixa permeabilidade;
- Delimitação de plumas de contaminação.

Técnicas e ferramentas de investigação em alta-resolução incluem tanto métodos de investigação indiretos como diretos. Exemplos são o GPR (*Ground Penetrating Radar*), dispositivos de cravação contínua de piezocones, MIP (*membrane interface probe*) e outros sensores, fluorescência de raios-X, entre outros.

Há algumas décadas, a concepção do CSM baseava-se na premissa de que sistemas complexos poderiam ser representados adequadamente de maneira simplificada. Atualmente, entretanto, sabe-se que a utilização de maneira integrada de técnicas de alta-resolução gera uma quantidade expressivamente maior de informação, levando à modelos conceituais mais detalhados e representativos das reais condições de um *site* (Suthersan *et al.*, 2015b).

Sob o ponto de vista financeiro, isso se traduz em economias consideráveis do custo de remediação, especialmente em *sites* complexos. O conceito de ROI (*return on investigation*) é utilizado para estabelecer uma relação entre o investimento financeiro na etapa de investigação de um *site* com os custos totais do projeto de remediação ao longo de seu ciclo de vida, comumente comparando métodos tradicionais de investigação com métodos de alta-resolução. Suthersan *et al.* (2015a) estimam que para cada dólar investido na caracterização de um *site* utilizando-se técnicas de alta-resolução, é possível economizar, em média, de 3 a 5 dólares no custo total do projeto, podendo chegar a economias ainda maiores em alguns casos (Figura 14). Parte essencial do processo passa por focar na definição do modelo de transporte de massa dos contaminantes, permitindo a identificação de maneira eficaz das chamadas zonas de fluxo, por onde grande parte do

transporte de contaminantes ocorre, e diferenciá-las de zonas de armazenamento, que servem como fontes secundárias de contaminação a longo prazo (Suthersan *et al.*, 2015a; ITRC, 2015).

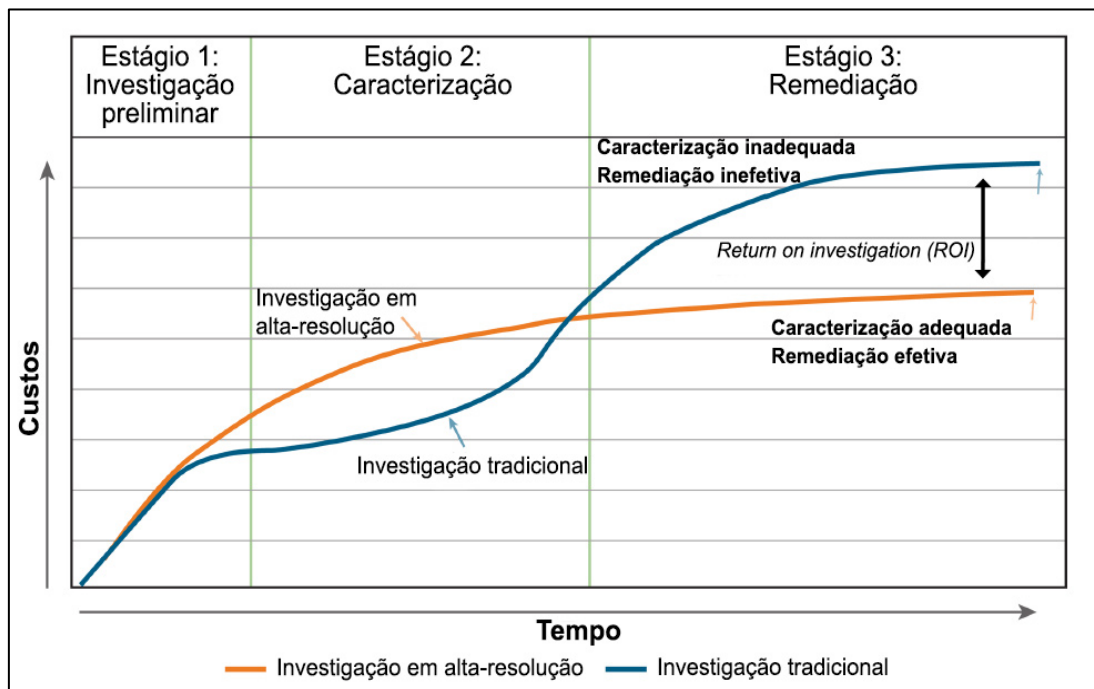


Figura 14: Exemplo ilustrativo da redução de custos totais de remediação alcançada com a aplicação de técnicas de investigação de alta-resolução (Adaptado de ITRC, 2015).

Em território nacional, no entanto, é comum encontrar em *sites* com condições geoambientais complexas cuja investigação limitou-se à utilização de técnicas tradicionais para a construção modelos conceituais e, conseqüentemente, embasar o planejamento de sistemas de remediação. Como resultado, inúmeros são os casos onde sistemas de remediação e monitoramento permanecem ativos por anos sem atingir os resultados desejados (IPT, 2014).

A CETESB, em 2017, publicou a Decisão de Diretoria Nº 038/2017/C, sendo a primeira autoridade ambiental do país a recomendar a utilização de tais técnicas para refinamento do modelo conceitual. No documento, sugere-se “a utilização de métodos de investigação de alta resolução na investigação de áreas com complexidades associadas ao meio físico e à distribuição das substâncias químicas de interesse, além da localização de fontes primárias de contaminação não identificadas nas etapas de Avaliação Preliminar e Investigação Confirmatória”, consolidando o reconhecimento de que legislação e práticas

atuais não fornecem cobertura suficiente em termos de técnicas e procedimentos adequados em investigações geoambientais de *sites* complexos.

3.2.1 Investigação ambiental de alta-resolução no Brasil

No Brasil, a utilização de técnicas de alta-resolução não é objeto de leis específicas, sendo somente mencionada na DD 38/2017 da CETESB, a título de recomendação para lidar com *sites* complexos. Isto, aliado ao baixo nível de exigência de órgãos ambientais, como ocorre no estado do Rio de Janeiro, torna restrita a aplicação de técnicas e práticas de gerenciamento mais eficientes no cenário nacional (Milani, 2017). Em países onde a aplicação de técnicas de alta-resolução é amplamente difundida, como a Holanda ou os Estados Unidos, há uma grande diferença no modo como o assunto é tratado por entidades públicas e privadas, cujo reconhecimento dos benefícios de investigações ambientais mais detalhadas e práticas de gerenciamento como a Tríade levou a extensos esforços de difusão de conhecimento acerca do tema.

Órgãos americanos como a EPA e o ITRC, por exemplo, realizam uma variedade de treinamentos e reuniões com entidades locais e empresas do setor, visando difundir conhecimento e conscientizá-los sobre o uso das técnicas de alta-resolução. Guias completos sobre caracterização de *sites* e diretrizes para a aplicação dessas técnicas são facilmente encontrados online nos portais oficiais das entidades, além de uma ampla coletânea de estudos e relatórios de casos reais de áreas contaminadas onde metodologias como a Tríade foram aplicadas. Este conjunto de medidas e material gera um arcabouço legal, técnico e científico essencial para a ampliação da utilização de metodologias e técnicas de caracterização e remediação mais eficientes.

A EPA realiza, ainda, em parceria com entidades locais, conferências que contam com a presença de órgãos reguladores, consultores, representantes de empresas de equipamentos, entre outros, visando difundir a aplicação da metodologia Tríade e, conseqüentemente, da utilização de técnicas de alta-resolução na caracterização de áreas contaminadas. As considerações de diversos estados do país levaram à constatação de que, para efetivamente implementar a

abordagem Tríade, os seguintes pontos, entre outros, deveriam ser considerados pelas autoridades (EPA, 2003b):

- Desenvolvimento de guias para elaboração dos planos de trabalho dinâmicos, incluindo exemplos reais destes;
- Desenvolvimento de guias e protocolos de utilização dos diversos equipamentos de coleta de dados em tempo real disponíveis;
- Ministrando cursos de utilização de equipamentos de coleta de dados e treinamentos para agentes reguladores.

Isso mostra que, em grande parte, as principais preocupações mostradas associadas à implementação de novas abordagens e tecnologias estão relacionadas ao acesso ao conhecimento e, além disso, à capacidade do poder público em lidar com tais inovações, através de treinamento de agentes reguladores e elaboração de uma base legal com critérios e requisitos claros, estabelecidos em consonância com as demandas das partes envolvidas, públicas e privadas. Dessa forma, a carência da aplicação de técnicas de alta-resolução no Brasil pode ser vista como reflexo da escassez de diretrizes legais e técnicas referentes ao tema, necessidade de capacitação de profissionais dos setores público e privado e falta de reconhecimento de suas vantagens por grande parte das entidades ambientais estaduais.

Em âmbito nacional, a situação demonstrada por Araújo-Moura e Caffaro Filho (2015) é de um cenário de pouca preocupação, não só com métodos mais eficientes de lidar com áreas contaminadas, mas com o tema de maneira geral. Segundo a análise de cada estado realizada pelos autores, somente a região Sudeste aparenta possuir um arcabouço legal suficientemente desenvolvido para estimular a difusão de técnicas de alta-resolução entre os setores público-privado nos moldes do ocorrido nos Estados Unidos, visto a extrema inconformidade da situação da maior parte dos estados das regiões Sul, Centro-Oeste, Norte e Nordeste com requisitos e diretrizes básicas estabelecidas pela Resolução CONAMA nº 420/2009 (Figura 15). Seis anos após a publicação da resolução, etapas mais simples como a criação de sistemas de cadastro para áreas contaminadas, previsto no Artigo 38 da resolução, eram atendidas apenas pelos estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais.

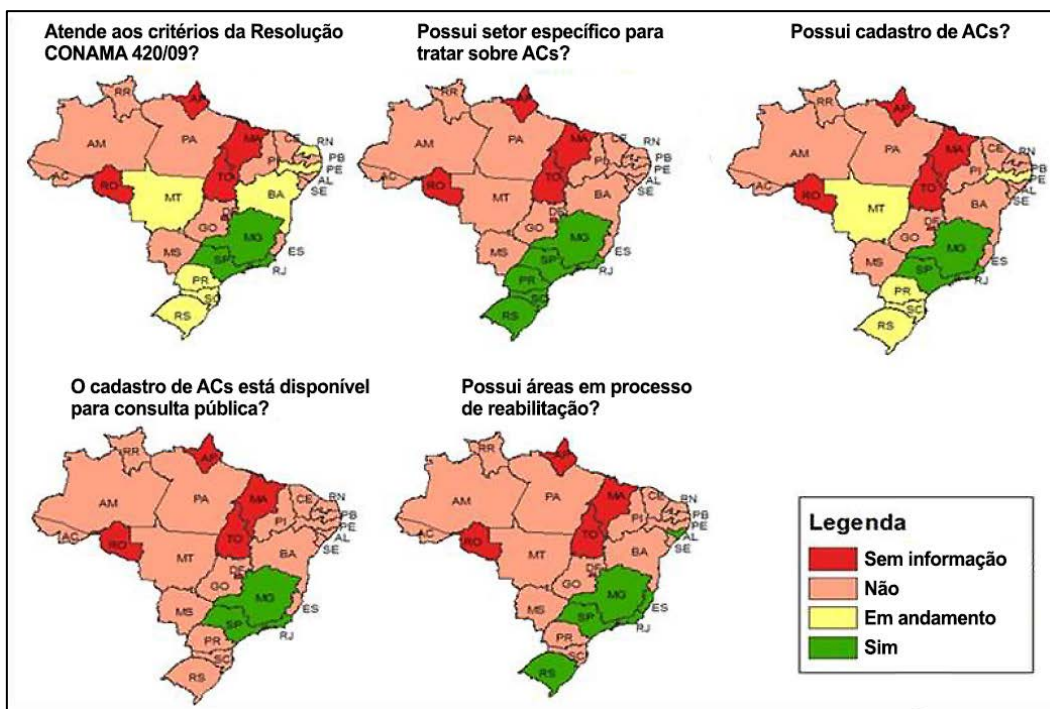


Figura 15: Situação de cada estado brasileiro de acordo com critérios relacionados ao gerenciamento de áreas contaminadas estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/2009 (Adaptado de Araújo-Moura e Caffaro Filho, 2015).

É esperado, até certo ponto, que estados da região Sudeste como São Paulo e Rio de Janeiro, que concentram grande parte da população e da atividade industrial e econômica do país, possuam maior desenvolvimento de políticas voltadas ao gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Porém, a crescente industrialização do Nordeste (Araújo-Moura e Caffaro Filho, 2015), a intensa atividade agrícola no Centro Oeste do país, além de dados do INEA e da FEAM que mostram que postos de combustíveis representam a maior parte das áreas contaminadas cadastradas em seus sistemas, deixam claro a importância que o tema deve ter em outros estados e regiões.

Fica evidente, portanto, o pouco comprometimento de um grande número de autoridades estaduais em atender às diretrizes estabelecidas pela resolução, impedindo que comecem a conhecer a dimensão dos problemas causados por contaminação em seu território e terem capacidade de administrá-los de maneira adequada. Casos com meio físico de alta complexidade ou contaminação por DNAPLs, por exemplo, não costumam ser endereçados por técnicas e metodologias adequadas em virtude do baixo grau de exigência das autoridades,

somado à escassez de material técnico sobre o assunto e critérios e diretrizes objetivas estabelecidos pela legislação.

3.2.2 A metodologia Tríade

Em um contexto internacional, a utilização de técnicas de alta-resolução ganhou espaço e reconhecimento consideráveis ao longo dos últimos anos. O reconhecimento das limitações de técnicas tradicionais e da ineficiência da estrutura de trabalho em que eram aplicadas levou à criação e adoção de novas práticas. Nos Estados Unidos, uma metodologia inteira de trabalho foi criada em torno da aplicação dessas tecnologias, a chamada metodologia Tríade. Criada no início dos anos 2000 pela EPA (Environmental Protection Agency), a abordagem Tríade surgiu como resposta para a percepção de que o modo de lidar com *sites* através de métodos tradicionais de investigação não era técnica ou economicamente adequado em determinados casos, frequentemente levando a longos e custosos projetos de remediação, que muitas vezes falhavam em atingir suas metas (Crumbling *et al.*, 2003).

O plano de trabalho realizado sob abordagens tradicionais para lidar com áreas contaminadas é estático (Figura 16), comumente com tipos, locais e quantidades de análises pré-determinados (Robbat, 2004). Estas, em geral, são feitas fora do *site* e podem levar meses para ficar prontas, tornando seus resultados indisponíveis enquanto a equipe de investigação está em campo. Aproveitando-se tanto de melhorias tecnológicas quanto de avanços no conhecimento acerca de áreas contaminadas, a metodologia Tríade reuniu conceitos e práticas que criaram uma abordagem dinâmica (Figura 16), focada primariamente na identificação e no gerenciamento de incertezas em qualquer das etapas de identificação, investigação ou remediação de determinada área. Isto permite que um modelo conceitual preciso seja definido e constantemente atualizado baseado em dados obtidos e analisados em tempo real, levando a um gerenciamento mais eficiente do *site* (EPA, 2003a).

