

Uso de lâmpada de ultravioleta (UV) para varredura vertical de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo

Using ultraviolet light (UV) for vertical screening in petroleum hydrocarbons contaminated soils

Marcos Tanaka Riyis ^(1, 2), Rafael Muraro Derrite ⁽³⁾, Mauro Tanaka Riyis ⁽²⁾

¹ Centro Universitário SENAC – Curso de Pós-Graduação em Remediação de Áreas Contaminadas

² ECD Sondagens Ambientais Ltda

³ Stricto Soluções Ambientais

{marcos@ecdambiental.com.br, rafael@strictoambiental.com.br, mauro@ecdambiental.com.br}

Resumo. Os hidrocarbonetos de petróleo (HP) são um grupo contaminante importante, devido ao potencial de impacto à saúde humana e ao ambiente. Em SP, pelo menos 3600 áreas são contaminadas por HP. Os procedimentos para investigação de HP exigem uma avaliação, em campo, da presença de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) no solo, medidos através de um equipamento apropriado até a franja capilar. Porém, em áreas contaminadas por HP pouco voláteis, como óleo lubrificante, essa abordagem não funciona, porque os equipamentos não detectam esses compostos. O presente trabalho mostra o uso de um equipamento de campo, de baixo custo, que pode identificar qualitativamente a presença de óleo lubrificante no solo, inclusive na zona saturada. O equipamento consiste em uma lâmpada de luz ultravioleta com comprimento de onda entre 380-420 nm (UV-A). A eficiência desse equipamento, para uma varredura da presença de óleo no solo, é maior que a abordagem tradicional. Foram avaliados 105 *liners* de 1,20 m, distribuídos em 21 pontos de sondagem via *Direct Push* com profundidades variadas, e enviadas 62 amostras para o laboratório de análises químicas. Os resultados mostraram uma grande correlação entre a varredura de campo e as análises laboratoriais, pois apenas duas amostras não indicaram a presença de HP acima do limite de quantificação, indicando que a ferramenta é adequada para o fim que se propõe.

Palavras-chave: áreas contaminadas, investigação, amostragem de solo, hidrocarbonetos.

Abstract. *Petroleum Hydrocarbons (HP) are a significant pollutant group due to potential impact on human health and the environment. In São Paulo State, at least 3600 areas are contaminated by HP. The HP site assessment procedures require a field evaluation about the presence of volatile organic compounds (VOCs) on soil, measured by a suitable device until capillary fringe. However, in areas suspected of contamination low volatile HP, as lubricating oil, this approach does not work because the equipment does not detect these compounds. The present paper shows the use of a low cost field equipment, which can identify the presence absorbed phase of lubricant oil in the soil matrix, including below groundwater sheet. The device consists in an UV lamp with wavelength between 380-420 nm (UV-A). The efficiency of this equipment for a screening of absorbed phase is much larger than the traditional approach. This paper evaluated 105 liners of 1.20 m, distributed in 21 Direct Push soil sampling points with 6.00 m depth, and sent 62 samples for laboratory analysis. The results showed a high correlation between the field screening with UV-A lamp and the laboratory analysis, indicating that the device is suitable for its purpose.*

Key words: contaminated sites, site assessment, soil sampling, hydrocarbons.

InterfacEHS – Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade
Vol. 10 no 1 – Junho de 2015, São Paulo: Centro Universitário Senac
ISSN 1980-0894

© 2015 todos os direitos reservados - reprodução total ou parcial permitida, desde que citada a fonte

Portal da revista InterfacEHS: <http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/>
E-mail: interfacehs@sp.senac.br

1. Introdução

Os hidrocarbonetos de petróleo (HP) são um grupo contaminante muito significativo, tanto pelo número de áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação, quanto pelo seu potencial de impacto à saúde humana e ao ambiente. No estado de São Paulo, de acordo com dados da CETESB de 2013, somando-se as 3335 áreas contaminadas por solventes aromáticos com as 2892 contaminadas por combustíveis líquidos (ambos contaminantes pertencem ao grupo dos HP), os números superam as 4771 áreas contaminadas registradas no estado de SP, provavelmente porque há números sobrepostos. O mesmo documento afirma que 75% das áreas contaminadas são postos de combustíveis. Esse segmento representa, em sua totalidade, contaminação por hidrocarbonetos. Além desses, algumas indústrias também apresentam contaminação por esse grupo de compostos químicos, portanto, podemos estimar que mais de 80% das áreas contaminadas identificadas possuem, entre seus grupos contaminantes, os HP. Pela evolução do número de áreas contaminadas descobertas a cada ano, pode-se inferir que ainda há muitos sítios contaminados por hidrocarbonetos que precisam ser adequadamente investigados.

Os procedimentos da CETESB (2007) para investigação dos HP obrigam uma avaliação em campo (*screening*), da presença de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) no solo, medidos através de um equipamento apropriado de detecção desses VOCs, como um detector por oxidação catalítica¹ ou um detector por fotoionização (PID). Essa medição de VOCs no solo é exigida somente até a franja capilar, portanto, não existe a obrigatoriedade (portanto, não é executado²) de amostrar o solo na zona saturada, o que é um procedimento equivocado quando se pretende quantificar a massa de contaminante presente em subsuperfície (FREITAS & BARKER, 2011; CHAPMAN & PARKER, 2011; PITKIN, 2008; RIYIS et al, 2013).

