ÉRICA KAMIZONO KOTANI CARAM

Aplicação da técnica de remediação por injeção de ozônio em fase dissolvida: um estudo de caso em área industrial desativada contaminada por cloreto de vinila

Versão corrigida

São Paulo

2020

ÉRICA KAMIZONO KOTANI CARAM

Aplicação da técnica de remediação por injeção de ozônio em fase dissolvida: um estudo de caso em área industrial desativada contaminada por cloreto de vinila

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientadora: Professora Titular Maria Eugênia Gimenez Boscov

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Caram, Erica
Aplicação da técnica de remediação por injeção de ozônio em fase dissolvida: um estudo de caso em área industrial desativada contaminada por cloreto de vinila / E. Caram -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
87 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Contaminação de águas subterrâneas 2.Oxidação com ozônio 3.Organoclorados 4.Remediação de solo 5.Estudo de caso I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, marido e recém-chegado filho por todo incentivo e apoio durante a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo e companheiro de vida Vitor, por seu incentivo, apoio e compreensão durante todas as etapas necessárias para a conclusão desse trabalho, nunca permitindo desânimo ou possibilidade de desistência nesse período.

Ao meu filho Gabriel, que surgiu durante o período de elaboração da dissertação, trazendo uma motivação adicional para dedicação e conclusão, além de um prazo extra para entrega da dissertação;

Aos meus pais Rita e Milton e irmão Alexandre, que sempre apoiaram e incentivaram estudos e leitura em todos os períodos da vida, além do auxílio final de ficar com o Gabriel para que pudesse me dedicar à elaboração da dissertação;

À minha orientadora Maria Eugenia Gimenez Boscov por esta oportunidade e todas as discussões ao longo deste trabalho, possibilitando um aprendizado e crescimento pessoal, e principalmente por sua imensa compreensão à minha situação (de trabalho e de vida) e toda sua dedicação em horários não usuais;

À WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda., por incentivar a participação neste programa de mestrado, permitindo algumas ausências ao longo desses anos, além da autorização para utilização dos dados aqui utilizados. Em especial a toda equipe de GAC (Gerenciamento de Áreas Contaminadas), por toda ajuda e cobertura ao longo dos meses de dedicação ao mestrado, e à equipe de cartografia por todas as figuras e mapas aqui utilizados.

À Escola Politécnica, pela oportunidade de mais uma etapa acadêmica em minha jornada, em especial à Wandréa e Bete, das secretarias dos departamentos de pós-graduação da Poli, por todo apoio administrativo dado durante o mestrado, e aos professores Sidney e Ronan por suas aulas e discussões inspiradoras durante o programa;

A todos meus amigos e familiares que forneceram um ombro amigo ou palavras de conforto, e que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste projeto.

RESUMO

Este trabalho analisou um caso de antiga área industrial na Vila Carioca, Região Metropolitana de São Paulo, contaminada por cloreto de vinila em fase dissolvida, onde foram aplicadas técnicas de remediação por oxidação química *in situ* por meio de injeção de ozônio em água subterrânea com extração de vapores. O sistema de ozônio compreendia 33 poços de injeção (profundidade de 11 a 14 m) e o sistema de extração de vapores, 31 poços de extração instalados na zona vadosa, ficando em operação por dois anos e meio. Foram realizadas 6 campanhas de monitoramento com amostragem de água subterrânea pelo método da baixa vazão, uma antes da remediação (*baseline*) e as demais em até 16 meses de remediação. As concentrações do cloreto de vinila foram medidas em 86 poços de monitoramento e os parâmetros físico-químicos foram avaliados em 14 desses, denominados pontos de controle. Observou-se aumento no potencial de oxidorredução e oxigênio dissolvido, coerente com a literatura, indicando que o ozônio atingiu o meio subsuperficial na profundidade desejada em toda a área contaminada, e que houve oxidação química no subsolo. Contudo, a avaliação das concentrações do cloreto de vinila ao longo do tempo não mostrou tendência de redução das plumas de contaminação e da massa de contaminantes na área de estudo: as concentrações e plumas diminuíram nos primeiros meses, porém aumentaram nas campanhas seguintes, com novo decréscimo na última campanha. A análise conjunta dos resultados indica a necessidade de revisão do modelo conceitual da área de estudo, com foco em duas hipóteses: existência de fontes primárias na área relacionada à massa de contaminante retida nas zonas de baixa permeabilidade ou volatilizada, e aporte de contaminação proveniente de áreas vizinhas. No período também foi construído um reservatório para controle de cheias da região a jusante da área, com escavação de 138.300 m^3 de solo. O estudo do fluxo da água subterrânea em três níveis de profundidade e dos níveis de d'água dos poços de monitoramento indicou movimentação das plumas de fase dissolvida com fluxo preferencial na direção do reservatório e aprofundamento do nível d'água dos poços instalados na região mais próxima à obra. Conclui-se que o ozônio atingiu o subsolo em toda a área e que oxidou parte dos contaminantes, porém é necessário investigar todas as fases do contaminante e localizações das fontes primárias para um modelo conceitual robusto. Conclui-se também que é imprescindível um planejamento regional conjunto de investigação e remediação para áreas contaminadas em regiões urbanas que foram zonas industriais e posteriormente desmembradas com mudança do uso do solo.