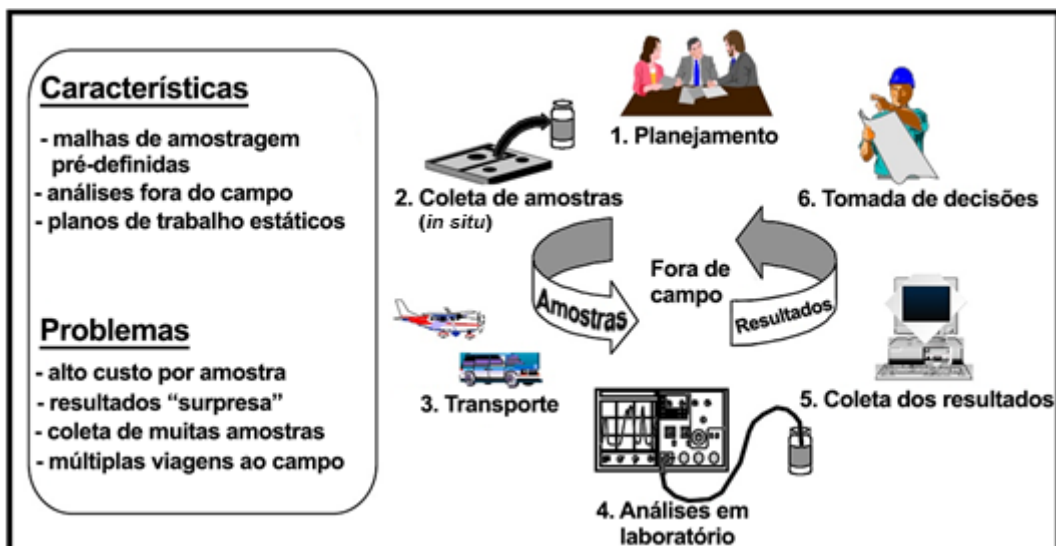


Figura 16: Exemplo do plano de trabalho típico utilizado em abordagens tradicionais para avaliar áreas contaminadas, onde boa parte dos processos é realizado fora de campo (Adaptado de Robbat, 2004).

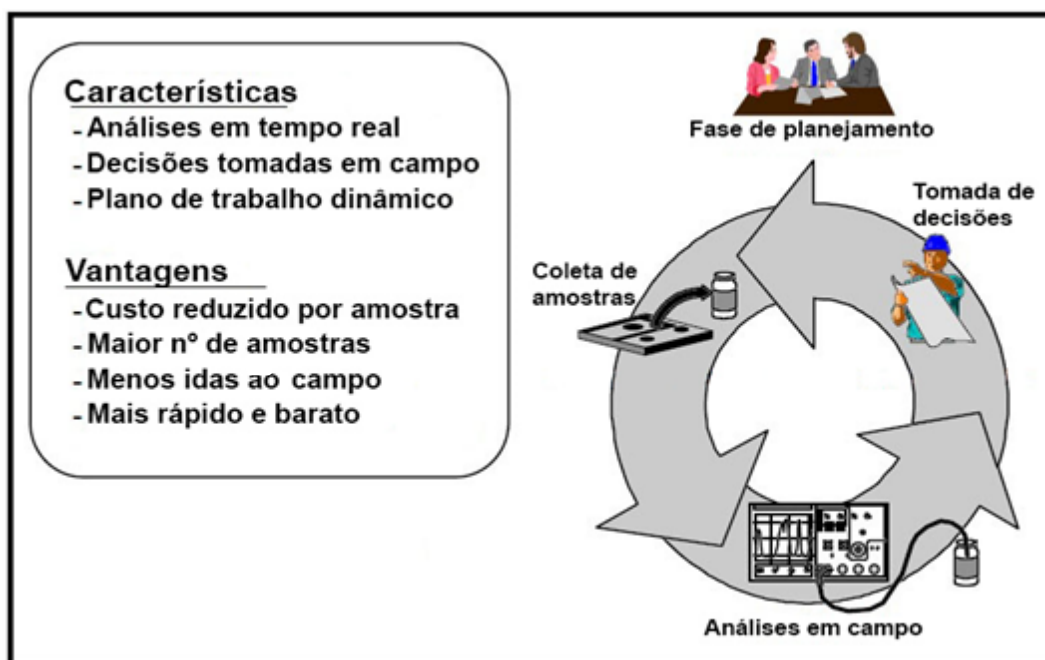


Figura 17: Exemplo de plano de trabalho típico da Tríade, onde etapas de coleta, análise e tomada de decisões são feitas ainda em campo (Adaptado de Robbat, 2004).

Como sugerido por seu nome, a metodologia Tríade apoia-se em três pilares essenciais, sendo estes (Crumbling *et al.*, 2003; EPA, 2003a):

- Planejamento sistemático

Este elemento requer que todas as partes interessadas, incluindo proprietários da área em questão, membros da comunidade potencialmente

afetada, entidades reguladoras, entre outras, engajem-se para identificar todo tipo de informação ou incerteza que poderá influenciar a tomada de decisão no projeto. Fatores como aspectos legais, orçamento, prazo ou disponibilidade de recursos, sejam técnicos, financeiros ou humanos, devem ser levados em consideração na maior parte dos casos. A documentação dessas informações em conjunto com estratégias de comunicação e coordenação de atividades são todas partes de um processo que deve ser estabelecido da maneira mais clara possível entre as partes envolvidas.

O planejamento sistemático é considerado o primeiro e mais importante componente da metodologia Tríade, pois com ele cria-se um arcabouço que irá assegurar confiança e defensibilidade na tomada de decisões e permitir a economia de tempo e recursos. Espera-se, portanto, que profissionais e responsáveis pela tomada de decisões dediquem mais tempo durante o planejamento do projeto em relação a abordagens tradicionais. Esse planejamento inicial mais completo visa tornar atividades mais eficientes (como, por exemplo, campanhas de amostragem), identificar possíveis contratempos ou obstáculos que possam interferir os objetivos traçados e apontar os principais pontos de tomada de decisão ao longo do projeto. Isto não significa, entretanto, que o plano de trabalho traçado nesta etapa seja estático. A Tríade, na verdade, estabelece que este deve ser constantemente revisto à medida em que novas informações são obtidas e o modelo conceitual do *site* é atualizado.

Nesta etapa destaca-se a importância de definir níveis aceitáveis de incerteza, que irão guiar os tomadores de decisão durante o projeto. Para isso são considerados os objetivos do projeto ou de determinada atividade prevista neste, de modo que decisões cruciais, com maior potencial de impactar os resultados do trabalho, devem ser tomadas sob menores níveis de incerteza, demandando métodos de análise e coleta de dados mais precisos e rigorosos. Por outro lado, decisões de menor potencial de impacto podem ser tomadas sob maior grau de incerteza.

- Estratégias de trabalho dinâmicas

Como o segundo componente da abordagem Tríade, as estratégias dinâmicas de trabalho dependem da tomada de decisão em tempo real para minimizar o número de mobilizações de equipes técnicas para campo. Este elemento da Tríade é aquele que potencialmente gera os maiores impactos nos custos e prazos do projeto.

A remobilização de equipamentos e pessoas para campo é um processo caro e muito comum quando: não há um planejamento sistemático, as equipes técnicas não possuem treinamento ou tecnologias de aquisição e análise de dados adequadas ou o poder de tomar decisões em campo. A Tríade aborda esse problema realizando ajustes de forma dinâmica nos planos de amostragem, com a equipe ainda em campo. Estes são feitos sempre tendo em mente os objetivos gerais e específicos do projeto, permitindo que lacunas de informações sejam preenchidas e que a quantidade ou qualidade de dados requerida para a tomada de decisão seja atendida com o menor número de mobilizações e, portanto, tempo e dinheiro, possível. Destaca-se, ainda, a importância de ferramentas de comunicação e compartilhamento de informações à distância, como videoconferências, armazenamento de dados em nuvem, entre outros. Tais tecnologias e práticas permitem que diferentes membros envolvidos no projeto possam interagir de maneira mais dinâmica, acelerando processos e reduzindo custos com deslocamento.

Esta etapa requer que as partes envolvidas estabeleçam uma lógica para a tomada de decisão, que precisa ser discutida e aprovada pelas partes que utilizarão os dados coletados assim como por agentes reguladores. Após estabelecida, canais de comunicação, responsabilidades e autoridade devem ser traçados de maneira clara no planejamento do projeto. É crucial que todos esses elementos sejam revisados e testados em campo no início das atividades do projeto. Em geral, isto é feito com o emprego de um profissional experiente em campo durante as etapas iniciais, que deverá garantir que problemas estão sendo previstos com antecedência, que a lógica de decisão é funcional e que a autoridade para tomada de decisões está sob responsabilidade dos profissionais corretos.

- Técnicas de obtenção de dados em tempo real

O terceiro elemento da abordagem Tríade diz respeito à utilização de recursos e tecnologias que permitam dados serem coletados, analisados e interpretados ou combinados com outros conjuntos de dados, ao mesmo tempo em que a equipe técnica ainda se encontra em campo. Isto leva ao ajuste do modelo conceitual e do plano de trabalho em janelas de tempo pequenas. Quanto ao conceito de “tempo real”, a Tríade não estabelece unidades específicas de tempo, visto que cada *site* possui características próprias e há uma grande variedade de tecnologias disponíveis e em constante evolução. Sendo assim, “tempo real” pode ser entendido como uma janela de tempo que permita a representação, interpretação e tomada de decisões enquanto a coleta de dados ainda está sendo realizada em campo.

As ferramentas empregadas variam entre equipamentos analíticos portáteis, laboratórios móveis ou fixos (para maior precisão analítica) além de softwares que auxiliem a representação dos dados ou a tomada de decisão. Exemplos incluem técnicas de sondagem por cravação contínua, sistemas SIG, cromatógrafos ou espectrômetros portáteis, entre outros.

Informações coletadas em campo são frequentemente combinadas com dados de outras fontes para reduzir a incerteza e embasar melhores decisões. A abordagem mais apropriada deve ser definida baseada em custos e eficiência para o atingimento das metas do projeto, garantindo que os níveis de incerteza sejam aceitáveis quando se tratar de tomar decisões. Esta combinação pode ser feita de várias formas, incluindo: comparar análises de laboratórios *off-site* com as feitas em campo para estabelecer níveis esperados de precisão ou performance e, assim, adaptar o plano de trabalho baseado nessa informação; combinar grandes volumes de análises de menor precisão analítica com análises de alta precisão de pontos chave para refinar o modelo conceitual ou utilizar dados obtidos por diferentes métodos (geotécnicos e químicos por exemplo) de forma complementar.

Este componente da Tríade pode ser destacado por apoiar-se em técnicas de investigação de alta-resolução, que se mostram cruciais para a realização de um

gerenciamento mais eficiente. Em casos complexos, a não utilização destas técnicas mostra-se um dos principais limitadores do processo de descontaminação (Milani, 2017).

4. Caso real de área contaminada por DNAPLs em Resende, Rio de Janeiro.

Uma análise de caráter predominantemente descritiva de um caso real de gerenciamento ambiental será feita neste capítulo. Todas as informações citadas são baseadas em documentos obtidos junto ao Ministério Público Federal, contemplando principalmente relatórios de estudos de investigação realizados no local e de monitoramento da remediação aplicada, realizados por uma empresa consultora. O gerenciamento da área tem como objetivo o cumprimento de metas estabelecidas em um Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) firmado em 2004 entre as partes responsáveis pelo passivo ambiental e autoridades públicas estaduais e federais. Maior ênfase será dada à porção da área contaminada por DNAPLs, denominada “Planta Sul”, que se encontra em processo de remediação até a presente data. Observações adicionais serão feitas à medida em que forem pertinentes.

4.1 Descrição e histórico da área de estudo

Inserido no município de Resende, no estado do Rio de Janeiro, às margens da rodovia Presidente Dutra, o local de interesse (Figura 18) caracteriza-se como uma planta industrial com aproximadamente 600.000 m² de área construída, dividida em dois setores. A construção e início das atividades industriais da chamada “Planta Sul” se deu ao final da década de 1950, enquanto o segundo setor, denominado “Planta Norte”, teve sua construção na década de 1970. O rio Pirapitinga, um dos afluentes do rio Paraíba do Sul, está localizado à oeste da planta. Em alguns trechos, o curso do rio encontra-se a menos de 15 metros de distância das instalações da fábrica. O Paraíba do Sul, por sua vez, encontra-se à aproximadamente 1,5 km ao sul da propriedade.

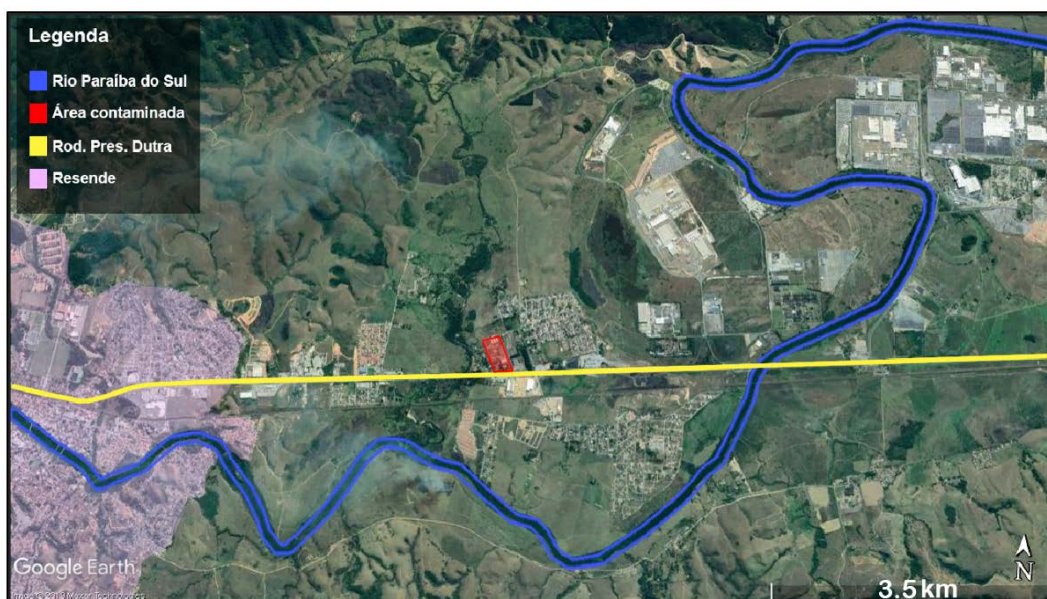


Figura 18: Mapa de localização do *site*, destacado em vermelho, e principais elementos adjacentes, como o rio Paraíba do Sul, delineado em azul (Modificado de Google Earth, 2019).

Ao longo dos anos 90, a Planta Sul teve grande parte de sua atividade, relacionada à formulação e síntese de produtos químicos, desativada. A Planta Norte da fábrica ainda se encontra em atividade, dedicando-se à formulação e síntese de defensivos agrícolas desde sua construção (Figura 19).

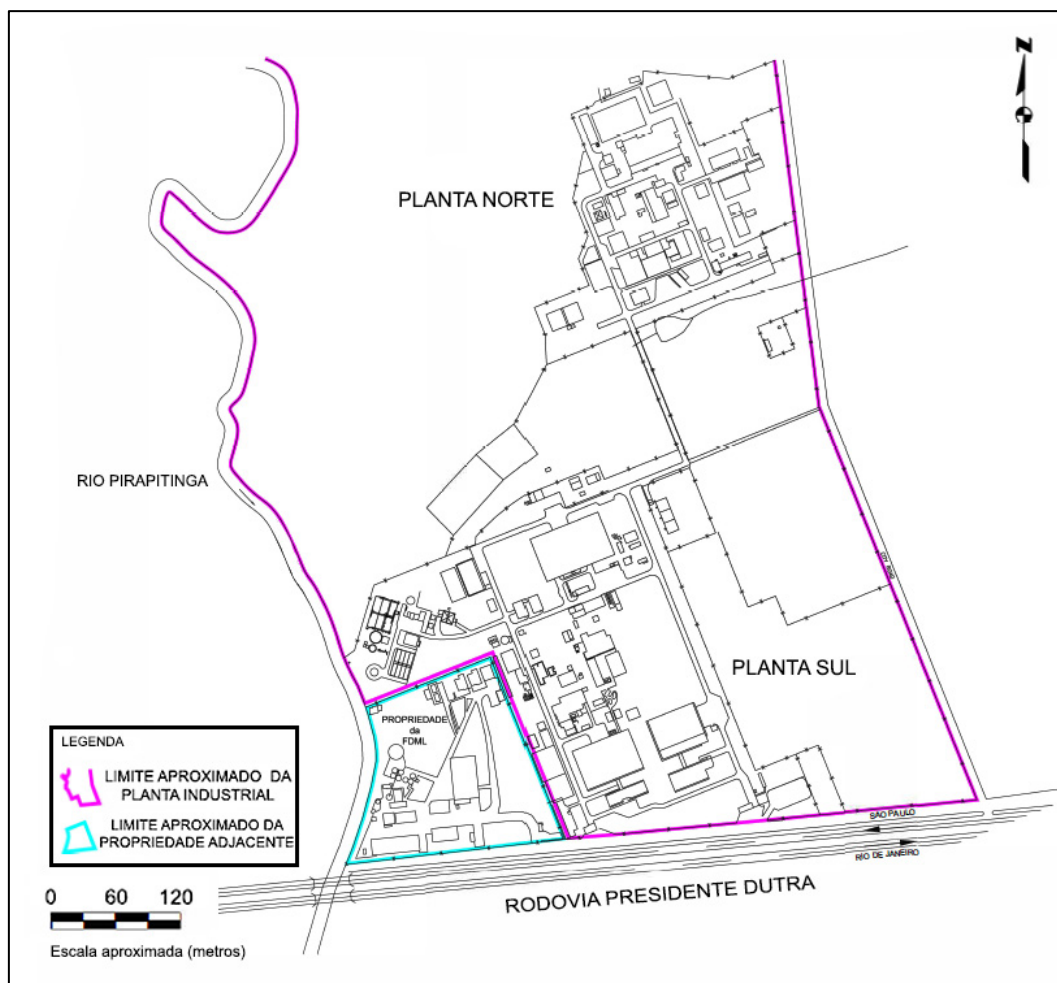


Figura 19: Planta da unidade industrial alvo do estudo. Em roxo, os limites da propriedade em questão e identificação das plantas Sul e Norte. A linha azul demarca uma planta industrial menor de outra propriedade, adjacente à área de interesse (Adaptado de Gradient, 2002).

