

**CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR POLUENTES
ORGÂNICOS TÓXICOS E CANCERIGENOS
UM ESTUDO DE CASO**

Cyro Bernardes Júnior (1)

Robert W. Cleary (2)

RESUMO

O presente estudo apresenta um caso de contaminação por poluentes orgânicos ocorrido na região litorânea do Estado de São Paulo.

No trabalho são descritas brevemente a geologia e hidrogeologia da área, bem como o histórico do caso e os resultados de monitoramento efetuado.

O local é uma planície arenosa, esta areia é de textura fina, sendo que a condutividade hidráulica variou de 10^{-4} cm/s a 10^{-5} cm/s.

Após mais de 10 anos de exposição foram detectados na água subterrânea, tetracloreto de carbono, percloroetileno, pentaclorofenol e hexaclorobenzeno. Sendo que os dois primeiros em concentrações bem maiores (por ex. 28.3 µg/l de tetracloreto de carbono em média enquanto que HCB em média foi de 2,1 µg/l). Também foi amostrado solo superficial, no qual se detectou basicamente hexaclorobenzeno numa faixa de 1,1 µg/kg até 2×10^6 µg/kg (este valor no ponto onde houve resíduo depositado). Estes dados mostram que, o hexaclorobenzeno é fortemente retido pelo solo e que o percloroetileno e tetracloreto de carbono são rapidamente lixiviados para as águas subterrâneas.

Tendo por base os resultados das análises de águas subterrâneas foi avaliado o risco adicional de câncer no caso de ingestão por toda a vida desta água. Os resultados variam de 3 a 411 casos adicionais por 1.000.000 de habitantes, sendo que este último valor é considerado bastante elevado.

(1) Gerente de Resíduos Sólidos/CETESB-SP e Pós Graduando do Instituto de Geociência da USP

(2) Professor do Instituto de Geociência da USP e Pesquisador do CEPAS (Centro de Pesquisa em Águas Subterrâneas)

METODOLOGIA EMPREGADA

Foram amostrados basicamente solo superficial e água subterrnea.

O solo superficial foi amostrado com tubo de ferro cravado a proximadamente 30 cm. Foi utilizado um amostrador para cada amostra.

Após a amostragem o tubo foi selado em suas extremidades para se evitar perdas de voláteis. As análises foram feitas nos laboratórios da CETESB, usando cromatografia gasosa, após extração dos orgânicos com solventes. Os componentes confirmados em espectrometro de massa (Hewlett-Packard - Mod. 5995-D).

A amostragem da água subterrânea foi feita utilizando-se a rede de piezômetros instalada pela indústria.

Antes de cada amostragem foi anotado o nível de água, após o que os piezômetros foram esvaziados. Depois da recuperação parcial do nível de água, iniciou-se a amostragem. Para os compostos voláteis a coleta de amostra foi feita no proprio frasco de envio ao laboratório para se evitar perdas por manuseio. Em seguida foram coletados os semi-voláteis (HCB e PCP) utilizando-se canecas coletoras. Para se evitar contaminação cruzada, após cada coleta o coletor foi lavado com água destilada, sendo que a da última lavagem foi enviada para análise como branco de campo (resultado para HCB de 0,0016 $\mu\text{g}/\text{l}$).

As análises dos compostos orgânicos seguiram a metodologia utilizada para as determinações do solo. Na figura 2 estão mostrados os pontos de coleta de solo e água subterrânea e a localização inicial dos depósitos de resíduos.

RESULTADOS OBTIDOS

As figuras 3,4,5e 6 mostram a distribuição espacial das concentrações de HCB (hexaclorobenzeno) no solo e na água subterrânea, do tetracloroeto de carbono na água subterrânea e do pentaclorofenol também na água subterrânea.

Estas figuras foram obtidas utilizando-se o programa de computador "Golden" para análise dos resultados obtidos.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Contaminação das Águas Subterrâneas

Pela figura verifica-se que a região com teores maiores de contaminação é aquela delimitada pelos piezometros 2, 3 e 4, que por sua vez correspondê à área junto a 2 dos principais pontos de deposição dos resíduos. Isto no que se refere ao tetracloroeto de carbono e pentaclorofenol. Quanto ao hexaclorobenzeno o pico de concentração foi encontrado entre as duas areas de deposição de resíduo. Esta ano

INTRODUÇÃO

No período de 1.966 e meados de 1.979, uma indústria química depositou resíduos da fabricação de solventes clorados (tetracloreto de carbono e percloroetileno) e de pentaclorofenato de sódio em 3 pontos diferentes na região de Samaritá - São Vicente, SP. (1).