Em áreas suspeitas de contaminação por hidrocarbonetos pouco voláteis, como óleo lubrificante, essa abordagem não funciona, pois, mesmo sendo hidrocarbonetos, esse tipo específico de HP não é volátil. A pressão de vapor dos óleos lubrificantes fabricados pela Petrobrás, por exemplo, fica entre 3×10^{-2} mmHg e 4×10^{-6} mmHg a 50°C (Petrobrás, 2002). À temperatura de 25°C, não há volatilização de nenhum produto. Para comparar, a pressão de vapor de um VOC como o Benzeno é da ordem de 100 mmHg, a 25° C (CETESB, 2015). Essa baixa pressão de vapor dos óleos lubrificantes impedem que os mesmos sejam detectados por equipamentos de campo tradicionais como os PIDs e os detectores por oxidação catalítica.

Independente das limitações desses equipamentos, a realização do *screening* de campo é necessária e fundamental para os trabalhos de investigação de qualquer área contaminada (CETESB, 1999; CLU-IN, 2014-b), pois permite identificar os *hot spots* (pontos mais prováveis de se encontrar altas concentrações de compostos químicos de interesse – CQI, de acordo com CETESB, 1999) e selecionar as amostras de solo mais indicadas para serem enviadas ao laboratório de análises químicas. É preciso que o *screening* de campo para HP não voláteis seja realizado com equipamentos adequados, o que não é o caso dos PIDs e detectores por oxidação catalítica.

Particularmente no caso de contaminação por óleo lubrificante, a amostragem e análise química do solo são essenciais para o trabalho, pois a tendência é que a massa do contaminante esteja praticamente toda ela retida ou adsorvida nas partículas do solo (CHAPMAN & PARKER, 2011; FREITAS & BARKER, 2011), uma vez que é um

¹ O principal equipamento para esse fim é o Thermo Gastech da Innova, que, por muito tempo (pelo menos de 2002 a 2010), foi o líder do mercado de equipamentos de campo para áreas contaminadas

² Observação e conversas informais sobre o mercado de Investigação de Áreas Contaminadas

composto pouco volátil (não se apresenta em fase vapor) e pouco solúvel (não se apresenta em fase dissolvida). Desta forma, a única maneira de determinar a massa, conseqüentemente, de dimensionar corretamente uma medida de intervenção para a área contaminada, é quantificar a concentração desse óleo no solo.

Uma investigação ideal deveria promover a coleta de muitas amostras de solo por ponto, para que seja determinada a distribuição vertical do contaminante em fase retida, especialmente na área fonte, tanto na zona saturada quanto na não saturada, usando o protocolo proposto por Elis (2014) e por Pitkin (2008) de amostragem e análise do perfil completo do solo, inclusive da zona saturada. No entanto, essa abordagem esbarra na questão dos custos. Uma análise química de solo para o parâmetro TPH (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo) custa por volta de R\$ 190,00³, e mandar 5 ou 10 amostras de cada ponto para o laboratório pode tornar o trabalho inviável economicamente, e esse fator faz com que a necessidade de um equipamento de baixo custo para avaliação em campo seja ainda maior.

É preciso, portanto, que o equipamento e a metodologia sejam de fácil manuseio, que não requeiram treinamentos muito especiais ou formação acadêmica muito elevada para a operação e tenham um custo baixo de aquisição, operação e manutenção. O presente trabalho mostra o uso de um equipamento que atende essas condições: ser de uso em campo, de baixo custo, fácil de manipular, e que pode identificar qualitativamente, a presença de fase retida de óleo lubrificante no solo, inclusive na zona saturada.

O equipamento proposto e avaliado no presente trabalho consiste basicamente em uma lâmpada de luz ultravioleta com comprimento de onda entre 380-420 nm, correspondente ao intervalo de UV-A (REUCH, 2013), comercialmente denominada "luz negra", e um ambiente escuro.

Combustíveis, óleos lubrificantes e outros HP são compostos por uma grande variedade de substâncias químicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), hidrocarbonetos monoaromáticos (como os BTEX) ou hidrocarbonetos alifáticos (KOSTECKI, 1993; CAVENDOR, 2002). Segundo o *website* da CLU-IN (2014a), os elétrons dos compostos aromáticos absorvem energia em um determinado comprimento de onda e emitem essa energia recebida na forma de fluorescência, que pode ser detectada por algum instrumento, como os métodos LIF (*Laser-Induced Fluorescence*) ou a olho nu. De acordo com Bujewski e Rutherford (1997), o tipo de solo influencia na eficiência da detecção dos HP em fase retida, sendo mais fácil essa detecção em solos arenosos que em solos predominantemente argilosos. O comprimento de onda adequado para essa detecção, de acordo com CLU-IN (2014a), Bujewski e Rutherford (1997), Kostecki e Calabrese (1993) e St-Germain (2008) está entre 280 nm e 500 nm, correspondente aos comprimentos de onda relativos à radiação ultravioleta UV-B (280-315 nm), UV-A (315-420 nm) e UV-VIS (420-500 nm) (KOSTECKI & CALABRESE, 1993; REUCH, 2013). Em resumo, ao irradiar com uma luz UV-A uma amostra de solo contendo HP, é esperado que essa amostra apresente uma fluorescência que pode ser detectada visualmente em um ambiente escuro. O equipamento, portanto, é uma lâmpada de luz negra, que pode ser obtida facilmente em qualquer loja de materiais elétricos.