Ao longo do histórico de operação e produção da planta industrial, uma gama de produtos para as indústrias farmacêutica, química, de limpeza doméstica e de defensivos agrícolas foram objeto das atividades da fábrica, o que torna relativamente amplo o espectro de substâncias potencialmente contaminantes manuseados no local. Dessa forma, de 1997 a 2002 uma série de estudos e levantamentos ambientais foram conduzidos na área com o objetivo de identificar e mensurar a extensão da contaminação potencialmente existente, tanto no solo quanto na água subterrânea. Tais estudos utilizaram como principais ferramentas de coleta de informações a instalação de poços de monitoramento e a coleta de amostras de solo e de água subterrânea do local, segundo o histórico representado nos quadros 1 e 2.

Com o intuito de servir de base para a campanha de amostragem e para a definição das substâncias a serem investigadas nas análises químicas, o histórico de produção do *site* foi revisado, identificando substâncias do grupo dos compostos orgânicos voláteis (COVs) como o principal foco dos levantamentos. Além destes, outros compostos foram analisados, incluindo compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs), herbicidas, metais pesados, pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados (PCBs). Além disso, em 1999 uma operação na Planta Sul removeu 12 tanques subterrâneos utilizados para estocar óleo diesel e óleo 2A (óleo de baixa viscosidade e alto teor de enxofre). Foram constatados vazamentos de ambos os tipos de óleo, o que levou à remoção de cerca de 2.250 m³ de solo potencialmente contaminado, depositado em uma área próxima para posterior tratamento.

Quadro 1: Distribuição ao longo do tempo das campanhas de amostragem e instalação de poços de monitoramento realizadas na Planta Sul do *site*.

	Campanhas de investigação na Planta Sul							Total
	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2018	
Amostragem do solo	19	-	14	396	-	-	-	429
Instalação de poço de monitoramento	14	-	18	9	-	-	16	57

Quadro 2: Distribuição ao longo do tempo das campanhas de amostragem e instalação de poços de monitoramento realizadas na Planta Norte do *site*.

	Campanhas de investigação na Planta Norte							Total
	1997	1998	1999	2000	2001	2002		
Amostragem do solo	16	-	-	99	10	129		254
Instalação de poço de monitoramento	8	-	-	11	-	17		36

As análises das amostras de solo e água foram realizadas em laboratórios localizados nos Estados Unidos seguindo metodologias definidas pela EPA. Ensaio laboratoriais ou de campo adicionais, como testes de bombeamento e análises granulométricas por exemplo, foram realizados para que, em conjunto com as informações obtidas com as campanhas de amostragem, servissem de base para a elaboração de um plano de gerenciamento.

4.2 Geologia e hidrogeologia do *site*

O *site* está inserido no contexto geológico da Bacia de Resende, bacia sedimentar cenozóica com cerca de 240 km² de área superficial, situada integralmente no estado do Rio de Janeiro (Figura 20). A Bacia de Resende possui origem relacionada ao Rift Continental do Sudeste do Brasil, o qual está associado ao processo de abertura do Oceano Atlântico. Seu preenchimento sedimentar se deu predominantemente por sedimentos de origem aluvial e fluvial (Ramos *et al.*, 2005).

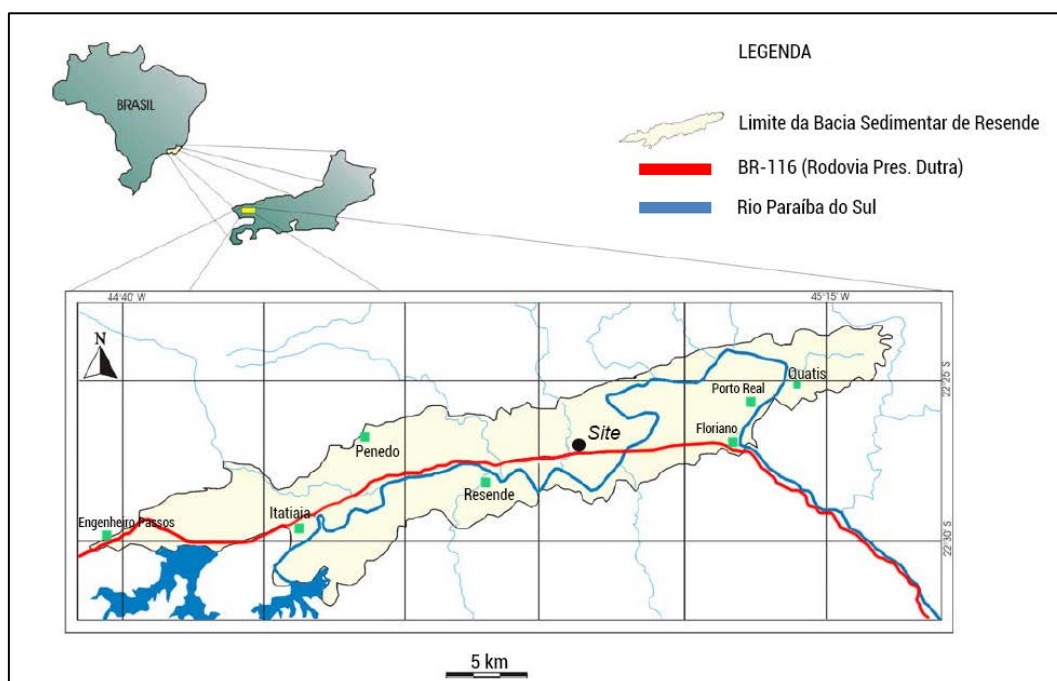


Figura 20: Mapa de localização e delimitação da Bacia de Resende, com localização aproximada do *site* marcada em preto (Modificado de Ramos *et al.*, 2005).

A estratigrafia do *site* foi definida através de múltiplas sondagens Geoprobe™. Na Planta Sul, 93 pontos foram sondados a profundidades de até 6 metros, além de 13 furos adicionais que avançaram até profundidades de 16 metros. Durante as sondagens, amostras de solo foram coletadas e enviadas para análise em laboratório para detecção de COVs. A campanha foi realizada em duas etapas, onde os resultados das análises realizadas nas amostras provenientes da primeira etapa (55 pontos sondados) serviram de base para a determinação dos pontos a serem sondados pela segunda (51 pontos sondados).

Os perfis estratigráficos da área são marcados pela alternância de depósitos argilo-siltosos e arenosos de espessuras variáveis. Sua disposição se dá, de maneira geral, como estratos lateralmente contínuos, aproximadamente horizontais. As profundidades do nível d'água, aferidas durante a campanha de sondagem, variam de 2 a 4 metros de profundidade.

A hidrogeologia local definida pelos estudos reflete a alternância entre estratos com porosidade e permeabilidade contrastantes, consequência de suas características composicionais. Para fundamentar o modelo conceitual do *site* foram definidas quatro unidades aquíferas, levando em conta sua escala e profundidade, compostas por camadas de composição predominantemente arenosa, separadas por estratos argilo-siltosos. Um perfil hidroestratigráfico geral do *site* foi utilizado para retratar tais características (Figura 21).



Figura 21: Perfil estratigráfico simplificado da área ilustrando a disposição e espessura das unidades aquíferas definidas e as camadas argilo-siltosas que as separam.

A caracterização hidrogeológica dos aquíferos foi realizada através de aproximadamente 59 poços de monitoramento instalados durante as principais campanhas de investigação do *site*. A unidade Local A, alvo das seções filtrantes de mais da metade dos poços é, por isso, a melhor caracterizada. Seu mapa de cargas potenciométricas indica que o fluxo deste aquífero se dá majoritariamente para oeste, desaguardo no rio Pirapitinga (Anexo A). A unidade Local B apresentou resultados que também indicam fluxo em direção ao rio Pirapitinga, com cargas potenciométricas cerca de 2 a 4 metros abaixo das encontradas no aquífero Local A. As unidades Intermediária e Regional mostraram sofrer influência de poços de produção localizados na propriedade adjacente ao *site* (Anexo A), com seu fluxo direcionado à sudoeste.

Quanto à condutividade hidráulica das unidades aquíferas, o estudo aponta que as unidades Local A, Local B e Regional possuem valores da mesma ordem de grandeza, de 10^{-4} cm/s, enquanto a unidade Intermediária apresentou valores mais baixos, da ordem de 10^{-5} cm/s. Valores aferidos de porosidade de 0,39 (39%) foram utilizados juntamente à dados de gradiente e condutividade hidráulicos das unidades aquíferas para calcular a velocidade do fluxo subterrâneo segundo a Lei de Darcy, cujos resultados foram os seguintes (Gradient, 2000):

Unidade Aquífera	Velocidade de Fluxo (m/ano)
Local A	3 – 13.5
Local B	1.8
Intermediário	0.7 – 2.4
Regional	10.4

4.3 Características dos contaminantes presentes

- Planta Sul

A campanha de investigação realizada no *site* em 2002 apontou COVs clorados e não-clorados como principais classes de contaminantes da Planta Sul. Um estudo de avaliação de risco foi elaborado e, baseado neste, as substâncias consideradas de maior relevância foram: tolueno, tricloroeteno (TCE), 1,2-dicloroetano (1,2-DCA) e cis-1,2-dicloroeteno (cis-1,2-DCE). Analisando as densidades dos quatro compostos (Quadro 3), nota-se que apenas o tolueno é classificado como LNAPL, enquanto os demais se enquadram no grupo dos DNAPL (United States National Library of Medicine, 2019).

Quadro 3: Contaminantes de interesse e suas respectivas densidades e solubilidades em água à temperatura de 25°C (United States National Library of Medicine).

Contaminante	Densidade (g/cm ³)	Solubilidade (mg/L)
Tolueno	0,87	526
1,2-Dicloroetano (1,2-DCA)	1,23	8690
Cis-1,2-Dicloroeteno (cis-1,2-DCE)	1,28	6410
Tricloroeteno	1,46	1280

O tolueno, único LNAPL entre as substâncias de interesse, é um composto ligeiramente solúvel em água, comumente utilizado na produção de fármacos e síntese de químicos orgânicos. Sua ocorrência como contaminante se dá comumente em conjunto com contaminantes do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), cuja liberação no meio está quase sempre associada a atividades ligadas ao transporte e manuseio de combustíveis. Os principais

impactos causados pelo Tolueno em humanos se dão no sistema nervoso central, causando efeitos agudos que vão desde náuseas, dores de cabeça e arritmia cardíaca até a morte, a depender do nível de exposição. Problemas crônicos também são relatados, incluindo tremores, debilitação da fala, visão e audição, inflamações do sistema respiratório, entre outros.

O tricloroeteno (também tricloroetileno ou TCE) é um DNAPL principalmente utilizado como desengordurante de metais, mas também pode ser usado em etapas de produção de outras substâncias químicas. Com solubilidade moderada, este contaminante é comumente detectado em plumas de água subterrânea contaminada. Efeitos toxicológicos do TCE podem se dar de forma aguda, causando desde fadiga e dores de cabeça à problemas nos rins e fígado, ou de forma crônica, que incluem os sintomas anteriores, problemas nos sistemas imunológico e endócrino, entre outros. O TCE pode causar diversos tipos de câncer em humanos, mas é principalmente associado ao câncer renal. Sua degradação, seja natural ou acelerada por processos de remediação, pode gerar subprodutos também tóxicos, presentes no *site* em Resende, como o cis-1,2-DCE e o cloreto de vinila. Este último, substância reconhecidamente genotóxica e carcinogênica, é considerado mais tóxica do que o próprio TCE (Schmoll *et al.*, 2006). Por este motivo, técnicas de remediação que tenham como objetivo causar ou acelerar a degradação de tricloroeteno devem garantir que o processo ocorra por completo, o transformando em eteno ou etano, subprodutos não-tóxicos.

Os demais DNAPLs entre as substâncias químicas de interesse (SQIs), 1,2-Dicloroetano (1,2-DCA) e o cis-1,2-dicloroeteno (cis-1,2-DCE), são mais solúveis em água em relação ao TCE, sendo o segundo também significativamente mais volátil do que este (EPA, 2019c; EPA, 2019d). Suas aplicações também se dão primariamente como solventes industriais, podendo também ser utilizados na produção de outros químicos. Estudos sobre efeitos toxicológicos em humanos são escassos para ambas as substâncias. Efeitos agudos similares aos anteriormente citados ocorrem, porém, danos relacionados à exposição crônica assim como o potencial carcinogênico destes contaminantes são ainda insuficientemente precisados (Schmoll *et al.*, 2006; EPA, 2010b.)

Os relatórios de investigação indicam que os impactos ambientais gerados na Planta Sul ocorrem majoritariamente na zona não-saturada do solo, concentrados em torno de uma antiga instalação para fabricação de produtos químicos, sendo o Tolueno o principal contaminante encontrado nessa área. Esta mesma instalação também foi apontada como principal fonte dos impactos causados na água subterrânea. As maiores concentrações de COVs nos aquíferos foram detectadas na unidade Local A (Figura 22). O estudo aponta para uma redução expressiva das concentrações em unidades aquíferas inferiores, fato que foi atribuído à presença de camadas de material argiloso, com baixa permeabilidade, entre as unidades aquíferas. As medições no aquífero Intermediário apontaram para concentrações máximas de COVs totais entre 1 a 4 mg/L aproximadamente. A pluma de COVs foi detectada no rio Pirapitinga em concentrações reportadas de 1 a 10 µg/L. Os aquíferos Intermediário e Regional sofreram impactos caracterizados como mínimos pelo estudo.

A pluma de COVs traçada a partir das informações e análises decorrentes das campanhas de investigação foi representada em mapas da planta do *site*. Para medidas de COVs totais da unidade aquífera Local A na Planta Sul, foram encontrados valores de até 1.743 mg/L (Figura 22).