Não se tem certeza se foi durante todo o período ou só parte.

De acordo com levantamentos realizados pela CETESB (2) em 1978, a geração de tais resíduos era de ordem de 950 t/ano, sendo que 96% correspondiam ao gerado na produção de solventes.

Este material é composto (1) por cerca de: 55 a 85% de hexa clorobenzeno, 2,0 a 25% de hexaclorobutadieno, 0,5% de tetracloreto de carbono, 0,5% de percloroetileno e 0,5% de hexacloroetano por peso.

Em julho/86 (1) a indústria iniciou a remoção dos resíduos para uma instalação de estocagem para posterior incineração. Em final de 1.987 (1), a parte visível do resíduo tinha sido removida de dois dos três pontos.

Tendo em vista que o resíduo permaneceu exposto por mais de 10 anos, liberando poluentes para o ambiente, a CETESB, utilizando fundos da SEMA/MDU, iniciou em final de 87 um trabalho de avaliação do grau dos riscos remanescentes na área, uma vez que é uma área já parcialmente urbanizada e com alta demanda da urbanização.

Neste artigo serão abordados alguns dos resultados obtidos nessa avaliação. O trabalho, por enquanto se restringiu a uma das áreas utilizadas e da qual o resíduo já foi removido na sua parte visível. Este local é o conhecido como Quarentenário.

GEOLOGIA LOCAL

De acordo com estudo feito pelo DAEE (3), a região de Samaritá é constituída por depósitos sedimentares formados no Quaternário, de origem marinha e lagunar, o embasamento cristalino se encontra de 25 a 75 m de profundidade com mergulho na direção SE. A bacia sedimentar é composta de duas sub bacias, uma formada no Holoceno (Formação Cananeia) e outra mais recente do Pleistoceno. A mais antiga é constituída basicamente por areia fina e intercalada com camadas de argila, sendo que a profundidade em torno de 30 m é encontrada na área de interesse uma camada de argila significativa. Esta bacia sedimentar foi formada provavelmente num ambiente de planície de maré, com alguma atividade eólica combinada. Os locais utilizados na deposição dos resíduos se encontram nesta área, quando muito, como é o caso do Quarentenário na borda, junto a estrutura mais recente, formada no Pleistoceno, que corresponde a área de manguesal. A

A litologia desta é de arenitos argilosos com grande teor de matéria orgânica.

HIDROGEOLOGIA LOCAL

O fato dos aquíferos de interesse situarem-se no pacote sedimentar Quaternário no qual há uma alternância razoável de litologias argilosas e arenosas, e estarem próximas ao mar, introduz alguns fatores complicativos citados no trabalho do DAEE (3) e observados na área de estudo. Estes são:

- a) influência da maré - foi observado que há uma alteração cíclica da altura piezométrica local num período de 6 hs, se bem que com uma amplitude muito menor que a de cursos d'água superficiais próximos.
- b) presença de cunha salina, nas amostras coletadas nos piezômetros locais, o teor de cloreto foi bem elevado, variando de 191 a 254 mg/l.
- c) a existência de dois aquíferos no espaço de poucos metros. Um deles semiconfinado a 3 m de profundidade e outro a 1 m, provavelmente lenticular.

Esta hipótese surgiu pela discrepância observada entre o nível piezométrico dos poços da rede de monitoramento e os observados em sondagens na área (4), como mostra a figura 1. Isto deverá ser melhor avaliada no futuro, apesar de haver na referência (3), uma citação de situação similar na região de Perúibe, o que reforçaria a hipótese acima.

O lençol no local segue a topografia, portanto indo da planície arenosa para a área de mangue. (ver figura 1).

A permeabilidade no aquífero semi-confinado foi determinada através de "Slug-test", realizado no piezômetro 5 e utilizando dados de curva de esvaziamento de 2 poços feitas na época de sondagem do local (4). Os cálculos foram efetuados através de metodologia de Hvorslev (5). Os resultados variam de 5.7×10^{-4} cm/s a 6.5×10^{-5} cm/s.