Palavras-chave: áreas contaminadas, remediação, *ozone sparging*, cloreto de vinila, estudo de caso, oxidação química *in situ.*

ABSTRACT

This study has analyzed a case study of a decommissioned industrial site in Vila Carioca, São Paulo metropolitan region, with groundwater contamination by vinyl chloride, in which ISCO remediation techniques through ozone sparging and vapor extraction were applied. The ozone sparging system consisted of 33 injection wells (11 and 14 meters deep), and the vapor extraction system, of 31 extraction wells in the vadose zone. This combined remediation system has operated for two and a half years. Six monitoring campaigns were executed with groundwater sampling by the low flow method, one executed before remediation (baseline) and the other five during 16 months after remediation startup. Contaminant concentrations were measured in 86 monitoring wells; in 14 of those, called control points, physical-chemical parameters were also determined. During the remediation process, an increase of oxidation-reduction potential and dissolved oxygen parameters was observed, expected behavior accordingly to literature, which indicates that ozone reached sub-superficial zone to the expected depth throughout the site, and that chemical oxidation indeed occurred in the subsoil. However, vinyl chloride concentrations did not indicate a reduction over time of contamination plumes or mass in the study area: concentrations and plumes decreased in the first months, however increased in the following campaigns, and decreased again in the last campaign. Those combined results indicate a need to review the conceptual model of the study area and analyze two hypotheses: the remaining existence of primary sources in the study area, adsorbed or volatilized in the low permeability zones of the subsoil, or the contribution from neighboring areas. Moreover, a flood contention reservoir was built in the same period downstream of the study area, with 138.300 m^3 of soil excavation and removal. The analysis of groundwater flow in three depths and of water table in the monitoring wells indicated a plume (dissolved phase) migration towards the reservoir, as well as deepening of the water table in the wells next to reservoir. In conclusion, ozone reached the subsoil in the study area and oxidized some of the contaminants; however, further investigations of all vinyl chloride phases and primary sources locations are required to obtain a more detailed and complete conceptual model. Furthermore, this research evinces that joint regional urban planning is essential for investigation and remediation of contaminated sites located in urban regions where the original areas have been divided and have a history of intense industrial use with recent changes in land use.