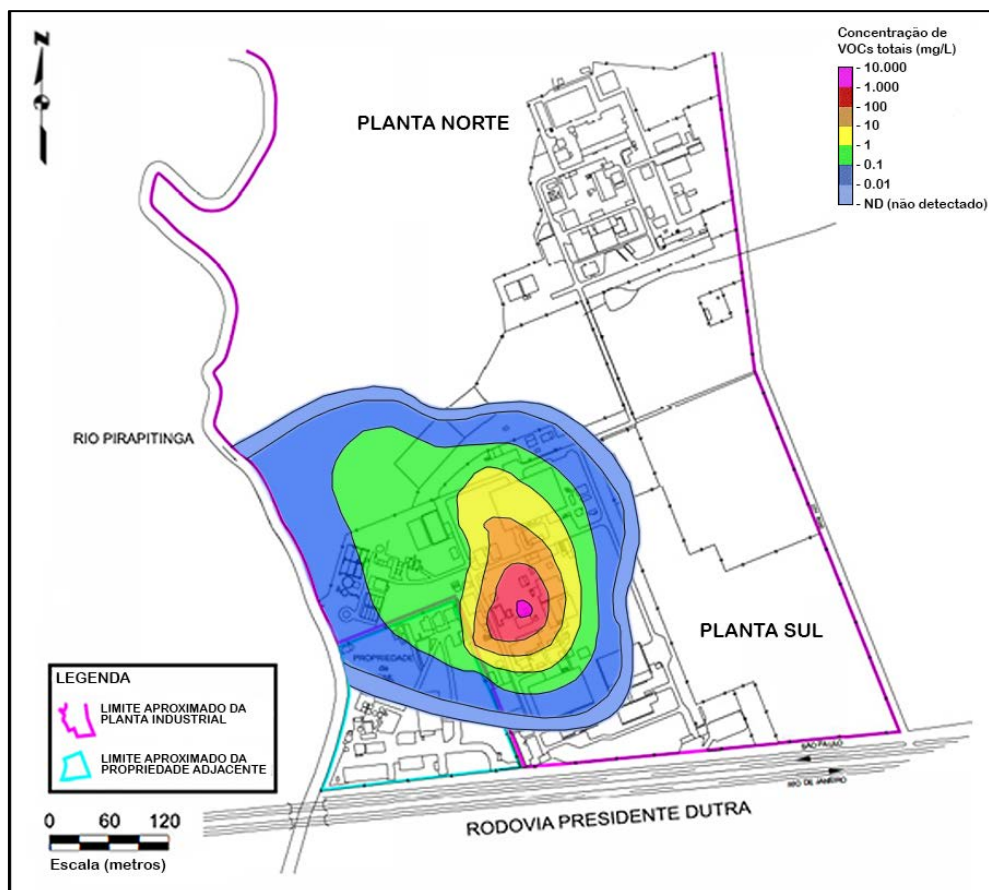


Figura 22: Mapa em planta com representação da pluma de COVs modelada para o aquífero Local A na Planta Sul, anterior à implementação dos sistemas de remediação (Modificado de Gradient, 2000).

A investigação ambiental realizada em 2002 concluiu que os danos causados na Planta Sul são decorrentes de vazamentos ou derramamentos de produtos químicos na antiga instalação de fabricação de produtos químicos, entre os anos de 1970 e 1985.

- Planta Norte

Assim como na Planta Sul, COVs são a classe de contaminantes considerada de maior relevância na Planta Norte. Dentre eles, o Tolueno foi aquele que se mostrou como a substância contaminante do solo de maior interesse, baseado nos estudos de risco e nas concentrações detectadas. Os impactos causados por este contaminante foram registrados em uma área de aproximadamente 925 m², e em profundidades de até 4 metros. Quanto à água

subterrânea, o estudo definiu como aceitáveis os níveis de COVs detectados. Maiores concentrações foram encontradas na unidade aquífera Local A e nenhum dos poços instalados na unidade Regional detectou presença de COVs ou qualquer outro contaminante. A pluma de COVs foi considerada contida e não passível de sofrer migração para limites além da propriedade.

4.4 Análise de risco e metas de remediação

Como parte da investigação geoambiental do *site*, uma análise de risco foi realizada visando avaliar as condições existentes nas plantas Norte e Sul da fábrica. A avaliação de risco levou em consideração somente áreas dentro do limite da propriedade em questão, identificando um total de 16 substâncias e 40 compostos químicos nas plantas Norte e Sul que, segundo critérios holandeses e da EPA, deveriam ser analisadas quanto a possíveis danos que pudessem gerar a seres humanos.

Foram consideradas 3 classes de potenciais receptores que podem ser descritas como:

- 1- Empregados que passam a maior parte do tempo dentro das instalações da fábrica, desempenhando funções de escritório, armazenamento ou processos em geral;
- 2- Empregados que passam uma parcela de tempo realizando serviços de manutenção e reparos rotineiros, incluindo em subsuperfície;
- 3- Profissionais contratados para realizar serviços de curta duração de manutenção ou pequenos projetos de construção.

Para esses possíveis receptores, foram consideradas três diferentes formas de exposição:

- 1- Ingestão acidental ou contato do solo com a pele;
- 2- Contato da água subterrânea com a pele;
- 3- Inalação de COVs presentes no ar externo ou interno às instalações.

Somente exposições de cunho industrial foram consideradas, visto que o estudo julgou improváveis outros tipos de utilização do terreno das instalações da fábrica. Para cálculo do risco foram definidas concentrações nos pontos de exposição de duas maneiras distintas, sendo estas a média aritmética das concentrações medidas e o limite de confiança superior de 95%.

Na Planta Norte, os riscos calculados para substâncias carcinogênicas e não-carcinogênicas mantiveram-se dentro dos padrões considerados aceitáveis pela EPA, que estabelece valores de 1×10^{-6} (ou menores) até um máximo de 1×10^{-4} como admissíveis. Para efeito carcinogênico, considerando a rota de inalação para potenciais receptores das classes 2 e 3, a única substância cujo risco atribuído foi superior à 1×10^{-6} foi o 1,1-dicloroetano (1,1-DCE). Para efeito toxicológico, o Tolueno foi considerado a única substância a oferecer riscos inaceitáveis para receptores em contato direto com solo contaminado durante atividades de escavação. Dessa forma, a meta de 85 mg/kg de solo foi traçada para o Tolueno e, apesar de estar dentro dos padrões estabelecidos pela EPA, o 1,1-DCE foi selecionado como parte dos alvos do plano de remediação a ser elaborado, visando reduzir o risco cancerígeno associado para valores iguais ou abaixo de 1×10^{-6} .

Na Planta Sul, riscos superiores aos admitidos pela EPA foram identificados para os receptores das classes 2 e 3: trabalhadores de manutenção rotineira, sob risco de desenvolvimento de câncer, e trabalhadores contratados para trabalhos de construção, sob risco relacionado a efeitos toxicológicos.

De forma geral, atividades que levassem ao contato com material de subsuperfície foram as que excederam níveis aceitáveis de risco, sendo a maioria dos valores de risco apresentados pelo estudo situados entre 10^{-5} e 10^{-4} . O relatório sugeriu que, até que as atividades de remediação fossem finalizadas, o risco a trabalhadores nessas atividades poderia ser controlado caso utilizassem equipamentos de proteção individual (EPIs) adequados, visto que os equipamentos de proteção coletiva (EPCs) não se mostraram eficientes em mitigar o risco associado às funções citadas. Como resultado da análise, quatro contaminantes foram selecionados como alvo da remediação, sendo estes: 1,2-

dicloroetano (1,2-DCE), tricloroetano (TCE), tolueno e cis-1,2-dicloroetano (cis-1,2-DCE).

As metas de remediação ou CMAs (concentrações máximas aceitáveis) sugeridas pelos estudos de risco realizados no *site* são as seguintes:

Quadro 4: Metas definidas baseadas na análise de risco realizada no *site*

1,2-Dicloroetano	Tricloroetano	Tolueno	Cis-1,2-Dicloroetano
CMA no solo (mg/kg)			
1,1	11	0,65	2,5
CMA na água subterrânea (mg/L)			
0.31	0.65	9.2	1.1

4.5 Estratégias de remediação utilizadas

Com base nas atividades de investigação e avaliação de risco realizadas na área, um plano de remediação foi elaborado para o local, contemplando ações tanto para evitar a migração de contaminantes para áreas externas quanto para reduzir as concentrações e massa total das substâncias de interesse no site.

Em 2003, a primeira medida tomada, com caráter emergencial, foi a instalação de um sistema de poços de recuperação de água subterrânea (Figura 23), formando uma barreira hidráulica com o objetivo de capturar água contaminada com origem na Planta Sul e evitar que esta migrasse para uma propriedade adjacente às instalações da fábrica. Um total de 8 poços foram instalados a profundidades de aproximadamente 22 metros, interceptando os aquíferos Local A e B, juntamente com um sistema de tratamento para a água extraída, visando garantir que esta fosse adequadamente descontaminada antes de ser liberada no rio Pirapitinga. O sistema de tratamento foi projetado com uma etapa de remoção de metais, principalmente o ferro e o manganês, através de precipitação química, além de um sistema de tratamento de COVs composto por duas torres de refrigeração e um *air stripper* (sistema que pulveriza água contaminada contra uma corrente de ar para volatilizar os COVs dissolvidos nesta

e assim removê-los da água), tendo eficiência reportada entre 98% e 100% na remoção das substâncias de interesse.

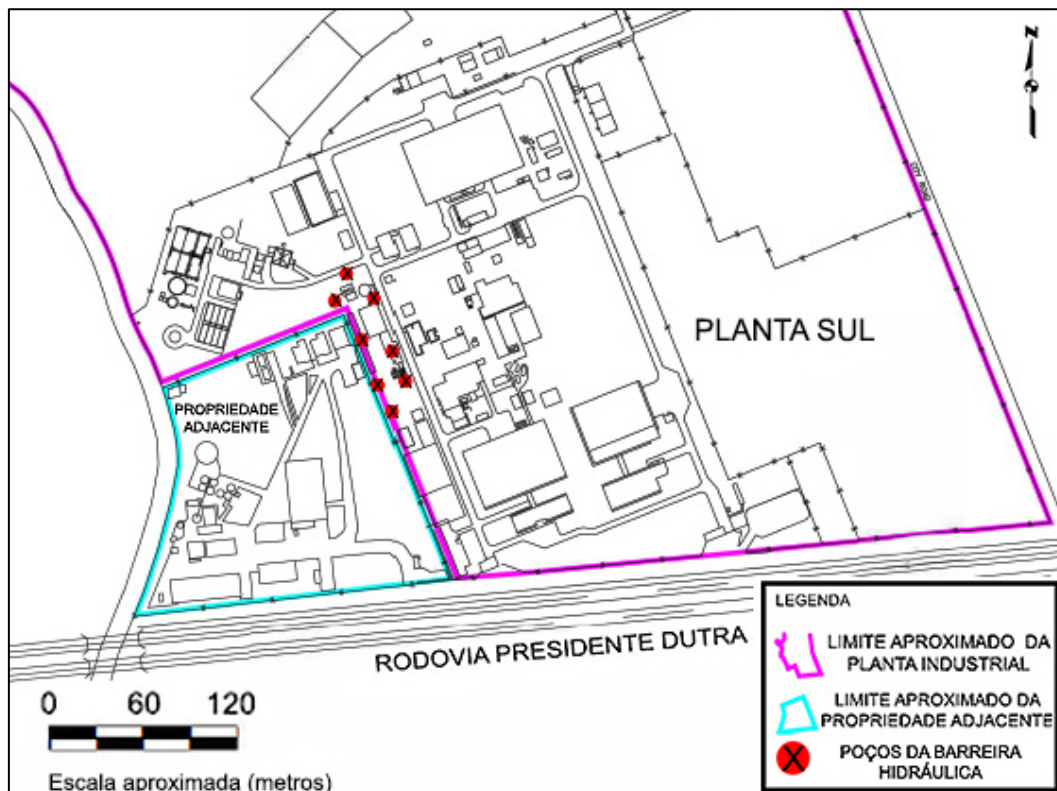


Figura 23: Localização aproximada dos poços da barreira hidráulica de emergência instalada na Planta Sul para evitar a migração de contaminantes para a propriedade adjacente (Adaptado de Gradient, 2000).

- Planta Sul

Na Planta Sul, principal área contaminada do *site*, foi implementado um sistema de extração multifásica ou DPE (*dual-phase extraction*) visando remover contaminantes presentes tanto na zona não-saturada do solo quanto na água subterrânea das unidades aquíferas Local A e Local B, atendendo às CMAs (concentrações máximas aceitáveis) definidas no Termo de Ajustamento de Conduta firmado entre as partes envolvidas.

O sistema inicial (Figura 24) foi composto por um total de 46 poços, sendo 10 destes rasos, com 12 metros de profundidade e 36 profundos, com 25 metros de profundidade, interceptando ambas as unidades aquíferas mais superficiais (Local A e B). A água extraída pelos poços foi direcionada para a estação de tratamento também utilizada pelo sistema de barreira hidráulica. Em junho de 2018, um relatório apontou que cerca de 38.000 kg de compostos orgânicos voláteis haviam sido removidos do *site* através do sistema de DPE, em operação desde fevereiro de 2008, salvo um período de inatividade entre novembro de 2008 e maio de 2010. A interrupção do sistema se deu devido a um derramamento acidental do agrotóxico Endosulfan próximo ao rio Pirapitinga, consequência das atividades de outra empresa que operava no local. As atividades de remediação foram interrompidas a pedido do INEA para que estudos sobre a extensão dos impactos do derramamento fossem realizados, até serem liberadas em maio de 2010 mediante autorização do órgão.

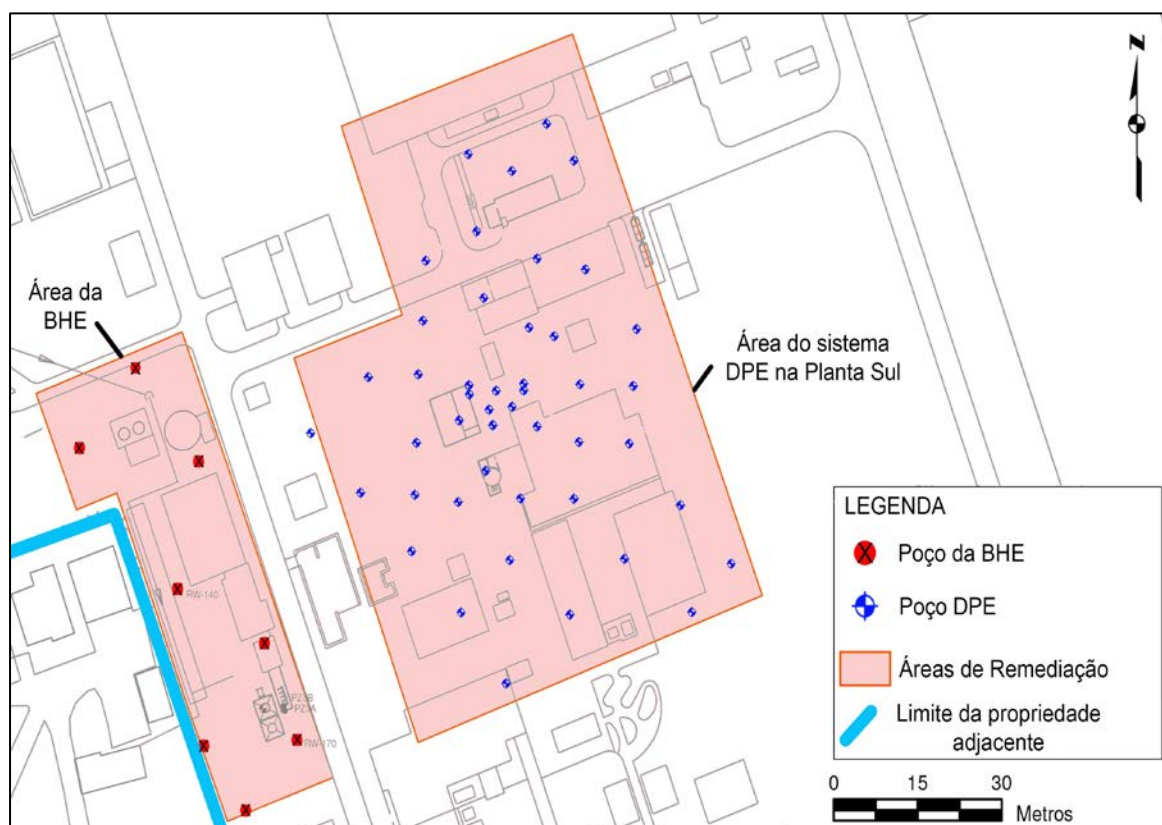


Figura 24: Planta com localização dos poços iniciais do sistema *dual-phase extraction* (DPE) e da barreira hidráulica de emergência (BHE) utilizados na Planta Sul do *site* (Adaptado de Gradient, 2000).