Da figura 1, verifica-se que o gradiente hidráulico do aquífero semiconfinado inferior e do lençol freático são semelhantes, e da ordem de 0.02. Este valor é relativamente alto, mas é consistente com os valores de condutividade hidráulicas observadas. Para a avaliação da velocidade de escoamento utilizando-se a lei de Darcy, será adotado uma porosidade efetiva para fluxo de 0,10 que é adequada para um solo areno siltoso como o da área. Assim, a água subterrânea na área se desloca com velocidades que variam de 4 a 36 m/ano.

malia pode ser função de contaminação cruzada na coleta ou no laboratório. De qualquer maneira deverá ser melhor investigada.

Contaminação do Solo Superficial

Dos componentes analisados o único que foi encontrado em níveis preocupantes foi o hexaclorobenzeno, sendo que nas cavas, após remoção do resíduo, foram encontrados valores bastante elevados, chegando a 2×10^6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de HCB. Fora das cavas aparentemente as concentrações não apresentaram um padrão muito definido quanto a sua distribuição espacial, com valores variando de 1,1 a 72 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Avaliação de Mobilidade e Transporte dos Poluentes na Área

Para uma mesma situação de local de disposição dependendo dos poluentes presentes, o meio de transporte e a distância percorrida são diferentes. Esta diferença é função de fatores como: coeficiente de partição octanol-água, solubilidade em água, densidade, ponto de ebulição, constante de Henry e biodegradabilidade. Na tabela abaixo são descritas para os componentes de interesse as propriedades acima.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS DOS COMPOSTOS

COMPOSTO	SOLUBILIDADE ppm 20°C (6)	PONTO EBULIÇÃO °C, (6)	DENSIDADE 20 g/cm ³ (7)	Log Kow (7)	CONSTANTE HENRY kpa.m ³ /mol (6)	MOBILIDADE (8)
HEXACLO RO-BENZE NO (HCB)	0.005	322	2.0	6.18	0.005	Baixa
PENTACLO ROFENOL (PCP)	14	310	2.0	5.01		Baixa
PERCLORO ETILENO	1.50	121	1.6	2.6	2.3	Moderada
TETRA CLO RETO DE CARBONO	800	76.5	1.6	2.6	2.3	Moderada

() - Referência Bibliográfica

A grosso modo, de acordo com (9) (10) quanto maior a kow de uma substância, maior a sua tendência em ficar retida na fração orgânica do solo e não na água. De forma similar quanto maior a constante de Henry maior a tendência do composto se volatilizar (9). Esses orgânicos são refratários a biodegradação e portanto podem permanecer no ambiente e percorrer distância mais longas.

De acordo com a Tabela 1 o composto que mais ficaria retido no solo seria o HCB, e o que seria mais facilmente transportado pe

la água subterrânea seriam o tetracloreto de carbono e o percloroetileno, o que realmente foi observado na área, nos 3 piezômetros (2, 3 e 4) onde se detectou tetracloreto de carbono com teor médio de 28,3 µg/l, enquanto que o de HCB foi de 2,1 µg/l. Por outro lado quando se trata de solo, a situação se inverte com o HCB variando de 1.1 a 72 µg/kg (fora das cavas) e não sendo detectado tetracloreto de carbono em nenhuma amostra.

Deve-se recordar que o resíduo original possuía de 55 a 85% de HCB e somente 0,5% de tetracloreto de carbono, o que mais uma vez mostra a mobilidade deste último.

Pelo exposto acima, e observado na área pode-se sugerir como meio de transporte predominante por composto, o seguinte:

HCB e PCP - movimentação através de partícula de solo contaminado, que por sua vez é transportada pelo vento ou em suspensão aquosa no escoamento superficial de água de chuva.

CCL4 e PCE - por infiltração de água de chuva, através da água subterrânea e por volatilização.

Avaliação e Risco a Saúde

Embora ninguém esteja utilizando a água dos piezômetros 1 a 8, e muito provavelmente nunca irá fazê-lo, a avaliação para cada poço do número de casos adicionais de câncer que ocorreriam devido a ingestão desta água, é uma forma interessante para comparação de níveis de contaminação (9)

A metodologia a ser utilizada supõe que os riscos são aditivos e lineares, ou seja o dobro de concentração significa o dobro de risco, e que o efeito global de uma mistura é a soma dos efeitos dos componentes. No caso será utilizada para comparação, a concentração de substâncias que causaria um caso de câncer adicional numa população de um milhão de pessoas que se abastecesse daquela água durante toda a vida.