Keywords: contaminated sites, remediation, ozone sparging, vinyl chloride, case study, in situ chemical oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Técnicas de remediação utilizadas no estado de São Paulo..... 4
Figura 2 - Estruturas químicas dos principais solventes clorados 10
Figura 3 - Vias comuns de redução dos organoclorados 13
Figura 4 - Modelo dos 14 compartimentos que potencialmente contêm solventes organoclorados 16
Figura 5 - Esquema geral do *ozone sparging* 26
Figura 6 - Perfis geotécnicos da área de estudo..... 30
Figura 7 - Potenciométrico nível A – Ago/2015 35
Figura 8 - Potenciométrico nível A – Nov/2015 35
Figura 9 - Potenciométrico nível A – Fev/2016 35
Figura 10 - Potenciométrico nível A – Mai/2016..... 35
Figura 11 - Potenciométrico nível A – Ago/2016 36
Figura 12 - Potenciométrico nível B – Ago/2015 36
Figura 13 - Potenciométrico nível B – Nov/2015 36
Figura 14 - Potenciométrico nível B – Fev/2016 36
Figura 15 - Potenciométrico nível B – Mai/2016..... 36
Figura 16 - Potenciométrico nível B – Ago/2016 37
Figura 17 - Potenciométrico nível C – Ago/2015 37
Figura 18 - Potenciométrico nível C – Nov/2015 37
Figura 19 - Potenciométrico nível C – Fev/2016 37
Figura 20 - Potenciométrico nível C – Mai/2016..... 37
Figura 21 - Potenciométrico nível C – Ago/2016 38
Figura 22 - Perfil de um poço de extração de vapores. 40
Figura 23 - Fotos da caixa de passagem e das mangueiras nos poços de extração de vapores40
Figura 24 - Perfil de um poço de injeção 41
Figura 25 - Localização dos poços de extração de vapores (PE) e poços de monitoramento da área em estudo 43
Figura 26 - Localização dos poços de injeção de ozônio (PI) e poços de monitoramento da área em estudo 45
Figura 27 - Localização dos pontos de controle 47
Figura 28 - Localização dos poços de monitoramento da área de estudo 52
Figura 29 - ORP nos poços de nível B (9m)..... 53
Figura 30 - ORP nos poços de nível C (12m)..... 54
Figura 31 - Oxigênio dissolvido nos poços de nível B (9m) 54
Figura 32 - Oxigênio dissolvido nos poços de nível C (12m) 55
Figura 33 - Condutividade elétrica nos poços de nível B (9m) 55
Figura 34 - Condutividade elétrica nos poços de nível C (12m) 56
Figura 35 - Concentrações máximas de CV por campanha e por nível 59
Figura 36 - Concentrações médias de CV por campanha e por nível..... 60
Figura 37 - Pluma de CV – nível A - 2014..... 61

Figura 38 - Pluma de CV – nível A – Ago/2015 61
Figura 39 - Pluma de CV – nível A – Nov/2015 61
Figura 40 - Pluma de CV – nível A – Fev/2016 61
Figura 41 - Pluma de CV – nível A – Mai/2016 61
Figura 42 - Pluma de CV – nível A – Ago/2016 61
Figura 43 - Pluma de CV – nível B - 2014 63
Figura 44 - Pluma de CV – nível B – Ago/2015 63
Figura 45 - Pluma de CV – nível B – Nov/2015 63
Figura 46 - Pluma de CV – nível B – Fev/2016 63
Figura 47 - Pluma de CV – nível B – Mai/2016 63
Figura 48 - Pluma de CV – nível B – Ago/2016 63
Figura 49 - Pluma de CV – nível C - 2014 65
Figura 50 - Pluma de CV – nível C – Ago/2015 65
Figura 51 - Pluma de CV – nível C – Nov/2015 65
Figura 52 - Pluma de CV – nível C – Fev/2016 65
Figura 53 - Pluma de CV – nível C – Mai/2016 65
Figura 54 - Pluma de CV – nível C – Ago/2016 65
Figura 55 - Massa de CV (g) por campanha e por nível 67
Figura 56 - Seção de área contaminada por um grande derramamento de PCE (DNAPL) 70
Figura 57 - Área de implantação do Piscinão 73
Figura 58 - Seção Geológica CC' 74
Figura 59 - Comparação do nível d'água longitudinal na seção C-C' – nível A 75
Figura 60 - Comparação do nível d'água longitudinal na seção C-C' – nível B 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e limitações de diferentes técnicas de remediação para solventes organoclorados 2
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos solventes clorados a 25ºC 11
Tabela 3 - Distribuição dos solventes clorados de acordo com estágio de contaminação 17
Tabela 4 - Classificação e exemplos de tecnologias para remediação de DNAPL 18
Tabela 5 – Fatores relevantes e impactos potenciais de oxidantes na subsuperfície a serem considerados no monitoramento da performance de sistemas ISCO 20
Tabela 6 - Características do ozônio..... 23
Tabela 7 - Valores de condutividade hidráulica obtidos em campo (por conjunto multinível) 33
Tabela 8 - Valores de condutividade hidráulica por nível (profundidade)..... 33
Tabela 9 - Relação entre permeabilidade e tipo de material litológico 34
Tabela 10 - Campanhas de monitoramento de águas subterrâneas realizadas 46
Tabela 11 - Justificativas para seleção dos pontos de controle 47
Tabela 12 - Poços de monitoramento da área de estudo..... 50
Tabela 13 – Médias e desvios padrão (DP) dos parâmetros analisados 56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQI	Compostos Químicos de Interesse
CV	Cloreto de vinila
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo
DCE	Dicloroeteno ou Dicloroetileno
DKV	Dampf-Kraft-Wagen
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
IG	Instituto de Geociências
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISCO	In Situ Chemical Oxidation
ITRC	Interstate Technology and Regulatory Council
MIP	Membrane Interface Probe
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	Oxidation Reduction Potential (Potencial de Oxidorredução)
PCE	Percloroetileno, Tetracloroeteno ou tetracloroetileno
SMA	Secretaria de Meio Ambiente
SVE	Soil Vapor Extracion ou Extração de Vapores
TCE	Tricloroeteno ou Tricloroetileno
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USGS	United States Geology Survey
USP	Universidade de São Paulo
VEMAG	Veículos e Máquinas Agrícolas S.A
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
WHO	World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVO 7