2. Materiais e Métodos

Materiais

- Sonda Perfuratriz Mecanizada marca AMS, modelo Power Probe 9100-ATV (Power Probe) – Figura 1;

³ Custo obtido a partir de levantamento feito com três laboratórios de análises químicas do Estado de São Paulo acreditados pela norma ISO/IEC 17.025 para o parâmetro TPH-Total em solo

Figura 1. Sonda AMS Power Probe 9100 ATV efetuando operação *Dual Tube Sampling*.



- Ferramental para Cravação Contínua (*Direct Push*) com amostrador tubular *liner* modelo *Dual Tube*, onde o amostrador é revestido pelo tubo externo, e ambos são cravados simultaneamente. Além do amostrador tubular, o ferramental é composto de hastes prolongadoras, revestimentos prolongadores, acoplamentos e um retentor de amostras para auxiliar na recuperação do solo dentro do amostrador (Figuras 2 e 3). O amostrador tem 1,20 m de comprimento e 37 mm de diâmetro. O revestimento tem 1,20 m de comprimento e 70 mm de diâmetro ⁴;

Figura 2. Parte superior do Amostrador Tubular *Liner* revestido pelo tubo externo do *Dual Tube*.



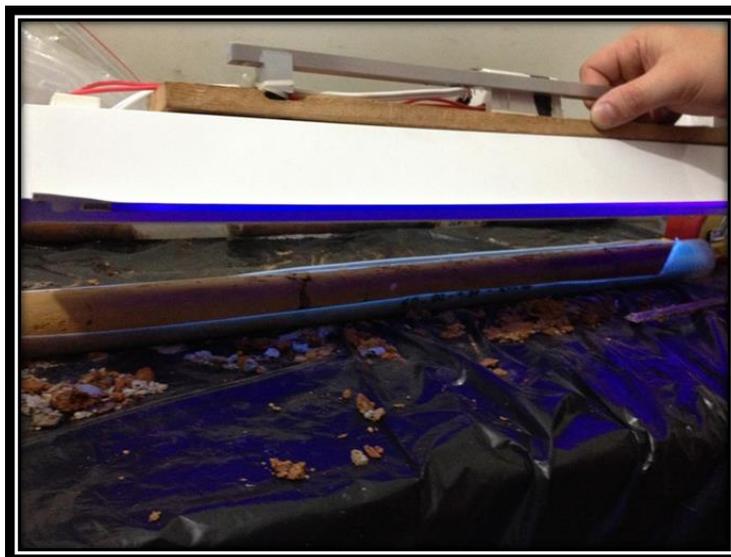
Figura 3. Parte inferior do Amostrador Tubular *Liner* revestido pelo tubo externo do *Dual Tube*.



⁴ Mais informações sobre o ferramental *Dual Tube* disponível no site do fabricante: <http://www.ams-samplers.com/category.cfm?CNum=212>

- Lâmpada de luz ultravioleta UV-A com comprimento de onda 330-360 nm (Figura 4);
- Espátulas de inox;
- Frascos sem preservantes, fornecidos pelo laboratório Analytical Technologies (Anatech).

Figura 4. Lâmpada UV-A para detecção visual de produto na amostra de solo.



Métodos

Coleta de Solo

Em cada ponto de amostragem de solo, foi realizado o seguinte procedimento, que está de acordo com padrões nacionais (CETESB, 2007) e internacionais (ASTM, 2014):

1. Cravação do ferramental de amostragem de solo *Dual Tube* (Figura 5);

Figura 5. Cravação do equipamento *Dual Tube* para coletar amostras de solo.



2. Retirada do amostrador *liner* de dentro do revestimento;
3. Identificação do ponto e profundidade da amostra no próprio *liner* (Figura 6);
4. Colocação de um novo amostrador *liner* dentro do revestimento;
5. Acoplamento das hastes prolongadoras e revestimentos prolongadores para a coleta de nova amostra;
6. No final da amostragem, retirada dos revestimentos ao mesmo tempo em que ocorria a adição, por gravidade, de calda de bentonita, para evitar contaminação cruzada pelo furo de sondagem.

Figura 6. Amostras de solo nos *liners*, identificadas com suas respectivas profundidades.