Na tabela abaixo, esta mostrando a aplicação desta metodologia nos piezômetros 2, 3, 4, 5 e 7.

TABELA 2 - RISCOS ADICIONAIS DE CÂNCER DEVIDO ÁGUA SUBTERRÂNEA

ITEM	Hexacloro benzeno	Tetracloreto de carbono	Percloro etileno	Risco adicional total por milhão
Concentração (µg/l) p/risco adicional câncer 10 ⁻⁶ (11)	0.021	0.27	0.87	
Concentração piezômetro 2 (µg/l)	0.75	16.5	129	245
Concentração piezômetro 3 (µg/l)	1.7	37	39	262
Concentração (µg/l) piezômetro 4	3.8	31.5	99	411
Concentração piezômetro 5 (µg/l)	6.7	0.0	0.01	319
Concentração piezômetro 7 (µg/l)	0.064	0.0	0.0	3

OBS.: O pentaclorofenol não é considerado carcinogenico, por isso não foi considerado, entretanto é tóxico sendo o seu valor máximo admissível de µg/l (11).

Desta tabela, verifica-se que os riscos na área variam de 3 casos adicionais de câncer até 411 casos. Valor este bastante elevado, e que seria inaceitável caso alguém viesse a se abastecer dessa água.

Além disso pode-se verificar que a metodologia proposta além de usar um critério que realmente interessa quando se está avaliando a qualidade de água subterrânea, que é o de saúde, possibilita comparar concentrações e compostos diferentes.

Finalmente, deve-se lembrar que este lençol está alimentando o mangue próximo, que por sua vez é local onde vivem várias espécies de organismos, como caranguejo e peixes, que poderão ser utilizados como alimento, tornando os poluentes passíveis de estarem novamente disponíveis para o homem, com todos os riscos associados.

CONCLUSÕES

Do exposto acima, pode-se concluir, ainda que deva haver maior suporte por dados adicionais que:

- a) Na área é possível existirem dois aquíferos, e que somente um está sendo monitorado;
- b) a movimentação da água subterrânea é relativamente lenta, e o nível piezométrico sofre a influência da maré;
- c) a direção do escoamento é da planície para o mangue;
- d) do ponto de vista de poluição de águas subterrâneas os melhores indicadores são o tetracloreto de carbono ou o percloroetileno;
- e) a movimentação do hexaclorobenzeno deve ser melhor acompanhada pela ação do vento e do escoamento superficial, dada a sua adsorção em partículas de solo.
- f) A área de maior contaminação de águas subterrâneas é a área próxima aos piezômetros 2,3 e 4, apesar de existir uma anomalia junto ao ponto 5, no que se refere a concentração de HCB, que deverá ser melhor investigada.
- g) O uso de critério de risco a saúde para comparação de concentrações de compostos orgânicos é adequado ao uso.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CETESB por tornar possível este trabalho e em particular aos técnicos Ariovaldo J. Barrotti e Fernando Caires pela coleta de amostras, a Química Cacilda J. Aida pelas análises, ao Geólogo Roberto Padula de Moraes pelas discussões sobre a Geologia local, aos Eng^o Carai A.R. Bastos, Elvira Lídia Straus, Willian Nunes por suas valiosas contribuições e a Micelem F. Jardim Ciuffa pela dactilografia.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- (1) - CETESB - Processo Administrativo - SURST
02/0275/84 - 1984
- (2) - C. Bernardes Jr, E.L. Straus, G.I. Santos, G.M.S. Plascack, A.J. Barrotti, P. Salvador Filho (Coordenador) - CETESB - Resíduos Sólidos Industriais na Bacia do Rio Cubatão - V I, 1978 - S. Paulo.
- (3) - DAEE - SOMA - Estudo de Águas Subterrâneas - Região Metropolitana - Região Administrativa 2 - Santos
V.1 - Texto e Atlas, Junho 1979 - S.Paulo
- (4) - Engesolo - Laudos de Sondagens - 1985
- (5) - M.J. Hvorslev - Time Lag and Soil Permeability in Groundwater Observations - Bulletin nº 36 - Waterways Experiment Station Corps of Engineers - U.S. Army Vicksburg, Miss, 1951
- (6) - D.A. Devitt, R.B. Evans, W.A. Jury, T.H. Starks, B. Eklund, A.Gholson - Soil - Gas - Sensing for Detection and Mapping of Volatile Organics - NWWA - 1987
- (7) - K.Verschueren - Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals - 22 nd Ed - Van Nostrand - 1.983
- (8) - R.A. Griffin - Illinois Geological Survey
- (9) - Office of Solid Waste - U.S. E.P.A - RCRA - Facility Investigation (RFI) Guidance - VI, VII (DRAFT) - July, 1987, EPA - 530 - SW 87/001
- (10) - R.W. Cleary - Notas de aula do curso GGE-771 - Técnicas Avançadas de Modelagem Matemática em Águas Subterrâneas - IGUSP 1987
- (11) - Office of Emergency and Remedial Response - U.S. E.P.A. Toxicity Values for Use at Superfund Remedial Sites
Wash, D.C. - E.U.A., 1987.