3. MATERIAIS E MÉTODOS 8

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 9

4.1. Solventes organoclorados 9

4.1.1. Tricloroeteno 12

4.1.2. Cloreto de vinila 12

4.1.3. Comportamento dos organoclorados 14

4.2. Remediação por oxidação química in situ 18

4.3. Ozônio 23

5. ESTUDO DE CASO 27

5.1. Histórico do gerenciamento de passivos ambientais 27

5.2. Caracterização do meio físico local 29

5.2.1. Perfis geotécnicos da área de estudo 29

5.2.2. Ensaios de condutividade hidráulica 31

5.2.3. Potenciometria 34

5.3. Sistema de remediação 38

5.3.1. Instalação dos poços de remediação 38

5.3.1.1. Poços de remediação – extração de vapores 40

5.3.1.2. Poços de remediação – injeção de ozônio 41

5.3.2. Sistema de extração de vapores 41

5.3.3. Sistema de injeção de ozônio 44

5.4. Campanhas de monitoramento 45

5.4.1. Metodologia de amostragem de água subterrânea 48

5.4.2. Monitoramento dos parâmetros físico-químicos 49

5.4.3. Monitoramento das concentrações dos CQI 50

6. RESULTADOS 53

6.1. Parâmetros físico-químicos da água subterrânea 53

6.2. Concentrações das CQI 58

6.3. Discussão dos resultados 67

6.4. Revisão do modelo conceitual da área de estudo 68

6.5. Processos urbanos que podem influir na remediação 72

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 77

8. BIBLIOGRAFIA 80

1. INTRODUÇÃO

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas é um tema relativamente recente no Brasil e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou a 1ª edição do Manual de Áreas Contaminadas somente em 1999, sendo que sua última atualização é datada de 2013.

No meio tempo, nota-se uma evolução relacionada a novos requisitos legais em âmbito federal, com o lançamento da Resolução CONAMA nº 420, de 28 de setembro de 2009, que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas. No estado de São Paulo, além das diretrizes estabelecidas pelo órgão ambiental, foi promulgada a Lei Estadual nº 13.577, de 08 de julho de 2009, que também dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.

Além desses marcos regulatórios, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, em 7 de fevereiro de 2017, que dispõe sobre o "Procedimento para a Proteção e Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas", revisa o "Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas" e estabelece "Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental", com base na Lei Estadual nº 13.577/2009 e no Decreto Estadual nº 59.263/2013.

De acordo com essas regulamentações, o gerenciamento de áreas contaminadas visa reduzir, para níveis aceitáveis, os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente em decorrência de exposição às substâncias provenientes das áreas contaminadas, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos decorrentes da contaminação, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção adequadas (CETESB, 2007, 2017).