Antes de cada coleta de amostras de solo em subsuperfície, foi executada uma sondagem de reconhecimento a trado manual com profundidade de 1,0 m como procedimento de segurança (NGWA, 2008), no intuito de identificar possíveis interferências subterrâneas (rede pluvial, esgoto, energia). Após cada sondagem, era efetuada a lavagem e descontaminação de todo o ferramental, de acordo com a norma ASTM 6282 (ASTM, 2014), para evitar contaminação cruzada entre os diferentes pontos de amostragem de solo.

Avaliação em Campo das Amostras de Solo

Após a retirada da amostra, era realizado, com cada *liner*, o seguinte procedimento:

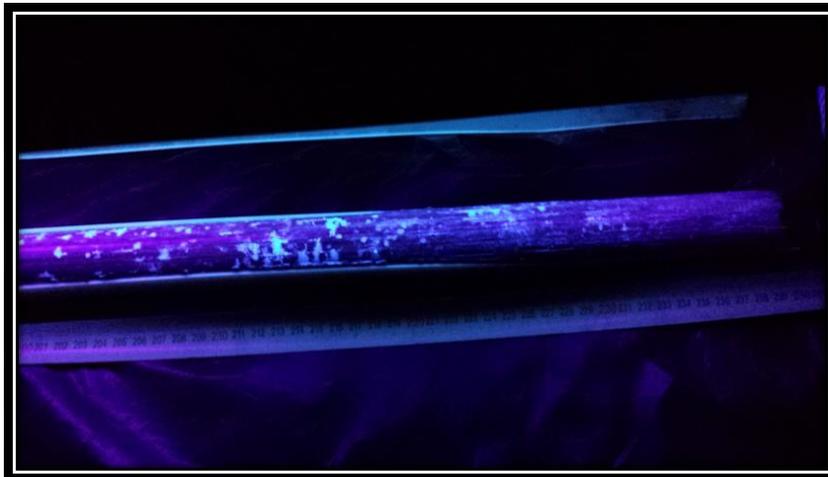
1. Abertura do *liner* através de dois cortes longitudinais, gerando uma abertura de, aproximadamente, 1/3 do diâmetro total do amostrador;
2. Registro fotográfico com uma trena (Figura 7);

Figura 7. Amostras de solo nos *liners* abertos longitudinalmente com trena ao lado.



3. Análise da amostra com a lâmpada UV-A para identificação dos *hot spots* de óleo lubrificante retido/adsorvido no solo (Figura 8);

Figura 8. Detecção visual de produto no solo através de UV-A.



4. Registro fotográfico com a lâmpada UV-A ligada para evidenciar os *hot spots* (Figura 9);
5. Descrição do solo amostrado, para posterior elaboração do perfil estratigráfico;
6. Eram selecionadas e colocadas nos fracos apropriados todas as amostras dos pontos em que fosse identificada, pela lâmpada UV-A, uma anomalia indicando presença de óleo no solo. Essa amostra correspondia a aproximadamente 3,0 cm do comprimento do *liner* (Figuras 10 e 11);

Figura 9. Detecção visual de produto no solo através de UV-A para registro fotográfico.

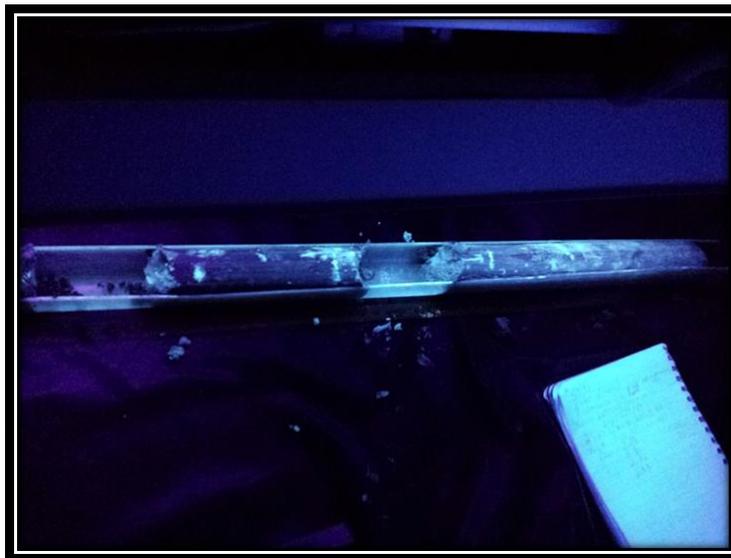


7. Nos *liners* que a lâmpada UV-A não indicava nenhuma anomalia, eram selecionadas alíquotas para nova checagem nos contatos litológicos, nas pontas e no centro do *liner*. Essa nova checagem era feita com a desagregação das partículas de solo e avaliação com a lâmpada UV-A nos saquinhos plásticos tipo Zip®. Em nenhum ponto ocorreu a detecção de óleo nas alíquotas dos saquinhos que não tenha ocorrido no *liner*.

Figura 10. Seleção da amostra discreta a ser enviada ao laboratório após aplicação do UV-A.



Figura 11. Análise com UV-A do liner após amostra discreta ter sido retirada.