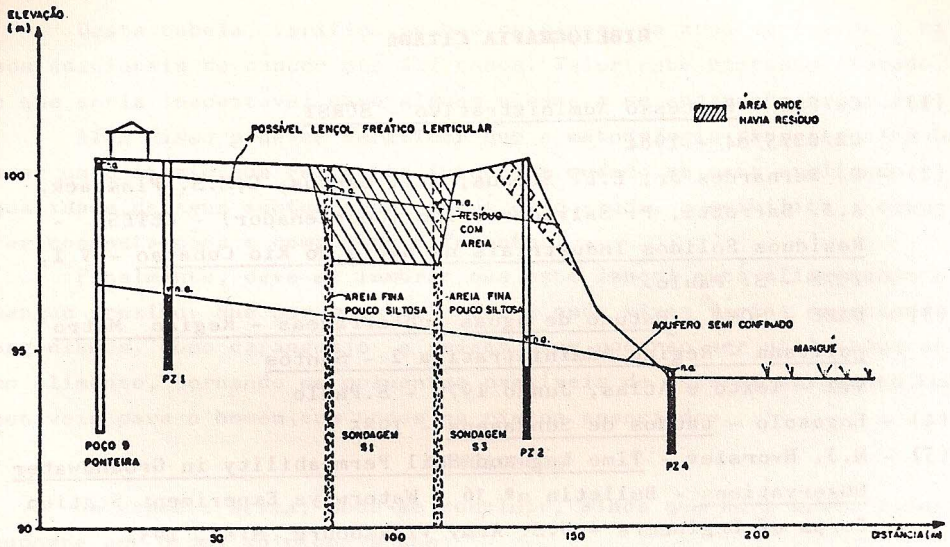


Figura 1 - Seção transversal da área mostrando o nível do lençol freático

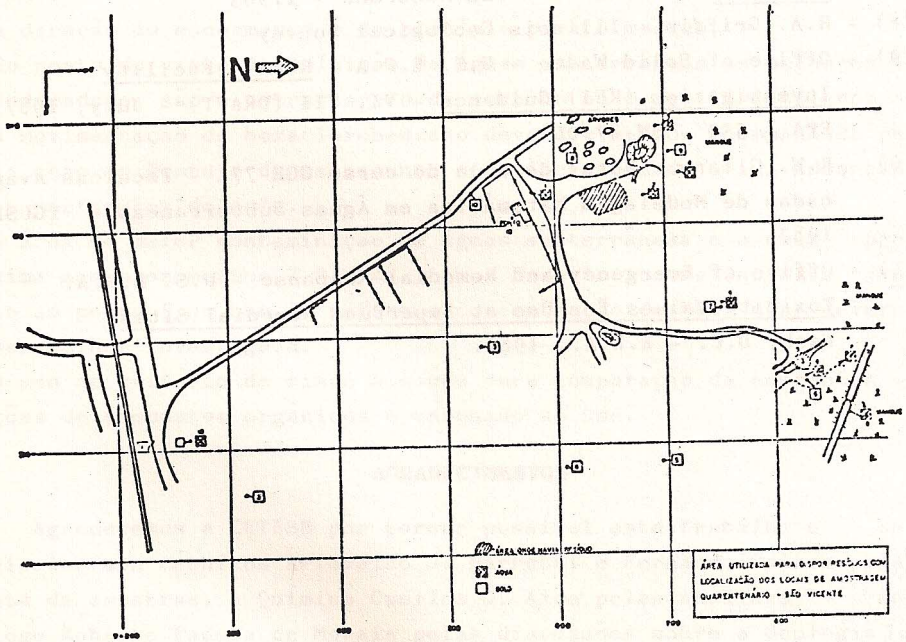


Figura 2 - Mapa mostrando o ponto de amostragem e localização das áreas onde havia resíduos