Após quase uma década em operação contínua, o sistema de extração multifásica (DPE) da Planta Sul conta atualmente com cerca de 62 poços, sendo 19 destes rasos (9 a 12 metros de profundidade) e 43 profundos (20 a 25 metros de profundidade) e, mesmo com maior número de poços do que inicialmente projetado, mostrou queda em sua capacidade de reduzir as concentrações das substâncias de interesse no site. Visando acelerar o processo de descontaminação, soluções de remediação alternativas foram avaliadas e, em acordo com o INEA, a empresa responsável optou por realizar testes com técnicas de biorremediação estimulada *in situ*. Em 2016 foi executado um teste-piloto que contou com a injeção de substância bioestimulante à base de lecitina e ferro zero-valente em 28 pontos numa área de cerca de 90 m², atingindo as unidades aquíferas Local A (21 pontos) e Local B (7 pontos).

Os relatórios de acompanhamento subsequentes indicaram um processo de descontaminação mais lento do que o esperado, atribuindo tal fato à presença de camadas e lentes de argilas duras no subsolo, o que dificultaria o espalhamento e dispersão da substância bioestimulante (Gradient, 2018). Apesar disso, foram reportadas quedas nos níveis de concentração de múltiplas ou todas as SQIs em 11 poços de monitoramento instalados na região onde o teste piloto foi realizado. De acordo com o relatório referente ao primeiro semestre de 2018, 8 poços de monitoramento localizados na área onde a biorremediação foi implementada já apresentam concentrações das SQIs inferiores às metas definidas no TAC. O último relatório acessado, referente ao primeiro semestre de 2019, indica que o pH da água subterrânea se encontra abaixo do desejado para favorecer a biodegradação dos compostos de interesse. Injeções de bicarbonato de sódio já foram feitas com o intuito de regular o pH, porém sem alcançar os resultados desejados até então.

- Planta Norte

A contaminação de menor extensão e gravidade na Planta Norte traduziu-se em um sistema de remediação mais simples do que aquele implementado na Planta Sul. Foi adotado um sistema de extração de vapores do solo (*Soil Vapor Extraction* ou SVE), projetado para atender as concentrações máximas

determinadas no TAC para o contaminante tolueno. Abrangendo uma área de aproximadamente 900 m², o sistema entrou em operação em outubro de 2006, sendo desativado em agosto de 2011, sob autorização do INEA, após amostragens periódicas indicarem que todas as SQIs apresentavam concentrações inferiores às CMAs, tanto no solo quanto na água subterrânea.

5. Discussão

5.1 Caracterização da área de estudo

Um modelo conceitual excessivamente simplificado não suporta análises de risco precisas ou ações de remediação otimizadas (Crumbling *et al.*, 2003; Riyis, 2012).

A área de estudo foi caracterizada por técnicas de investigação tradicionais, contando com a instalação de mais de 90 poços de monitoramento e a coleta de mais de 600 amostras de solo para análise em laboratórios *off-site* ao longo de múltiplas campanhas. O grande número de análises de alta precisão e de poços de monitoramento, utilizados como ferramenta primária de caracterização hidrogeológica e delimitação da contaminação presente, vai de encontro ao que abordagens mais atuais recomendam: análises com alta precisão e baixos limites de detecção somadas à instalação de poços, ambos realizados em pontos estratégicos, definidos com base em um CSM construído com um maior volume

de dados, geralmente de caráter qualitativo ou semi-quantitativo, obtidos por técnicas de investigação de alta-resolução.

A presença de DNAPLs no *site* constitui um fator de complexidade que deveria inspirar um maior detalhamento na caracterização deste, ao menos nas porções com maiores impactos identificados pelas etapas de investigação. As técnicas tradicionais utilizadas repetidamente na investigação da área não são consideradas adequadas o suficiente para tal finalidade. O detalhamento da arquitetura de distribuição do DNAPL em meio poroso, identificando possíveis áreas-fonte, poças ou gânglios, além da diferenciação em maior detalhe entre zonas de alta e baixa condutividade hidráulica no meio, são fundamentais para o endereçamento correto do problema (Stroo *et al.*, 2012; ITRC, 2015).

Em um estudo do ano 2000 o ITRC (*Interstate Technology and Regulatory Council*), entidade americana voltada à pesquisa e difusão de conhecimento sobre tecnologias ambientais, já apontava problemas associados à utilização de métodos convencionais de investigação para caracterizar *sites* contaminados com DNAPLs, visto a grande heterogeneidade que a distribuição dessas substâncias pode apresentar no meio poroso. Levantamentos geoambientais baseados predominantemente na análise de amostras coletadas em poços de monitoramento ou diretamente do solo já eram reconhecidamente limitados para lidar com a questão. Novas tecnologias de investigação já utilizadas naquele período, como técnicas geofísicas e ensaios de penetração de cone, eram tidas como alternativas mais adequadas na caracterização do meio físico, delineação de plumas de contaminação e quantificação da massa de contaminantes. Destaca-se, portanto, que há praticamente duas décadas tais tecnologias já estavam presentes no cenário de investigação geoambiental, ao menos no âmbito internacional.

Os principais estudos e campanhas de investigação realizados no *site* aconteceram entre 1998 e 2002, período onde técnicas de alta-resolução e metodologias de trabalho mais eficientes, como a Tríade, ainda se encontravam em processo inicial de difusão entre o meio técnico e agências ambientais, especialmente nos Estados Unidos. O processo de remediação e gerenciamento do *site* em Resende, porém, contou com campanhas de investigação e esforços de otimização mais recentes como resposta à perda de eficiência do processo de

bombeamento de água e extração de vapores do solo adotado para a remoção de contaminantes. As técnicas utilizadas para tais investigações mantiveram-se as tradicionais, com coleta e análise *off-site* de mais amostras e a instalação de novos poços de monitoramento ou remediação.

O modelo conceitual do *site* (CSM ou *conceptual site model*) resultante do estudo realizado em 2002 apresenta uma estratigrafia composta por distintas camadas aquíferas arenosas separadas por pacotes de material argiloso, caracterizada por grandes pacotes homogêneos de geometria retilínea. O CSM não contempla, entretanto, heterogeneidades no meio físico além da diferenciação em pequena escala entre as unidades arenosas e argilosas. Esta representação carece de maior detalhamento, tendo em vista a influência que a geometria dos estratos ou variações em maior escala na permeabilidade dos aquíferos pode ter no transporte e acumulação de DNAPLs. Desta forma, a análise de risco feita no estudo de 2002, realizada sobre um CSM potencialmente carente de informações suficientemente detalhadas a respeito do meio físico ou distribuição dos contaminantes presente, também deve ter seus resultados abertos a discussões e revisão. Possíveis fontes não-detectadas ou valores de concentração sub ou superestimados, por exemplo, podem causar um descompasso entre a situação retratada pela análise de risco e o cenário real podendo, inclusive, alterar as CMAs (concentrações máximas aceitáveis) estabelecidas para a área.

Também se destaca a ausência de representações das plumas das SQIs em seções 2D ou 3D nos relatórios de acompanhamento da remediação disponibilizados ao órgão ambiental competente e ao Ministério Público Federal, o que dificulta a visualização da distribuição vertical da contaminação no meio poroso. Quanto a isto, o item (g) da seção 6.2.3 da norma ABNT NBR 15.515-3, referente à etapa de investigação detalhada de áreas contaminadas, sugere a representação dessas informações em seções esquemáticas.

Com o objetivo de apontar uma técnica de investigação em alta-resolução que seja capaz de coletar dados em escala de detalhe suficiente para o *site* em Resende, uma ferramenta disponibilizada pelo ITRC para auxiliar na escolha de técnicas de investigação para *sites* contaminados por DNAPLs foi utilizada (ITRC, 2015). O software funciona baseado na especificação de quatro

parâmetros principais relacionados à área em questão e objetivos da investigação, que então serão usados como base para a seleção das tecnologias mais compatíveis. Os critérios a serem determinados de acordo com o *site* em questão incluem tipo de substrato (sólido ou inconsolidado), natureza da análise (química, geológica ou hidrogeológica), saturação do meio (saturado ou não-saturado), caráter dos dados coletados (qualitativos, semi-quantitativos ou quantitativos) e parâmetros a serem analisados (porosidade, condutividade hidráulica, concentração de contaminante, entre outros). Para o *site* em Resende, dois parâmetros foram utilizados de maneira fixa, sendo estes o substrato, do tipo inconsolidado, e os dados desejados em caráter semi-quantitativo. Vale destacar que muitas das ferramentas são capazes de fornecer dados tanto qualitativos quanto quantitativos, a depender de calibrações dos equipamentos ou tratamento dado as informações obtidas. Este ajuste deve ser feito de acordo com as necessidades específicas de cada área, sempre visando permitir o aprimoramento do modelo conceitual. Tais parâmetros fixos foram então submetidos a análise junto as seguintes combinações dos restantes:

- Análises químicas para determinar a concentração de contaminantes em zonas saturadas e não saturadas;
- Análises do meio físico para mapeamento geológico em zonas saturadas e não saturadas;
- Análises do meio físico para estudo hidrogeológico com determinação da condutividade hidráulica do meio em zonas saturadas.

Para as combinações acima, o *membrane interface probe* (MIP) foi indicado como uma possível tecnologia a ser utilizada, podendo ser aplicada nas zonas vadosa e saturada da área de estudo (ITRC, 2015). O MIP (Figura 25) é uma ferramenta capaz de detectar a presença de compostos orgânicos voláteis no meio poroso. O entorno de uma membrana especial, localizada na parte inferior do corpo da sonda MIP, é aquecido para volatilizar contaminantes que, por difusão, atravessam a membrana e são então carregados por um gás inerte, geralmente nitrogênio, para leitores em superfície que irão registrar os dados em função da profundidade do MIP, permitindo a coleta vertical contínua de informação. Esta ferramenta é empregada por sistemas de cravação contínua (*direct push*) e pode

agregar outros sensores, permitindo a leitura de parâmetros como resistividade elétrica e permeabilidade do meio.

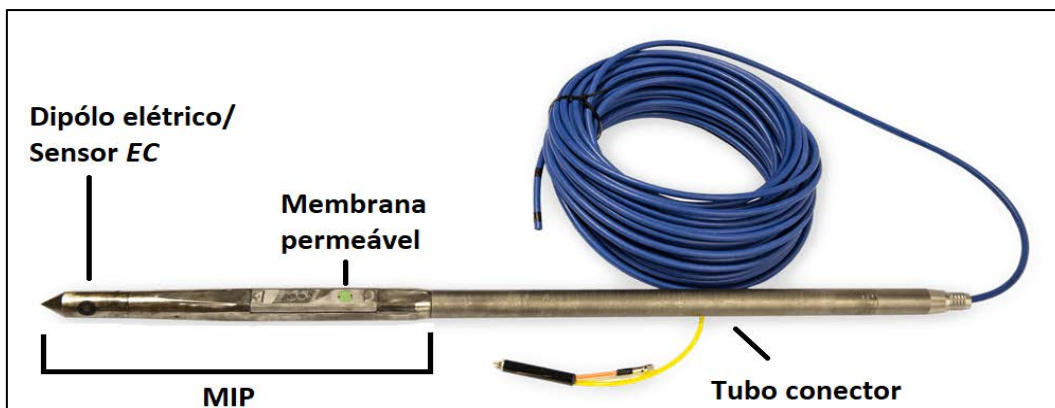


Figura 25: Dispositivo *membrane interface probe* em conjunto com ferramenta de medição de resistividade elétrica (Adaptado de Geoprobe®, 2019. Disponível em: < <https://geoprobe.com/mip-membrane-interface-probe>>).

O MIP pode ser eficaz na caracterização em alta-resolução de plumas de contaminação, auxiliando na identificação de áreas-fonte, na delimitação das plumas e melhorando o entendimento geral acerca das características do meio físico e migração do contaminante. Além disso, quando utilizado com sensores de resistividade elétrica e a ferramenta *hydraulic profiling tool* (HPT), mostra-se como boa alternativa para a diferenciação de unidades estratigráficas e aquíferas (McAndrews *et. al.*, 2010; Adamson *et al.*, 2014; Milani, 2017). Dessa forma, o MIP se apresenta como uma ferramenta capaz de analisar múltiplos parâmetros, tanto físicos quanto químicos, podendo prestar grande auxílio no refinamento do modelo conceitual do *site* em Resende, ao menos nas porções mais impactadas e principal alvo dos esforços de remediação. Vale ressaltar, entretanto, que mesmo em alta-resolução, o MIP é apenas capaz de fornecer dados contínuos verticalmente e em pontos específicos, sem capacidade de gerar, por exemplo, maior quantidade de dados volumétricos ou tridimensionais. Para isso, outras técnicas, como as de natureza geofísica, podem ser aplicadas.

A análise dos mesmos parâmetros pela ferramenta do ITRC apontou a tomografia de eletro-resistividade como ferramenta geofísica aplicável, especialmente para melhor definição da geologia local. A tomografia de eletroresistividade (ou ERT) é utilizada principalmente no mapeamento geológico de subsuperfície. Seu funcionamento se dá, de maneira resumida, através da

aplicação de uma corrente elétrica de intensidade conhecida que é, então, registrada em pontos pré-definidos com a utilização de sensores (eletrodos). Dessa forma, a resistência elétrica do meio físico à passagem da corrente pode ser calculada, possibilitando a atribuição de diferentes valores de resistividade elétrica a diferentes materiais. Em geral, o fator litológico que exerce maior influência sobre este parâmetro é o conteúdo de argila do material, que em maior quantidade acarreta no decréscimo da resistividade do mesmo (Shevnin *et al.*, 2007).

Chambers *et al.* (2010) apontam a tomografia de eletro-resistividade realizada entre poços como estratégia eficiente em caracterizar tridimensionalmente o meio físico e sua geometria em escalas mais detalhadas do que aquelas permitidas por meios convencionais, amplamente empregados no *site*. Outros fatores, entretanto, exercem influência sobre a resistividade elétrica do meio, como a presença de DNAPLs e seus subprodutos resultantes de biodegradação, de compostos bioestimulantes ou de soluções reguladoras de pH. Tendo isto em vista, Chambers *et al.* (2010) sugerem que há situações onde a ERT é mais eficaz em identificar e monitorar a distribuição de subprodutos da degradação de DNAPLs, como o cloreto de vinila e o dicloroetano, ou de compostos doadores de elétrons (bioestimulantes) utilizados em processos de biorremediação.

Desta forma, a aplicação de uma técnica como a tomografia de eletrorresistividade possivelmente permitiria uma melhor definição da geometria e distribuição dos corpos argilosos, o mapeamento das distribuições estática e ao longo do tempo de agentes bioestimulantes e controladores de pH (ambos empregados no *site*), consequentemente auxiliando na identificação de zonas preferenciais de fluxo, podendo ser uma ferramenta valiosa no monitoramento da atual biorremediação, que tem encontrado dificuldades na injeção dos compostos bioestimulantes e reguladores de pH.

5.2 Remediação

As técnicas de remediação que estão sendo utilizadas no *site*, como bombeamento e tratamento, extração de vapores do solo e injeção de compostos aceleradores de processos de biodegradação são eficientes em tratar plumas com intenso transporte advectivo em zonas de fluxo. Entretanto, mesmo sob tratamento com tais técnicas, as concentrações de contaminantes podem permanecer altas em zonas de armazenamento mesmo após períodos de eficácia na remediação das porções com maior condutividade hidráulica, pois camadas argilosas, através de difusão, podem armazenar quantidades significativas de contaminantes. Dessa forma, mecanismos como a difusão reversa podem sustentar plumas por longos períodos, potencialmente impedindo que a área em questão atinja suas metas de remediação (Derrite, 2017; Avery *et al.*, 2015; Chapman & Parker, 2005).