Além disso, a proteção e a gestão integrada dos recursos hídricos, a melhoria da qualidade da água e a redução do número de doenças associadas à contaminação e poluição do solo e água subterrânea estão diretamente relacionadas aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 das Nações Unidas (ONU, 2015).

As etapas sequenciais do gerenciamento de áreas contaminadas são:

- Avaliação ambiental preliminar
- Investigação confirmatória

- Investigação detalhada
- Avaliação de risco à saúde humana

Já o processo de reabilitação de áreas contaminadas compreende a seleção e execução (quando necessárias) das medidas de intervenção, visando reabilitar a área para o uso declarado, por meio das seguintes etapas (CETESB, 2017):

- Elaboração do plano de intervenção;
- Execução do plano de intervenção;
- Monitoramento para encerramento

A realização de etapas sequenciais tem como objetivo otimizar recursos técnicos e econômicos, utilizando-se as informações obtidas em cada etapa como base para a execução da etapa posterior. A aplicação de técnicas de remediação deverá ocorrer quando existir risco à saúde acima do valor aceitável, necessidade de proteção de receptores ecológicos ou mesmo quando ocorrerem situações de perigo (CETESB, 2007).

De acordo com o Decreto Estadual nº 59.263/2013, são definidas como medidas de remediação o conjunto de técnicas aplicadas em áreas contaminadas, divididas em técnicas de tratamento, quando destinadas à remoção ou redução da massa de contaminantes, e técnicas de contenção ou isolamento, quando destinadas a prevenir a migração dos contaminantes.

A escolha da técnica mais apropriada para remediação de determinada área contaminada deve considerar aspectos específicos como geologia local, características da contaminação, eficiência esperada e tempo previsto de remediação (ITRC, 2011). Como exemplo, a Tabela 1 apresenta vantagens e limitações das principais técnicas de remediação *in situ* para contaminação em fase dissolvida de solventes organoclorados (STROO e WARD, 2010).

Tabela 1 - Vantagens e limitações de diferentes técnicas de remediação para solventes organoclorados

TECNOLOGIA	VANTAGENS	LIMITAÇÕES
Descloração Redutiva Reforçada	Custo moderado Destruição completa é possível Operação flexível - adaptações são possíveis Compatível com outras tecnologias	Possível acúmulo de compostos tóxicos intermediários Possível emissão de voláteis prejudiciais Sensível à geoquímica e hidrogeologia Possível degradação da qualidade da água Tratamento relativamente lento
Cometabolismo Aeróbico	Destruição completa é possível Poucos subprodutos de interesse	Cometabólicos frequentemente também podem ser contaminantes Processo difícil de controlar nas condições de campo Sensível à geoquímica e hidrogeologia Intermediários tóxicos para organismos Experiência de campo muito limitada