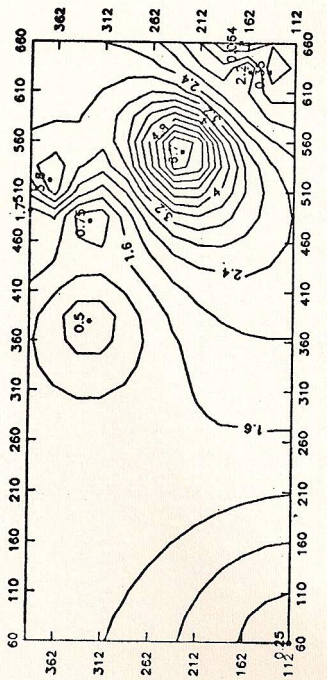


Figura 3 - Mapa de isoconcentrações de HCB ($\mu\text{g/l}$) na água subterrânea.

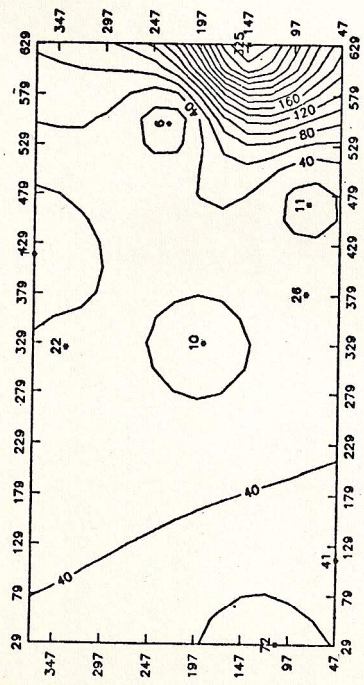


Figura 4 - Mapa de isoconcentrações de HCB ($\mu\text{g/kg}$) no solo superficial.

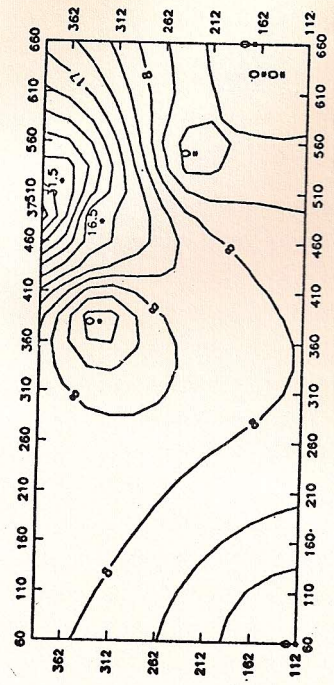


Figura 5 - Mapa de isoconcentrações de CCL_4 ($\mu\text{g/l}$) na água subterrânea.

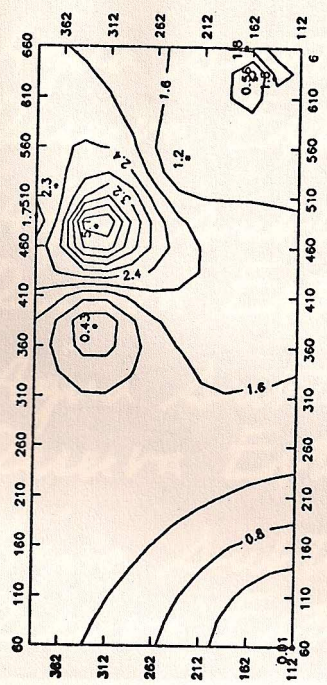


Figura 6 - Mapa de isoconcentrações de PCP ($\mu\text{g/l}$) na água subterrânea.

(*) Indica o valor medido no ponto
 - Escala em metros

(*) Indica o valor medido no ponto
 - Escala em metros