Os relatórios semestrais de acompanhamento do *site* indicam que, de fato, a remediação através do sistema DPE da Planta Sul removeu uma quantidade significativa de contaminantes, cerca de 30 toneladas, em seus primeiros 18 meses em operação. É possível notar, entretanto, que após este período, ocorre uma rápida estabilização, caracterizada pela remoção mais lenta de contaminantes pelo sistema (Figura 26). Isto mostra que, como esperado, grande parte da massa hidraulicamente recuperável foi rapidamente removida, enquanto porções de difícil endereçamento pelo sistema DPE, adsorvidas ou armazenadas em corpos argilosos, se mantêm fora de alcance. Dessa forma, o sistema de remediação ficou sujeito às taxas de difusão, dissolução ou dessorção naturais dos contaminantes, mais lentas e potencialmente ativas por extensos períodos de tempo.

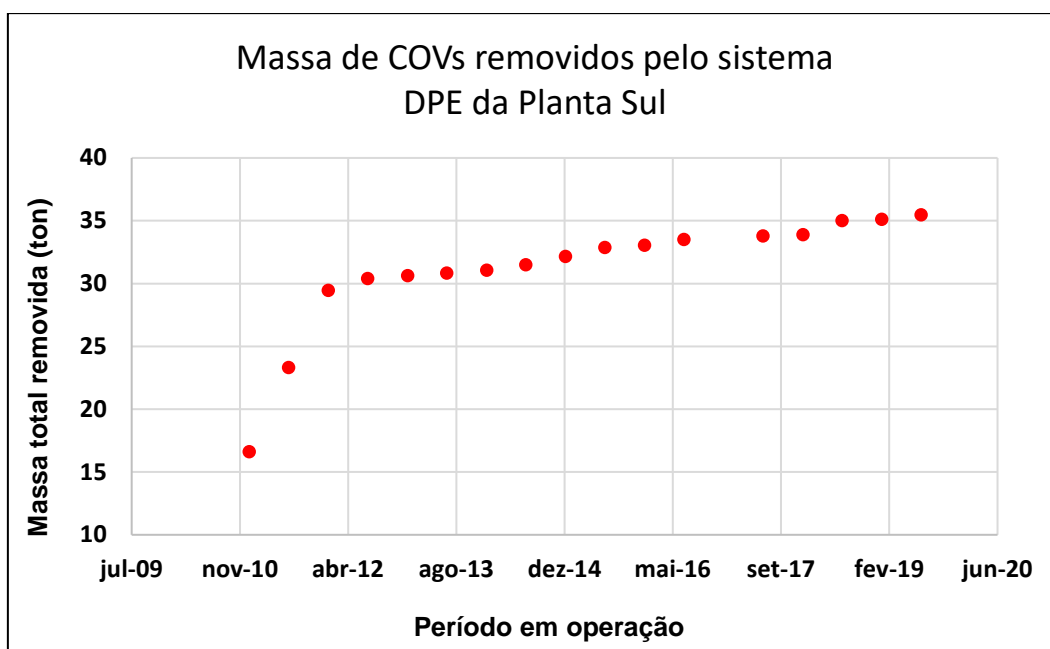


Figura 26: Massa de COVs removidos pelo sistema DPE em operação na Planta Sul. Notar a elevada eficiência inicial seguida por queda nas taxas de remoção de contaminantes. Das 35.5 toneladas de COVs removidas, cerca de 85% (30.5 toneladas) foram removidas nos primeiros 18 meses de operação do sistema.

Como resposta à perda de eficiência do sistema DPE, foi proposto e implementado um plano de biorremediação para acelerar o processo de descontaminação. A biorremediação estimulada atualmente em curso na Planta Sul do *site* em Resende é uma alternativa eficaz no tratamento de áreas contaminados por solventes clorados, promovendo ou acelerando sua dissolução e degradação por mecanismos de decloração reductiva (ITRC, 2007; Peale *et al.* 2010; Stroo *et al.*, 2012; Parsons, 2004). A degradação ocorre majoritariamente na parcela dissolvida dos contaminantes, o que por sua vez acelera a dissolução de contaminantes em contato com a água subterrânea por aumentar o gradiente de concentração, já que as concentrações na água são reduzidas pelo processo. Além disso, a degradação de TCE gera subprodutos mais solúveis que este, como o DCE, cuja detecção em fase dissolvida é geralmente acentuada após o início da biorremediação. Dessa forma, a biorremediação também atua de forma complementar ao sistema DPE, visto que contaminantes dissolvidos podem ser recuperados por este.

A eficácia do processo é altamente dependente de condições físico-químicas favoráveis à proliferação dos microrganismos em questão. No *site* em Resende os relatórios de monitoramento apontam para dificuldades em estabelecer condições

químicas ótimas para o processo em relação ao pH do meio, que se encontra mais ácido do que o desejado. Injeções de produtos como bicarbonato de sódio estão sendo realizados visando ajustar o pH da água subterrânea, ainda sem sucesso segundo os relatórios. A presença de camadas de argila, de baixa condutividade hidráulica, também foi apontada como causa dos resultados mais lentos do que o esperado, juntamente “à estratigrafia heterogênea dos solos encontrados na zona-alvo do teste-piloto” (Gradient, 2018), o que reforça a importância de um mapeamento em escala adequada da estratigrafia da área em questão. A caracterização em baixa resolução do meio físico do *site* dificulta projeções do alcance e o mapeamento de caminhos preferenciais de migração não só dos contaminantes, mas também dos produtos bioestimulantes injetados, podendo afetar significativamente o sucesso da técnica (Moretti, 2005). Sendo assim, também se questiona em parte o processo de planejamento da implementação desta técnica, que poderia ter contemplado etapas de refino no modelo conceitual da área-alvo das injeções.

Ainda assim, a área alvo da biorremediação deve continuar sendo monitorada para que se certifique que a degradação dos contaminantes se dará por completo (Figura 27), até tornarem-se espécies químicas como o eteno ou etano, que não apresentem riscos toxicológicos significativos.

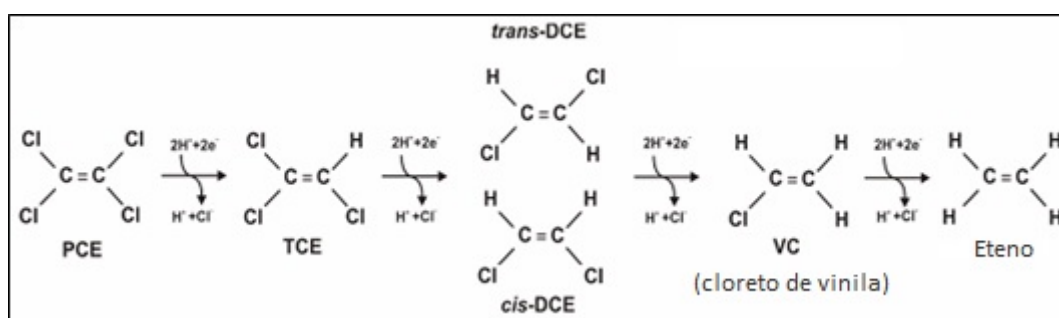


Figura 27: Sequência de reações de decloração redutiva a partir do percloroetileno (PCE), passando por espécies como o tricloroeteno (TCE) e o cloreto de vinila (VC) até o eteno, espécie química não tóxica à seres humanos (Adaptado de Parsons, 2004).

Tendo em vista as dificuldades relacionadas à extração ou injeção de fluidos em materiais de baixa permeabilidade, técnicas específicas podem ser utilizadas para melhorar a eficiência da injeção e distribuição do material bioestimulante ou aumentar a mobilidade de contaminantes armazenados nessas camadas. A eletrocinese, por exemplo, que consiste na aplicação de correntes

elétricas no substrato, é capaz não só de potencializar mecanismos de transporte dos contaminantes como também possibilita uma melhor distribuição de compostos injetados, independentemente de variações de propriedades físicas no meio poroso (Horst *et al.*, 2019). Além disso, o aquecimento do substrato através de técnicas de eletroresistividade também é uma alternativa de tratamento *in situ* possivelmente compatível com o *site*. Com seu aquecimento, contaminantes voláteis com baixos pontos de ebulição (como o cis-DCE e o TCE) são removidos de maneira eficiente, além do fato de que argilas e siltes são preferencialmente aquecidas na aplicação desta técnica, o que facilitaria o endereçamento específico das camadas de baixa permeabilidade na área de estudo. Destaca-se ainda o caráter complementar desta abordagem com o sistema de extração bifásica e a biorremediação já implementados no *site*, visto que estes possuem limitações ao lidar com substratos de baixa permeabilidade. A biorremediação pode se beneficiar do aumento de temperatura, acelerando processos de degradação, assim como as taxas de recuperação dos poços de extração de vapores e água melhorariam com a mobilização acentuada dos contaminantes (Beyke & Fleming, 2005).

O mapeamento em alta-resolução das porções de baixa permeabilidade no meio físico, onde se localiza grande parte da massa remanescente de contaminantes (Gradient, 2018), pode ser crucial para o sucesso do processo de descontaminação e consequente encerramento da Planta Sul do *site* em Resende. Heterogeneidades na estrutura porosa do meio físico fazem com que grande parte da descarga de contaminantes ocorra em uma seção restrita da pluma em comparação com sua área total (ITRC, 2010; Stroo *et al.*, 2012). Assim, a utilização de poços de monitoramento multinível não gera informações em densidade adequada, enquanto técnicas de alta-resolução permitem, por exemplo, localizar quais áreas específicas da fonte contribuem com a maior liberação de contaminantes e que devem ser, portanto, priorizadas pelos esforços de remediação (Stroo *et al.*, 2012).

Também se destaca a possibilidade de que os objetivos de remediação estabelecidos para o *site*, pautados no atingimento de limites de concentrações para cada substância de interesse, não sejam a única abordagem apropriada, visto

que as características físicas e químicas do meio e contaminantes apresentam elevada complexidade.

Os relatórios de acompanhamento do *site* em Resende, há mais de 10 anos sob remediação, indicam que é provável que as condições atuais sejam análogas às aquelas descritas para *sites* em estágio avançado (Figura 11). As indicações de que o sistema DPE sofreu grandes reduções nas taxas de remoção de contaminantes e de que há ainda concentrações significativas de contaminantes em camadas argilosas (Gradient, 2018), mostram que fontes não-detectadas e mecanismos como a difusão reversa podem estar desempenhando importante papel na manutenção da pluma, sendo desejável um melhor mapeamento dos locais mais impactados localizados na Planta Sul. O prazo inicial estabelecido para a conclusão das atividades de remediação e consequente restauração das condições ambientais da Planta Sul para níveis estabelecidos foi de 7 anos. A atual operação já dura praticamente 11 anos, cerca de 60% a mais do que o previsto, fato atribuído a complexidades geológicas e massas subestimadas de VOCs no *site*. A projeção atual é de que os sistemas de remediação permaneçam em operação até 2022 (Gradient, 2018).

A área relativamente pequena (aproximadamente 90 m²) em que as injeções de bioestimulantes utilizados para a biorremediação estão sendo aplicadas, onde encontram-se as maiores concentrações detectadas das SQIs, deveria, ao menos, ter sido melhor caracterizada antes da implementação desta nova estratégia de remediação. A tomada de novas decisões de gerenciamento de um *site* com complexidades associadas, baseadas em um CSM que, à luz do conhecimento atual, provavelmente não conta com informações em escala de detalhe suficiente para um entendimento adequado da área deve ser, ao menos, aberta a discussões. A dificuldade em se encerrar a Planta Sul do *site* é um indicativo de que melhores estratégias de caracterização geoambiental poderiam ter sido adotadas para acelerar ou até garantir o sucesso do gerenciamento da área.

Revisões do modelo conceitual e dos sistemas de remediação aplicados em um *site* podem ser vistos com forma de otimizar o gerenciamento deste. Esse processo de otimização é caracterizado pela EPA como uma reavaliação sistemática de um determinado *site* por uma equipe técnica independente, que não

tenha participado das etapas anteriores de caracterização ou tomada de decisões acerca da remediação daquela área (EPA, 2011). Tal revisão pode ser realizada em qualquer etapa do processo de gerenciamento, buscando oportunidades de aumentar a eficiência do processo de remediação, reduzindo futuros gastos financeiros e de tempo. A agência destaca a importância em se utilizar *datasets* complementares, combinando técnicas analíticas de maiores custo e precisão, aplicadas em menor volume, com técnicas de alta-resolução, gerando um maior volume de dados menos precisos, porém a mais baixo custo. Sendo assim, é importante que se tenham em mente os objetivos do projeto e uma definição clara de quais as deficiências do CSM atual, permitindo que metas objetivas para a coleta de dados sejam traçadas.

6. Considerações finais

Este trabalho procurou expor as complexidades associadas ao gerenciamento de áreas contaminadas por DNAPLs, usando como exemplo um caso real de remediação no estado do Rio de Janeiro. O gerenciamento do *site* em questão teve início praticamente duas décadas atrás, passando por múltiplas etapas de investigação. As características do meio físico e contaminantes encontrados são considerados, à luz da literatura existente sobre o tema, elementos complexos que demandam uma investigação geoambiental em escala de detalhe adequada para permitir a tomada de decisões de maneira eficaz.

O emprego contínuo de técnicas de investigação consideradas insuficientes por si só em atender esta demanda é alvo da principal crítica à gestão da área em questão. A utilização de um modelo conceitual construído puramente sobre dados obtidos a partir destas técnicas para embasar a análise de risco, metas e o projeto de remediação em suas múltiplas etapas indicou não ser adequada tendo em vista a dificuldade em se encerrar a remediação na Planta Sul. Se durante as etapas iniciais do gerenciamento da área, no início dos anos 2000, é possível dizer que técnicas e metodologias de trabalho mais eficientes ainda se encontravam em desenvolvimento, o mesmo não pode ser dito quando olhamos para etapas mais recentes, como a adoção da biorremediação em 2016, ainda planejadas e implementadas sem que uma revisão do modelo conceitual fosse realizada. Com base na literatura consultada, é possível estimar que os resultados almejados podem ser alcançados em um menor espaço de tempo e possivelmente de forma menos custosa caso técnicas de caracterização em alta-resolução, como o *membrane interface probe* (MIP), o *hydraulic profiling tool* (HPT) ou a tomografia de eletroresistividade sejam empregadas. Tais técnicas se apresentam como formas comprovadamente eficazes de se adquirir dados em escala de detalhe que permitam eliminar incertezas e lacunas de informação no modelo conceitual da área.

A tarefa de estimular a realização de estudos mais detalhados em casos com o do *site* em Resende recai, em parte, sobre o poder público. Para isso, a

experiência de agências como a EPA nos Estados Unidos mostra que é preciso que agentes públicos e privados estejam em sintonia no que se refere a diretrizes técnicas e legais, garantindo um ambiente favorável à implementação de técnicas de investigação e metodologias de trabalho mais eficazes, como a Tríade.

O baixo grau de conformidade de um grande número de autoridades estaduais com as diretrizes estabelecidas pela resolução CONAMA 420/09 impede que conheçam a dimensão dos problemas causados por contaminação em seu território, além de comprometer sua capacidade de administrar a questão de maneira adequada. Há necessidade, ainda, de maior atenção e discussão em relação a modernização da legislação para que esta contemple avanços tecnológicos e de gestão para áreas contaminadas. Casos com meio físico de alta complexidade ou contaminação por DNAPLs, por exemplo, não costumam ser endereçados por técnicas e metodologias adequadas em virtude do baixo grau de exigência das autoridades, somado à escassez de material técnico sobre o assunto e critérios e diretrizes objetivas estabelecidas pela legislação.