8. Nos pontos em que nenhum *liner* indicou anomalia no UV-A, foi selecionada 01 amostra de solo e encaminhada ao laboratório, na mesma camada hidrogeológica em que a fase retida foi detectada nos demais pontos (descrita como argila arenosa plástica, pouco consistente, cinza clara);
9. Nos pontos em que muitas amostras foram selecionadas, optou-se por enviar ao laboratório apenas algumas alíquotas, que fossem mais representativas da heterogeneidade geológica vertical, e, limitada a seis amostras por ponto;
10. A descrição tátil-visual era completada, possibilitando a definição das zonas-alvo de monitoramento da água subterrânea (zonas preferenciais de fluxo), das diferentes camadas estratigráficas e hidroestratigráficas (QUINNAN et al, 2010), e das camadas representantes das zonas de armazenamento (retenção) de contaminantes em fase retida;

3. Resultados e Discussão

Caracterização Geral da Área de Estudo

A área de estudo está localizada no interior do Estado de São Paulo, na Região da Bacia Hidrográfica dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ – UGRHI-5) e é uma indústria que fabrica graxa e óleo lubrificante e utiliza, como insumo principal, o óleo básico fabricado pela Petrobrás. Na área da indústria ocorreram vazamentos desse óleo básico, portanto, no trabalho de investigação, o principal grupo químico de interesse é formado pelos HP. A indústria não pode ser identificada por questões de sigilo.

Com base na descrição tátil-visual das amostras de solo coletadas, foi estabelecido o modelo estratigráfico inicial da área de interesse, apresentando 09 unidades estratigráficas distintas:

1. Argila arenosa, plástica, pouco consistente, cinza clara;
2. Argila rija, não plástica, marrom avermelhada;
3. Argila arenosa, não plástica, pouco consistente, marrom amarelada;
4. Argila plástica, pouco consistente, marrom escuro;
5. Areia fina argilosa, marrom amarelada;

6. Argila arenosa, não plástica, consistente, marrom avermelhada;
7. Argila arenosa, plástica, consistente, cinza/marrom;
8. Areia média/grossa, marrom amarelada;
9. Areia fina, cinza clara.

Dessas nove unidades de solo distintas, foram selecionadas para investigação detalhada dos índices físicos do solo com análises em laboratório as mais significativas, ou seja, as que estiveram presentes em todas as seções geológicas estabelecidas para descrever o meio físico e o comportamento de possíveis contaminantes presentes na área, com prioridade nas unidades que apresentaram contaminação pelo método UV-A.

A camada que, além de estar presente em todos os pontos amostrados, apresentou evidências mais importantes da presença de hidrocarbonetos no solo subsuperficial, foi descrita como argila arenosa, plástica, pouco consistente, cinza clara. Essa unidade apresentou os seguintes índices físicos (média entre as amostras deformadas coletadas nos pontos SD-06-2,30m e SD-16-2,30m e indeformadas coletadas nos pontos SD-06-2,40 m e SD-16-2,40 m): composição granulométrica 42,3% de areia; 36,75% de argila; 20,95% de silte; fração de carbono orgânico total de 1,64%, porosidade total 39,4% e densidade 1,61 g/cm³.

Outra unidade estratigráfica significativa, por também apresentar, em muitos pontos de amostragem, a presença de óleo no solo é a que foi descrita tátil-visualmente como "argila arenosa, não plástica, pouco consistente, marrom amarelada". Essa camada corresponde às amostras de 4,50-4,60 (deformada e indeformada respectivamente) da SD-06 e 5,40 (deformada) da SD-16. Os resultados mostram composição granulométrica: 36,93% de areia, 40,25% de argila e 22,83% de silte, fração de carbono orgânico desprezível, porosidade total de 48,1%, porosidade efetiva de 8,89% e densidade aparente de 1,21 g/cm³.

A camada de fluxo mais significativa é a que foi descrita como "areia média/grossa, marrom amarelada". As informações de granulometria dela podem ser obtidas da amostra SD-18-5,60 m, que mostram 61,95% de areia, 26,4% de argila e 11,40% de silte.

Resultados

A Tabela 01 mostra todas as amostras que foram selecionadas e enviadas ao laboratório de análises químicas, o resultado dessas análises, o resultado da detecção de HP em campo com o equipamento UV-A e o resultado dessa comparação, ou seja, se o UV-A detectou corretamente a presença de HP no solo ou não.

Tabela 1. Relação entre a análise química e a presença de produto detectado pelo UV-A.