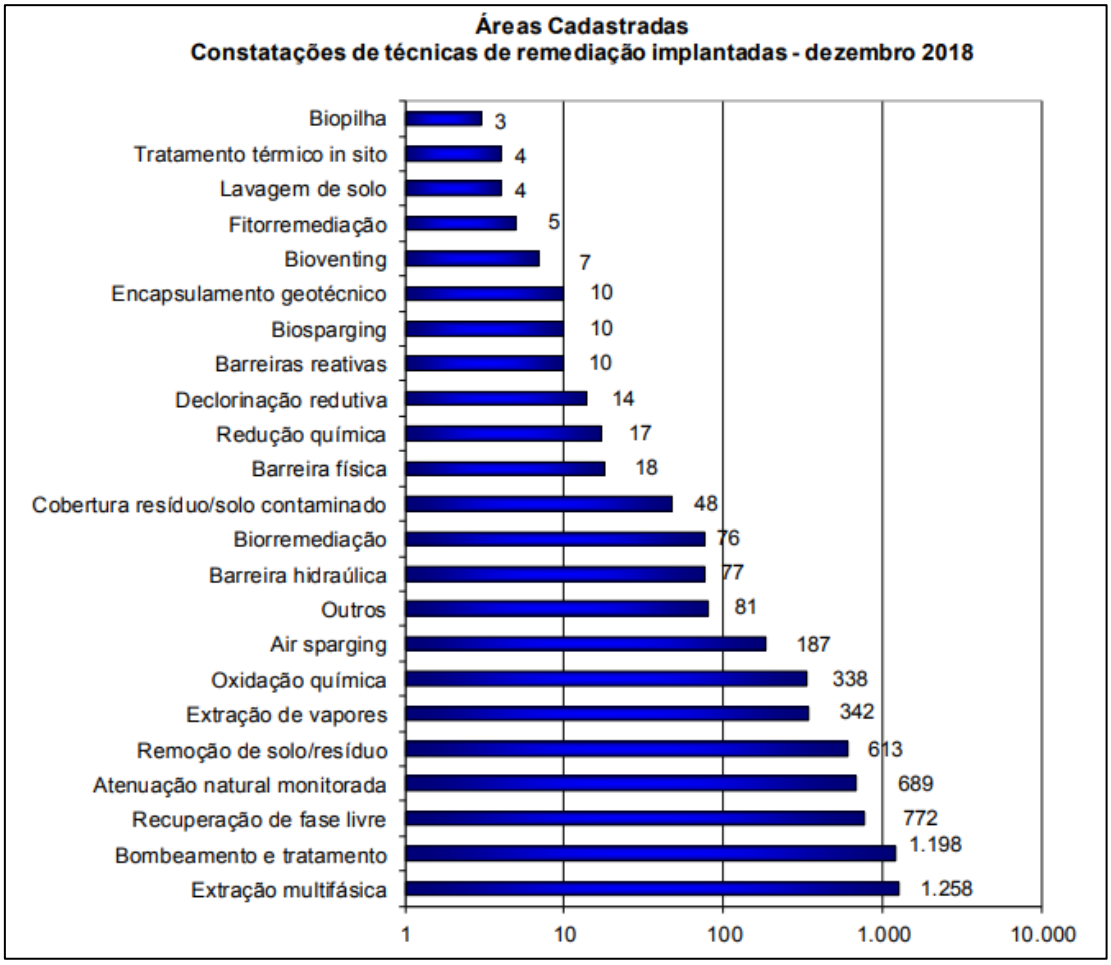
TECNOLOGIA	VANTAGENS	LIMITAÇÕES
Fitorremediação	Baixo custo Aceitação pública alta Baixo impacto em parâmetros de qualidade da água Pode incluir destruição dos contaminantes	Restrições de profundidade e clima Tratamento relativamente lento Suscetível a flutuações sazonais Pode requerer uma área grande para tratamento e captura Possível emissão de voláteis
Atenuação Natural Monitorada	Baixo custo Não intrusivo Compatível com outras tecnologias	Tratamento muito lento Sustentabilidade muito difícil de prever Monitoramento a longo prazo pode ser custoso Necessária extensa avaliação Possível acúmulo de compostos tóxicos Raramente aceitável sem tratamento da fonte
Oxidação Química *in situ*	Custo moderado (para áreas com altas concentrações) Tratamento rápido Destruição completa é possível Compatível com biorremediação	Alto custo para plumas de baixas concentrações Meia-vida dos oxidantes é curta Riscos à saúde e segurança Não efetivo para zonas de baixa permeabilidade *Rebound* comumente observado Oxidantes podem ser consumidos por outros compostos
Redução Química *in situ*	Custo moderado (para barreiras de Fe0) Compatível com outras tecnologias Meia-vida dos agentes redutores indica que a técnica pode ser economicamente viável Pode degradar vários contaminantes	FeO pode sofrer passivação rápida em algumas áreas, deixando de ser reativo aos organoclorados Migração lenta da frente de remediação na direção descendente dificulta remediação de níveis inferiores
Redução Eletroquímica	Custo moderado Baixo consumo energético Operação flexível Potencial de degradação da maioria dos contaminantes	Tecnologia relativamente imatura Limitações de profundidade de aplicação Pode não ser viável em locais com sólidos dissolvidos totais (SDT) elevados
Injeção de Ar *in situ*	Custo baixo a moderado (depende do tratamento de vapores) Relativamente fácil de projetar e instalar	Não efetivo para zonas de baixa permeabilidade Baixa performance em aquíferos heterogêneos ou estratificados Não é viável para aquíferos profundos e espessos Não efetivo na presença de DNAPL (*Dense Non Aqueous Phase Liquid*)

Fonte: Adaptado de STROO e WARD (2010).