Aos estados que já possuem tais diretrizes mais bem formadas, resta reconhecer as vantagens trazidas por métodos de caracterização em alta-resolução e metodologias de trabalho mais eficazes, como a Tríade, especialmente em casos complexos, como sugerido pela CETESB. Esforços de capacitação e difusão de conhecimento devem ser feitos, levando as experiências e demandas do setor privado em consideração, gerando soluções para ambas as partes.

7. Referências bibliográficas

ADAMSON, D.T. et al. **Membrane Interface Probe Protocol for Contaminants in Low-Permeability Zones**. Groundwater, v. 52(4), p.550-665. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15.515-1: Passivo Ambiental em Solo e Água Subterrânea Parte 1: Avaliação Preliminar**. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15.515-2: Passivo Ambiental em Solo e Água Subterrânea - Parte 2: Investigação Confirmatória**. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15.515-3: Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea – Parte 3: Investigação Detalhada**. 2013

ARAÚJO-MOURA, A.A.C.; CAFFARO FILHO, R.A. **Panorama do Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Brasil após a Resolução CONAMA 420/09**. Águas Subterrâneas, v. 29(2), p.202-212. 2015.

BEYKE, G.; FLEMING, D. In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. Remediation, v. 15(3), p. 5-22. 2005.

BRINKMANN, F.J.J. **Lekkerkerk**. Studies in Environmental Science, v. 17, p. 1049-1051. 1981.

CHAMBERS, J. E. et al. Hydrogeophysical imaging of deposit heterogeneity and groundwater chemistry changes during DNAPL source zone bioremediation. Journal of Contaminant Hydrology, v. 118, p. 43-61. 2010.

CHAPMAN, S. W.; PARKER, B. L. **Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid source removal or isolation**. Water Resources Research, v.41. 2005.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2016.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Decisão de Diretoria nº 038/2017/C**. Diretoria Plena. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); **Resolução nº 420**. 2009.

CONTAMINATED SITE CLEAN-UP INFORMATION (CLU-IN); **High Resolution Site Characterization**. Disponível em: <<https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/index.cfm>>. Acessado em: 05/10/2018.

COUTINHO, B.R. **Caracterização de áreas contaminadas através de ensaios in situ**. Rio de Janeiro, 2002. 86p. Dissertação - Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio.

CRUMBLING, D.M.; GRIFFITH, J.; POWELL, D.M. 2003. **Improving Decision Quality: Making the Case for Adopting Next Generation Site Characterization Practices**. Remediation: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques, v. 13(2), p. 91-111. 2003.

DERRITE, R.M. **Investigação de Alta Resolução com o Piezocone: Um Estudo de Caso**. Bauru, 2017. 131p. Dissertação - Faculdade de Engenharia – UNESP.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. **Adsorption Processes for Water Treatment**. Butterworth-Heinemann. 1986. 522p.

FENT, K. **Ecotoxicological problems associated with contaminated sites**. Toxicology Letters, v. 140-141, p. 353-365. 2003.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. Prentice Hall, Inc. U.S. 1979. 604 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Inventário de Áreas Contaminadas de Minas Gerais**. 2018.

GRADIENT CORPORATION. **Site Investigation in Support of Remedial Design**. 2000.

GRADIENT CORPORATION. **Relatório Semestral Referente ao Período de 01 de julho a 31 de dezembro de 2018**. 2018.

HORST, J. et al. **Groundwater Remediation in Low-Permeability Settings: The Evolving Spectrum of Proven and Potential**. Groundwater Monitoring and Remediation v. 39(1). 2019.

HULING, S.G.; WEAVER, J.W. **Dense nonaqueous phase liquids**. United States Environmental Protection Agency. 1991.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. (IPT). **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC)**. 2014.

INTEGRATED ENVIRONMENTAL HEALTH IMPACT ASSESSMENT SYSTEM (IEHAS). Release pathways and processes. Disponível em: <<http://www.integrated->

assessment.eu/eu/indexbf19.html?q=guidebook/release_pathways_and_processes
>. Acesso em 15/05/2019.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). **Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): Review of Emerging Characterization and Remediation Technologies**. 2000.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). **In Situ Bioremediation of Chlorinated Ethene DNAPL Source Zones: Case Studies**. 2007.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). **Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPL**. 2009a.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). **Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals**. 2009b.

INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL (ITRC). **Use and Measurement of Mass Flux and Mass Discharge**. 2010.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). **Integrated DNAPL Site Characterization and Tools Selection**. 2015.

JÄRUP, L. **Hazards of heavy metal contamination**. British Medical Bulletin, v.68, p. 167-182. 2003.

KONEČNÝ, F.; BOHÁČEK, Z.; MÜLLER, P.; KOVÁŘOVÁ, M.; SEDLÁČKOVÁ, I. **Contamination of soils and groundwater by petroleum hydrocarbons and volatile organic compounds – Case study: ELSLAV BRNO**. Bulletin of Geosciences, v. 78(3), p. 225–239. 2003.

MCANDREWS, B.; HEINZE, K.; DIGIUSEPPI, W. **Defining TCE Plume Source Areas Using the Membrane Interface Probe (MIP)**. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, v. 12(6), p. 799-813. 2003.

MILANI, M.G. **Estudo De Tecnologias De Investigação Ambiental Em Alta Resolução Para Refinamento Do Modelo Conceitual – Estudo de caso: Duque de Caxias – RJ**. Rio de Janeiro, 2017. 152p. Dissertação - Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio.

MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE. **Áreas contaminadas**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas.html>>. Acesso em 10/05/2019.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associados à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. Rio de Janeiro, 2004. 219p. Dissertação - Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio.

MONDELLI, G.; GIACHETI, H.L.; HOWIE, J.A. **Geo-Environmental Investigation: A Brief Review and a Few Suggestions for Brazilian Contaminated Sites**. Soils and Rocks, v.33(3), p. 171-182. 2010.

MOREIRA, C.A.; DOURADO, J.C. **Análise de contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPLs) por aplicação do método eletromagnético indutivo (EM)**. Revista Brasileira de Geofísica, v.23(3), p. 213-220. 2005.

MORETTI, L.L. **In Situ Bioremediation of DNAPL Source Zones**. 2005.

NEW YORK STATE DEPARTMENT OF HEALTH. **Love Canal: A Special Report to the Governor & Legislature: April 1981**. Disponível em: <https://www.health.ny.gov/environmental/investigations/love_canal/lcreport.htm#chronology>. Acesso em: 20/01/2019.

NEWELL, C.J.; ACREE, S.D.; ROSS, R.R.; HULING, S.G. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. United States Environmental Protection Agency. 1995.

PARSONS. **Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents**. 2004.

PEALE, J. G. D.; MUELLER J.; MOLIN, J. **Successful ISCR-Enhanced Bioremediation of a TCE DNAPL Source Utilizing EHC® and KB-1®**. Remediation, v.20(3), p. 63-81. 2010.

PERFECT, E.; SUKOP, M.C.; HASZLER, G.R. **Prediction of Dispersivity for Undisturbed Soil Columns from Water Retention Parameters**. Soil Science Society of America Journal, v. 66(3), p. 696. 2002.

RAMOS, R.R.C.; MELLO, C.L.; SANSON, M.S.R. **Bacias Sedimentares Brasileiras: Bacia de Resende**. Phoenix, v.(76). 2005.

RIYIS, M. T. **Investigação geoambiental com tomada de decisão em campo utilizando o piezocone de resistividade como ferramenta de alta resolução**. Bauru, 2012. 149p. Dissertação - Faculdade de Engenharia - UNESP.

ROBBAT, A.; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **A Guideline for Dynamic Workplans and Field Analytics: The Keys to Cost-Effective Site Characterization and Cleanup**. 2004.

ROSA, C. S. **Avaliação da Gestão de Áreas Contaminadas de uma Unidade Industrial, Localizada no Município de Cubatão, São Paulo**. Rio Claro, 2007. 99p. Dissertação – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.

SÁNCHEZ, L.E. **Revitalização de Áreas Contaminadas. In: Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas: Aspectos Técnicos, Legais e Financeiros**. 1ª ed. São Paulo, 2004. p. 79-90.

SANTOS, A.D.; FERREIRA, A.N.; GOBATTO, G.; RIYIS, M.T. **Aprimoramento do modelo conceitual da área através do uso de ferramentas de investigação de alta resolução.** Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, v.10(2). 2015.

SCHMOLL, O. et al. **Protecting groundwater for health:** managing the quality of drinking-water sources. World Health Organization, 2006.

SCHULZE-MAKUCH, D. **Advection, Dispersion, Sorption, Degradation, Attenuation.** In: Groundwater, v. 2, p. 55–68. 2009.

SHEVNIN, V.; MOUSATOV, A.; RYJOV, A.; DELGADO-RODRIQUEZ, O. **Estimation of clay content in soil based on resistivity modelling and laboratory measurements.** Geophysical Prospecting, v. 55, p. 265-275. 2007.

STROO, H.F. et al. **Chlorinated Ethene Source Remediation:** Lessons Learned. Environmental Science and Technology, v.46, p.6438–6447. 2012.

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. **The New ROI: Return on Investigations by Utilizing Smart Characterization Methods.** Groundwater Monitoring & Remediation, v.35(3), p.25-33. 2015a.

SUTHERSAN, S. et al. **Cleaning Up a 3-Mile-Long Groundwater Plume: It Can Be Done.** Groundwater Monitoring & Remediation, v.35(4), p.27-35. 2015b.

SWARTJES, F.A. et al. **State of the art of contaminated site management in The Netherlands:** Policy framework and risk assessment tools. Science of the Total Environment, v.427–428, p.1-10. 2012.

THOMÉ, A.; KNOP, A. **Movimento de Contaminantes no Solo. In: II Simpósio Nacional sobre o Uso da Água na Agricultura.** Passo Fundo, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Using the Triad Approach to Streamline Brownfields Site Assessment and Cleanup.** Office of Solid Waste and Emergency Response. 2003a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Technical and Regulatory Guidance for the Triad Approach:** A New Paradigm for Environmental Project Management. 2003b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Best Management Practices:** Use of Systematic Project Planning Under a Triad Approach for Site Assessment and Cleanup. EPA Office of Solid Waste and Emergency Response. 2010a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Toxicological review of cis-1,2-dichloroethylene and trans-1,2-dichloroethylene.** Washington, 2010b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Using High Resolution Site Characterization to Improve Remedy Design and Implementation.** EPA Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **An Improved Understanding of LNAPL Behavior in the Subsurface.** Disponível em: <https://clu-in.org/conf/itrc/iuLNAPL_050417/prez/ITRC_LNAPL_Part1_042117pdf.pdf>. Acesso em 20/05/2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs).** 2019a. Disponível em: <[https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dense_Nonaqueous_Phase_Liquids_\(DNAPLs\)/cat/Overview](https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dense_Nonaqueous_Phase_Liquids_(DNAPLs)/cat/Overview)> Acesso em 15 de março de 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Characterization and Monitoring.** 2019b. Disponível em: <<https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/hrscintro.cfm>>. Acesso em 15 de março de 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs).** 2019c. Disponível em: <[https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/dense_nonaqueous_phase_liquids_\(dnapls\)/cat/Chemistry_and_Behavior/p/2/n/2](https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/dense_nonaqueous_phase_liquids_(dnapls)/cat/Chemistry_and_Behavior/p/2/n/2)>. Acesso em 15 de março de 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Toxicological Profile for 1,2-dichloroethene.** 2019d. Disponível em: <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Chemistry_and_Behavior/Cis_1_2_DCE_physical_properties.pdf>. Acesso em 15 de março de 2019.

UNITED STATES NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acesso em 15 de março de 2019.

VAN DER EIJK, D.; DAAMEN, M. C. M.; SONNEMANS, J. Urgency Estimation for Investigation and Sanitation of Contaminated Soils. 1986. In: ASSINK, J.W. (Ed.); VAN DEN BRINK, W.J. (Ed.). **Contaminated Soil.** Springer Science & Business Media, 1986.

YANG, R.S.H. **Toxicology of Chemical Mixtures: Case Studies, Mechanisms, and Novel Approaches.** Academic Press, San Diego. 1994. 720 p.

YANG, M.; ANNABLE, M.D.; JAWITZ, J.W. **Back Diffusion from Thin Low Permeability Zones.** Environmental Science & Technology, v. 49(1), p. 415-422. 2015.

ZHAO, X. Developing an Appropriate Contaminated Land Regime in China (Lessons Learned from the US and UK). Sydney, 2012. 349p. Tese – School of Law, University of Western Sydney.

Anexo A – Mapas de contorno potenciométrico

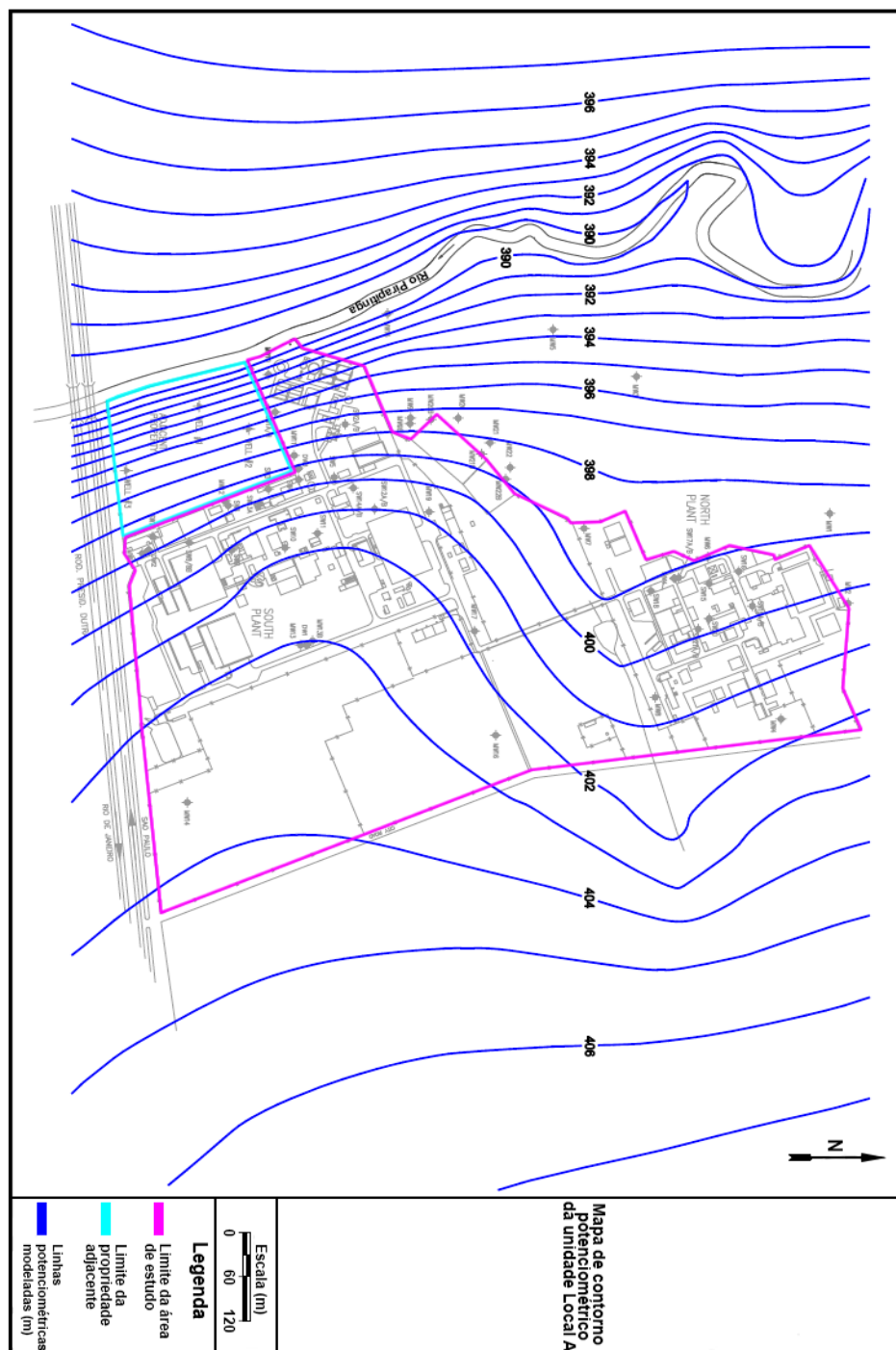


Figura 1 – Mapa de contorno potenciométrico da unidade aquífera Local A.