Ponto	Profundidade	TPH Total (mg/Kg)	UV (S/N)	UV Acertou ?
SD 01	1,78	12.330,57	S	Sim
	2,57	13.546,77	S	Sim
	2,7	8.860,70	S	Sim
	3,4	1.592,45	S	Sim
SD 02	1,2	9.115,14	S	Sim
	1,75	12.098,77	S	Sim
	2,1	4.372,08	S	Sim
	2,35	6.345,48	S	Sim

	2,9	11.591,20	S	Sim
	3,4	2.333,57	S	Sim
	4,2	1.357,97	S	Sim
SD 03	2,3	ND	S	Não (Falso Positivo)
	2,55	8.232,88	S	Sim
SD 04	2,7	ND	N	Sim
	1,55	8.614,04	S	Sim
	2,12	5.721,39	S	Sim
SD 05	3,1	3.221,51	S	Sim
	4,51	ND	S	Não (Falso Positivo)
SD 06	2,05	5.560,98	S	Sim
	2,8	1.184,60	S	Sim
	1,5	4.258,70	S	Sim
SD 07	2,3	6.748,76	S	Sim
	2,7	9.299,78	S	Sim
	3,6	1.640,74	S	Sim
SD 08	3,6	ND	N	Sim
SD 09	3,5	ND	N	Sim
SD 10	3	ND	N	Sim
SD 11	3,3	ND	N	Sim
	1,1	7.572,24	S	Sim
	1,93	3.762,62	S	Sim
	2,1	4.963,29	S	Sim
	2,23	2.669,21	S	Sim
SD 12	2,75	4.751,20	S	Sim
	2,9	2.342,34	S	Sim
	3,47	4.065,22	S	Sim
	3,85	444,22	S	Sim
	4,25	ND	N	Sim
	0,95	5.541,34	S	Sim
	1,83	8.509,16	S	Sim
	1,93	7.070,98	S	Sim
SD 13	2,35	6.774,04	S	Sim
	2,75	4.976,42	S	Sim
	2,85	5.519,25	S	Sim
	3,18	3.867,69	S	Sim
	4,4	ND	N	Sim
	2	343,7	S	Sim
SD 14	2,3	1.653,97	S	Sim
	3,3	ND	N	Sim
SD 15	2,3	ND	N	Sim

	1,15	7.094,71	S	Sim
SD 16	1,98	12.614,31	S	Sim
	3,5	6.697,69	S	Sim
	4,05	696,12	S	Sim
	SD 17	3,3	ND	N
SD 18	1	6.844,56	S	Sim
	2,25	1.422,67	S	Sim
	3,6	ND	N	Sim
SD 19	2,2	7.442,95	S	Sim
	2,8	3.409,62	S	Sim
	3,7	359,07	S	Sim
SD 20	3,5	ND	N	Sim
SD 21	3,3	ND	N	Sim

ND = Não detectado pelo método analítico

Discussão

Nessa etapa do processo de diagnóstico, é preciso coletar um elevado volume de dados, mesmo com baixa qualidade analítica para que seja possibilitada a elaboração de um modelo conceitual prévio da distribuição tridimensional da contaminação e sua interação com o meio físico (CRUMBLING, 2004; RIYIS, 2012), por isso, as análises qualitativas devem ter custo unitário baixo. De acordo com protocolos da EPA⁵, onde se destacam os estudos de Crumbling (2004), é necessário que a amostragem tenha uma grande variabilidade espacial, uma vez que as maiores incertezas e as maiores variações estão na heterogeneidade do meio físico (PITKIN, 2008; QUINNAN et al, 2010, RIYIS et al, 2013). Assim, uma grande quantidade de dados coletados, mesmo com uma elevada incerteza analítica, é essencial para uma adequada tomada de decisão na elaboração do Modelo Conceitual. Essa avaliação qualitativa da área é uma etapa essencial na elaboração do modelo conceitual, e permitirá direcionar as etapas subsequentes de investigação.

As etapas seguintes devem se preocupar com uma coleta de dados detalhada, que permita quantificar a massa total do contaminante, a distribuição dessa massa em subsuperfície, o potencial dessa massa causar o fenômeno de difusão reversa e o potencial de fluxo de massa (NICHOLS, 2004; RIYIS et al, 2013; CHAPMAN & PARKER, 2011). As abordagens recentes de investigação geoambiental de áreas contaminadas (NICHOLS, 2004; QUINNAN et al, 2010; RIYIS, 2012; RIYIS et al, 2013; PITKIN et al, 2014) preconizam que a elaboração contínua do modelo conceitual da área deve ser feita com coletada de grande densidade de dados, avaliação desses dados em campo pelos tomadores de decisão, priorização das interações contaminante/meio físico, e com atenção principal na distribuição da massa, em detrimento do paradigma tradicional que tem prioridade na concentração dos compostos e elevada qualidade analítica. O equipamento de UV-A está de acordo com essas abordagens recentes.

Kostecki e Calabrese (1993) já indicavam a importância de um instrumento de campo para a realização desse *screening* qualitativo inicial em investigações de áreas contaminadas por HP. Cavendor (2002) propôs um protocolo semelhante ao utilizado no presente trabalho para o *screening* de contaminação por óleo lubrificante no solo, com resultados muito bons, embora com um equipamento um pouco diferente, mas que também funciona com uma lâmpada UV-A.

⁵ Environmental Protection Agency: a Agência ambiental dos EUA

Os métodos de avaliação de HP em amostras de solo no campo apresentados por CLU-IN (2014-b), como o PetroFlag (Dexsil, 2014), estimam os custos em 730 dólares pelo equipamento mais 16 dólares por análise de custo dos reagentes. O equipamento proposto por Greason (2014) também apresenta um custo elevado de aquisição e de insumos⁶. Embora bem mais precisos que o UV-A, esses equipamentos, nas investigações geoambientais de áreas contaminadas no Brasil, somente poderiam ser utilizado nas etapas de *screening*, portanto, como um método de análise qualitativo.

O equipamento UV-A também é um método qualitativo, que detecta a presença (sim ou não) de óleo lubrificante em fase retida no solo, mas não consegue quantificar essa fase retida e, a um custo significativamente mais baixo (menor que R\$ 200,00).

O total de amostragens de solo *Direct Push - Dual Tube* foi de 126 metros, correspondentes a 105 *liners* avaliados de acordo com o procedimento descrito no item 2.2. Observa-se que, das 62 amostras analisadas no laboratório, apenas duas foram incoerentes com a avaliação em campo com o equipamento UV-A, e ambas podem ser consideradas um "falso positivo" do UV-A, e nenhuma apresentou "falso negativo". Tendo em vista que o limite de detecção do método analítico utilizado pelo laboratório (LD) para essas amostras (100 mg/Kg) foi elevado, é provável que houvesse HP em fase retida nesses pontos, mas em concentração abaixo do LD, ou seja, é possível que não exista "falso-positivo".

Dentro dessa abordagem, o equipamento proposto no presente trabalho é adequado, uma vez que é de fácil operação, de baixo custo (menor que R\$ 200,00), permite obter um grande volume de dados, e apresenta resultados qualitativos muito bons para detectar a presença de óleo lubrificante em fase retida a partir de amostras de solo, estando, portanto, de acordo com os objetivos propostos para essa etapa de investigação, podendo contribuir muito com o aumento da qualidade dos diagnósticos ambientais de áreas contaminadas sem aumentar os custos do projeto de investigação.

4. Conclusões

O equipamento de UV-A, comercialmente denominado luz negra, possui comprimento de onda adequado para a detecção qualitativa de hidrocarbonetos de petróleo pouco voláteis, como o óleo lubrificante, em amostras de solo, com a finalidade de se realizar uma varredura do perfil vertical e direcionar a coleta de amostras pontuais de solo para análises químicas. Instrumentos tradicionais de avaliação de amostras de solo em campo, como os detectores por fotoionização (PID) não são capazes de detectar esses compostos, pois não são voláteis. O custo baixo desse equipamento (menor que R\$ 200,00) e a facilidade de uso permitem a avaliação de muitas amostras de solo, gerando uma variabilidade espacial de dados compatível com as abordagens mais atuais (ELIS, 2014; PITKIN et al, 2014; RIYIS et al, 2013).

Nesse estudo, analisando 105 *liners* e enviando 62 amostras de solo para um laboratório de análises químicas, verifica-se uma grande correlação entre as análises qualitativas obtidas no UV-A e os resultados das análises químicas, indicando que o equipamento funciona para a identificação de óleo lubrificante em amostras de solo, saturado ou não.

Alguns testes de campo, ainda não sistematizados permitiram verificar que o equipamento funciona também para outros hidrocarbonetos de cadeia longa, como óleo hidráulico, mas não é efetivo para detectar diesel ou gasolina em solo de granulometria mais fina que areia média, então há a necessidade de novos testes com lâmpadas geradoras de UV com outros comprimentos de onda para detectar fase

⁶ Consulta informal à empresa que fornece o equipamento apontou custo de aproximadamente R\$ 100.000,00

retida de diesel ou gasolina. São necessários, também, estudos para verificar a efetividade de equipamentos similares na avaliação qualitativa da presença de fase livre ou dissolvida, pois essa avaliação também é muito importante para a elaboração de um adequado Modelo Conceitual. Como sugestão de estudos posteriores para esta finalidade está a utilização de equipamentos como espectrofotômetro de UV-Vis.

Sugere-se, com esse trabalho, que os profissionais que atuam na investigação de áreas contaminadas utilizem o equipamento de UV-A como ferramenta de *screening*, vertical e horizontal, sempre que houver a suspeita, na área de estudo, de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo não voláteis, como óleo lubrificante ou óleo hidráulico.

Referências

American Society for Testing and Materials – ASTM. **Norma ASTM D6282: Standard Guide for Direct Push Soil Sampling for Environmental Site Characterizations.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014. doi:10.1520/D6282_D6282M-14

BUJEWSKI, G.; RUTHERFORD, B. **Rapid Optical Screening Tool (TM) Laser-induced Fluorescence System for Screening of Petroleum Hydrocarbons in Subsurface Soils.** EPA/600/R-97/020. Las Vegas, NV: U.S. Environmental Protection Agency, 1997

CAVENDOR, Philip N. **Innovative Field Procedure for Screening Petroleum-Contaminated Soils Using Ultraviolet Fluorescence.** Soil and Sediment Contamination: An International Journal. Vol. 11, Iss. 3, 2002. doi:10.1080/20025891107348

CETESB. **Ficha de Informação Sobre Produto Químico.** Disponível em http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO . Acessado em 10/01/2015

CETESB. **Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC).** Cód: S701V01. Publicado em 02/02/2007.

CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** São Paulo, SP: CETESB, 1999.

CHAPMAN, Steven; PARKER, Beth. **High-Resolution Field Characterization and Numerical Model of Contaminant Storage and Release for Low Permeability Zones.** SERDP/ESTCP Partners in Environmental Technology Technical Symposium and Workshop. Washington/DC. Dez/2011

Contaminated Site Clean-Up Information (CLU-IN) – a. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Laser-Induced Fluorescence.** Disponível em: <http://clu-in.org/characterization/technologies/lif.cfm> . Acessado em 30/10/2014.

Contaminated Site Clean-Up Information (CLU-IN) – b. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Test Kits.** Disponível em: <http://clu-in.org/characterization/technologies/color.cfm> . Acessado em 31/10/2014

CRUMBLING, Deana M. **Building a Second-Generation Data Quality Model.** Triad Training, EPA National Site Assessment Symposium. San Diego. 2004.

DEXIL Inc. **PetroFlag TPH Analyser System.** Disponível em http://www.dexsil.com/products/detail.php?product_id=23 . Acessado em 15/10/2014.

ELIS, R. E. **Summary of Findings for the 2013; High-Resolution Groundwater Hydraulic Investigation and Geochemical Investigation; Former BURGESS-NORTON MFG. CO., INC.; 660 NIMS STREET; MUSKEGON, MICHIGAN; MDEQ Site ID 61000410.** Relatório Técnico submetido ao Michigan Department of Environmental Quality. Arcadis-US. Michigan Office. 09/04/2014. Disponível em http://nimsreport.com/documents/2F2013_660_Nims_Investigation_Report_MDEQ_Text-Tables-Figures_Final.pdf

FREITAS, Juliana, G. BARKER, James, F. **Transporte de contaminantes orgânicos na franja capilar: Implicações para a investigação de áreas contaminadas.** In: Anais do II Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo – CIMAS. São Paulo: ABAS, 2011

GREASON, Steve. **Field Screening Petroleum Hydrocarbons using Ultraviolet Fluorescence Technology.** Apresentação no LSPA Course n 1203. Westford, MA. LSP Association. 15 slides. 2014. Disponível em www.site-lab.com/LSPA_Presentation_Jan2014.pdf . Acessado em 01/02/2015.

KOSTECKI, Paul T.; CALABRESE, Edward J. **Hydrocarbon Contaminated Soils, Volume 3.** 752 p. CRC Press. London. 1993.

NATIONAL GROUND WATER ASSOCIATION (NGWA): Safety Subcommittee. **Environmental Remediation Drilling Guideline – Rev 1.** Westerville, OH. 132p. 2008. Disponível em www.ngwa.org/documents/erdsq.pdf . Acessado em 30/11/2014.

NICHOLS, E.M. **In a State of (Mass) Flux.** Groundwater Monitoring & Remediation. Editorial. 24-3. 2004

PETROBRÁS – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Melo. **Caracterização Toxicológica dos Óleos Básicos Produzidos pela Petrobrás.** Rio de Janeiro, RJ. 2002.

PITKIN, Seth. **High Resolution Site Characterization and the TRIAD Approach.** Presentation on Symposium: Triad: New Approaches and Innovative Strategies. Triad Resource Center. 2008

PITKIN, Seth; EDWARDS, Tracy; TURLEY, Lance; RAWNSLEY, Chris. **Reduction of Thermal Treatment Volume Through the Application of HRSC at Superfund Site.** Apresentação na Ninth International Conference on Remediation of Recalcitrant Compounds – Battelle. Monterey, CA. Book of Abstractes. Paper E-106. 2014.

QUINNAN, J.A., WELTY, N.R.H., KILLEMBECK, E. 2010. **Hydrostratigraphic and permeability profiling for groundwater remediation projects.** In Proceedings of the 2nd International Symposium on Cone Penetration Testing (CPT'10), Huntington Beach, Calif., 9–11 May 2010.

RIYIS, Marcos Tanaka. **Investigação Geoambiental com Tomada de Decisão em Campo utilizando o Piezocone de Resistividade como Ferramenta de Alta Resolução.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia de Bauru, UNESP, Bauru, 2012.

RIYIS, Marcos Tanaka; GIACHETI, Heraldo Luiz; DERRITE, Rafael Muraro; RIYIS, Mauro Tanaka. **Investigação geoambiental de áreas contaminadas com elaboração do modelo conceitual em campo utilizando ferramentas de alta resolução (HRSC).** Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental (RBGEA) Volume 3. p. 125-137, 2013. Disponível em http://www.abge.org.br/uploads/imgfck/file/Artigo_InvestigacaoGeoambiental.pdf

REUCH, William. **Visible and Ultraviolet Spectroscopy**. Michigan State University. 2013. Disponível em <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm> . Acessado em 10/12/2014

St. GERMAIN, Randy. **New Generation Optical Sensors for Characterizing NAPL Source Zones**. Remediation Technology Symposium, May 14-15, 2008, Sacramento, CA, 34 slides, 2008

Recebido em 13/03/15 e Aceito em 23/06/15.