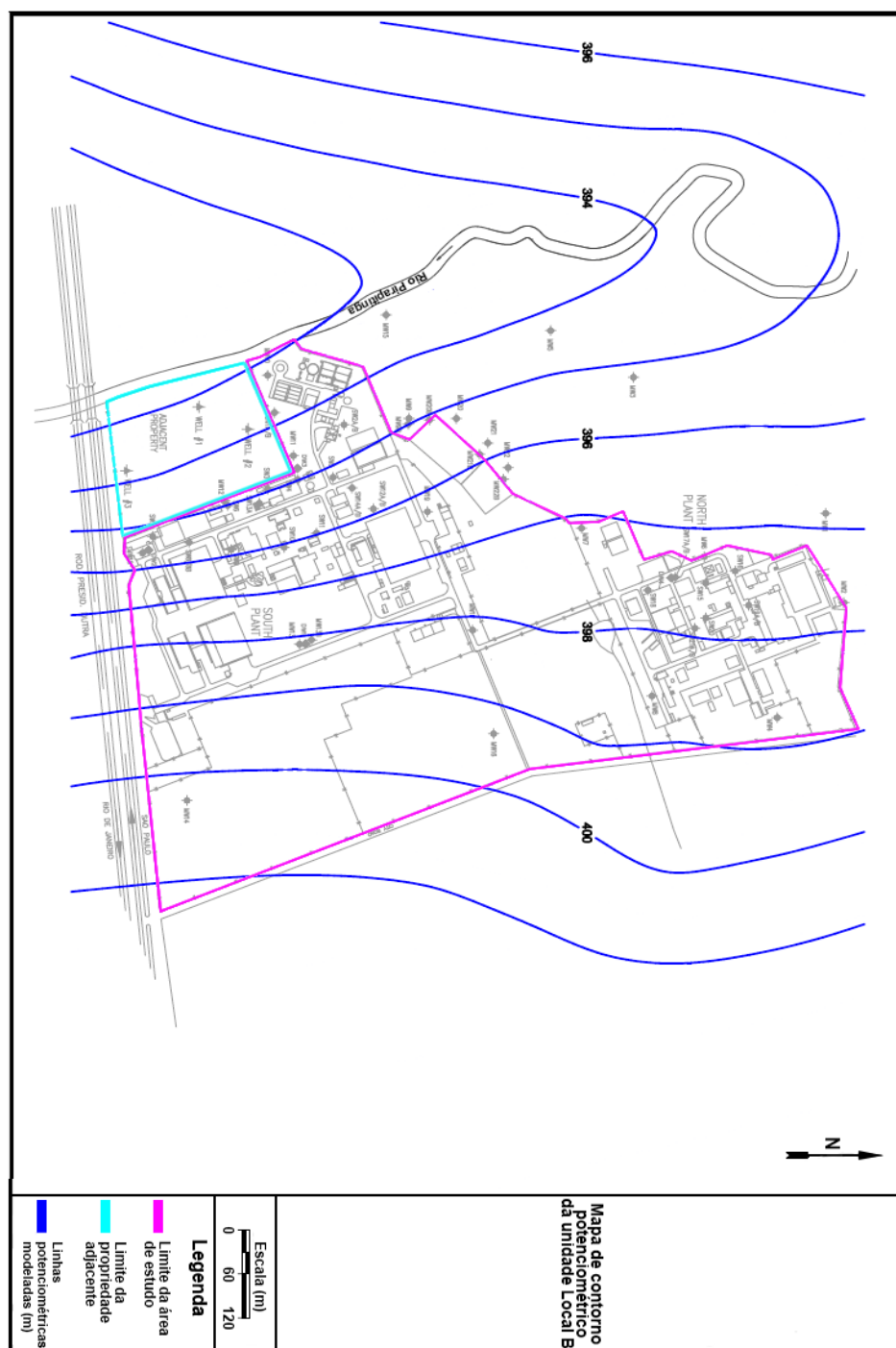


Figura 2 – Mapa de contorno potenciométrico da unidade aquífera Local B.

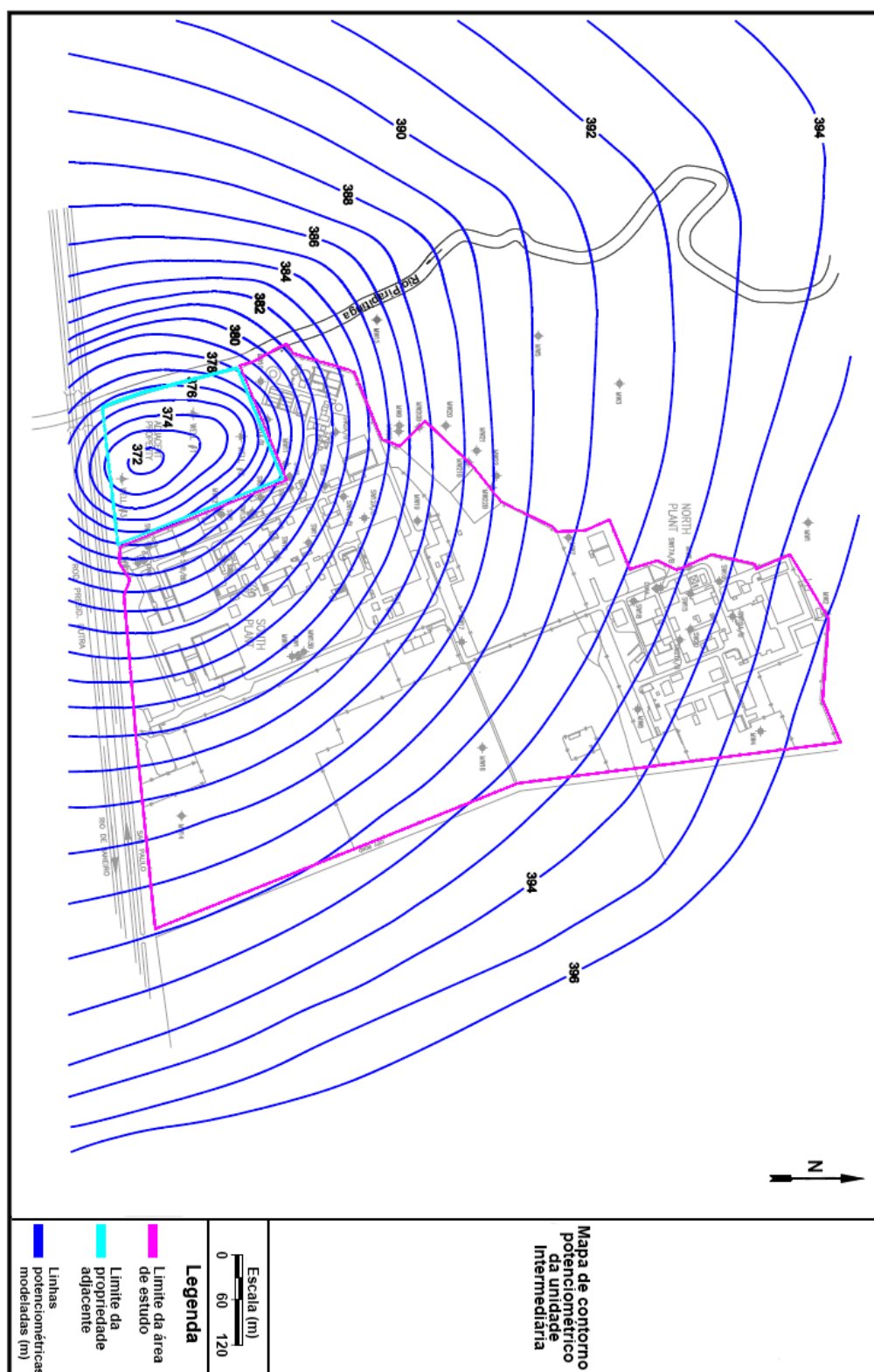


Figura 3 - Mapa de contorno potenciométrico da unidade aquífera Intermediária.

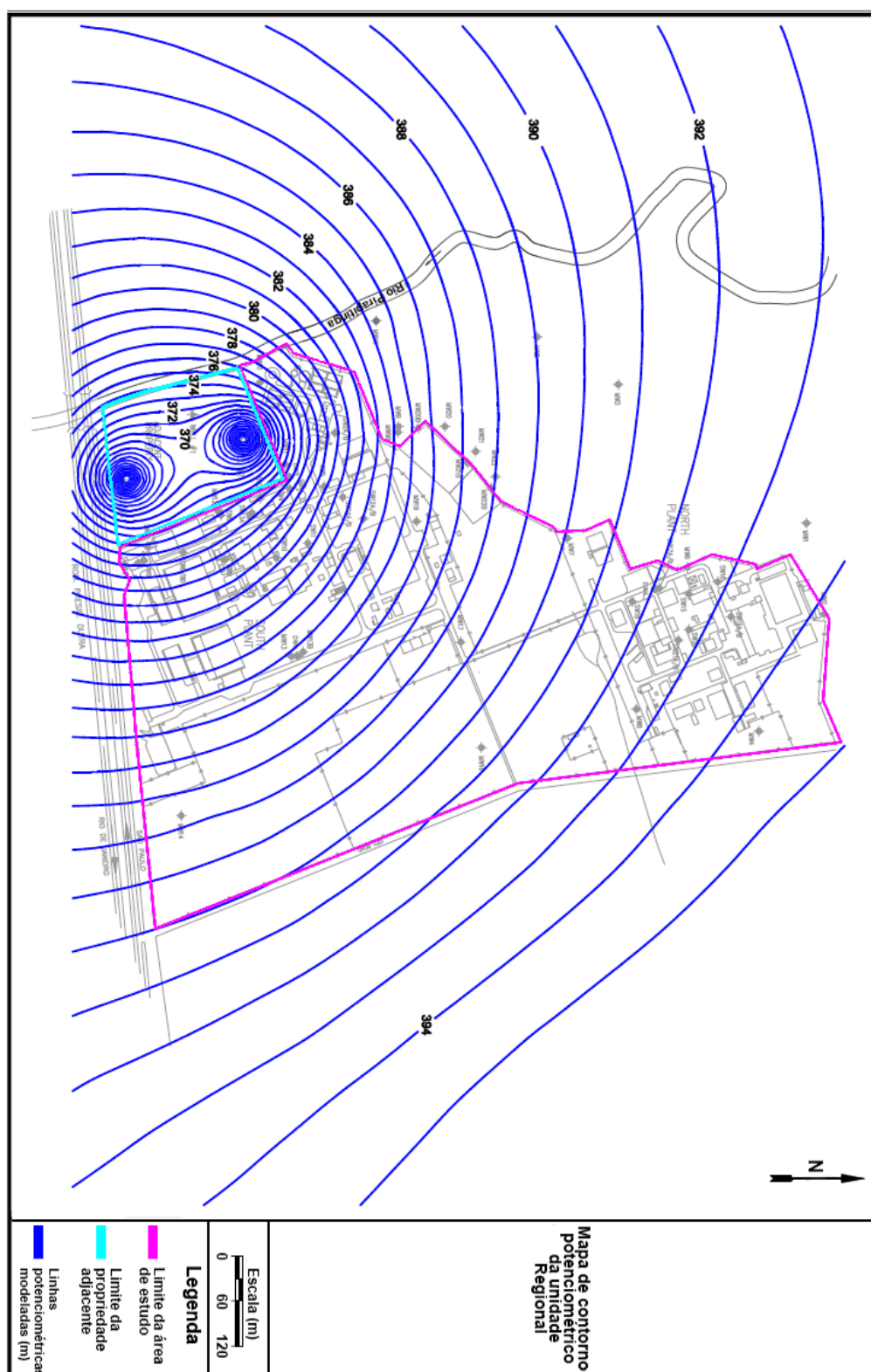


Figura 4 - Mapa de contorno potenciométrico da unidade aquífera Regional.

Anexo B – Seção geológica esquemática de parte da Planta Sul do site

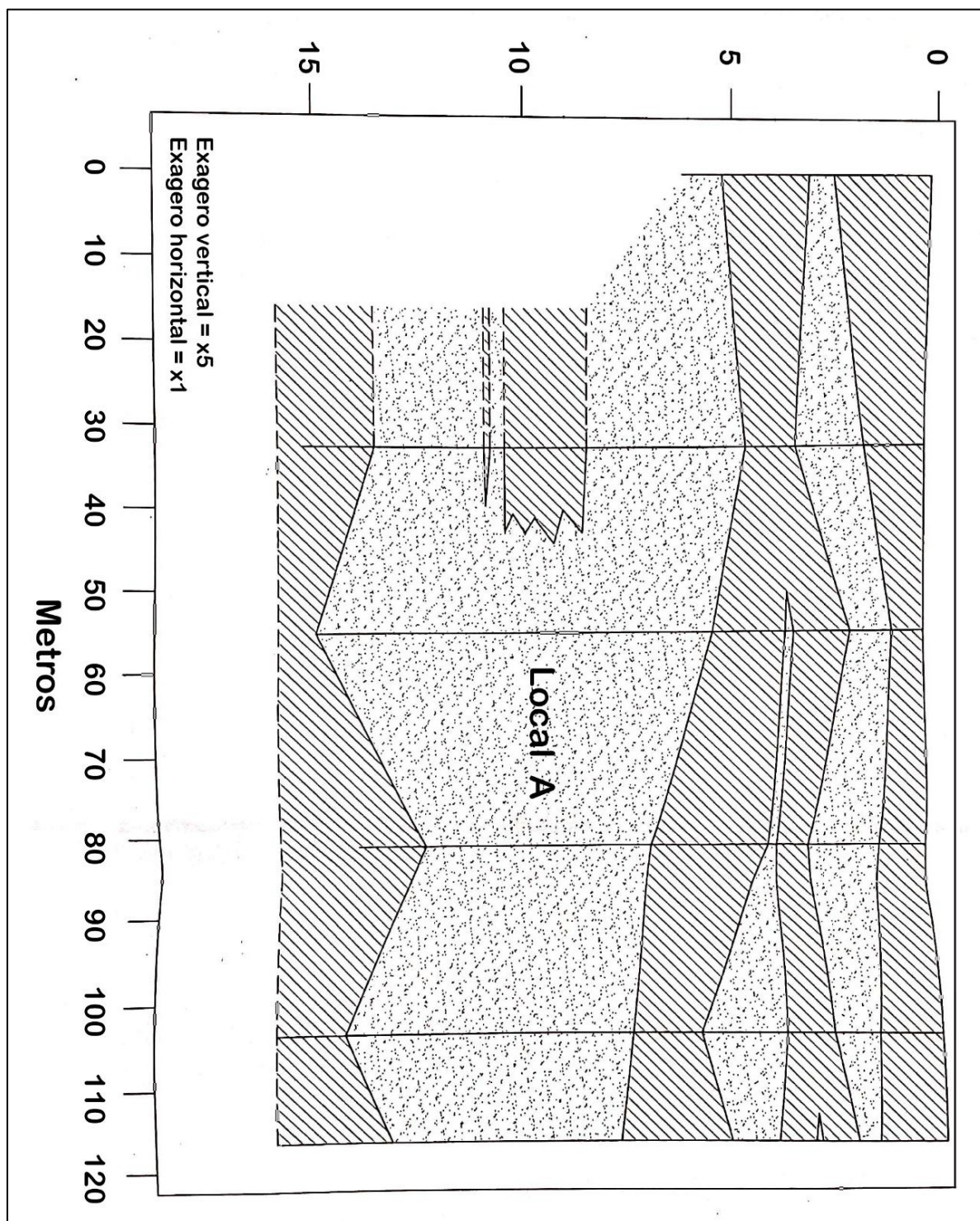


Figura 1 – Seção geológica da zona vadosa e aquífero Local A em parte da Planta Sul.