Em São Paulo, a CETESB divulga anualmente a Relação de Áreas Contaminadas cadastradas no estado, sendo a mais recente datada de dezembro de 2018 e divulgada em 2019. A Figura 1 apresenta as técnicas de remediação utilizadas no estado de São Paulo, empregadas nas áreas que se encontram em remediação ou em que tal processo já foi finalizado.

A partir da Figura 1, é possível observar que as técnicas de bombeamento e tratamento e extração multifásica são as mais empregadas, sendo utilizadas em 42,5% das áreas em remediação ou já remediadas (CETESB, 2019). Dentre as tecnologias apresentadas, destaca-se a presença das técnicas de remediação de Recuperação de Fase Livre (13,4% das áreas),

Atenuação Natural Monitorada (11,9% das áreas), Remoção de Solo / Resíduo (10,6% das áreas), Extração de Vapores (5,9% das áreas), Oxidação / Redução Química (6,1% das áreas), *Air Sparging* (3,2%), Barreira Hidráulica (1,3% das áreas) e Biorremediação (1,3% das áreas). Esta dissertação irá abordar especificamente a técnica de Oxidação Química.



Fonte: CETESB (2019).

Figura 1 - Técnicas de remediação utilizadas no estado de São Paulo

A oxidação química baseia-se na mistura de um agente químico oxidante no meio contaminado para promover a reação entre o oxidante e o contaminante orgânico, mineralizando-o e convertendo-o em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, bem como compostos intermediários formados durante a reação (IPT, 2014). O uso de oxidantes para destruição química de contaminantes em água tem longo histórico no tratamento de águas e efluentes, mas somente a partir de 1990 pesquisadores começaram a explorar sua aplicação para remediação de solos e águas subterrâneas (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). Dentre os oxidantes utilizados, destacam-se o peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio,

persulfato de sódio, ozônio, cloro, dióxido de cloro e reagente Fenton (composto por peróxido de hidrogênio e ferro) (CETESB, 2013; USEPA, 2004; IPT, 2014).

Além das limitações apresentadas na Tabela 1, outra restrição da técnica de oxidação química *in situ* (ISCO – *In Situ Chemical Oxidation*) é que o uso de oxidantes costuma levar à formação de subprodutos que podem ser mais tóxicos que os contaminantes de interesse originais. Sob esta ótica, o uso de ozônio é vantajoso, pois seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, subproduto não poluente e comumente encontrado no meio subsuperficial (MAHMOUD e FREIRE, 2006).

Desde a década de 1940, solventes clorados foram utilizados com diversos propósitos, desde a limpeza de máquinas, roupas e componentes eletrônicos ao uso na indústria química. Todavia, com o uso extensivo e a disposição inadequada, os solventes clorados causaram uma variedade de problemas ambientais, entre eles, a contaminação de solo e águas subterrâneas (STROO e WARD, 2010).

A remediação de áreas contaminadas por solventes clorados tem se mostrado especialmente difícil e custosa. Muitas soluções técnicas têm sido desenvolvidas e aplicadas, conforme mostrado na Tabela 1, porém frequentemente com sucesso limitado. Além disso, os prazos para remediação das áreas tendem a ser longos, usualmente mensurados em décadas (STROO e WARD, 2010).

A área de estudo, localizada no bairro da Vila Carioca no município de São Paulo, apresenta contaminação por organoclorados em fase dissolvida, principalmente por cloreto de vinila, tendo sido investigada por cerca de 10 anos. Nesta pesquisa, serão utilizados dados de análises da contaminação da água subterrânea desta área, atualmente no estágio de remediação, para avaliação da técnica em operação (*ozone sparging*) para o contaminante alvo, o cloreto de vinila.

A Vila Carioca pertence à relação de áreas contaminadas críticas da Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB, 2013). Áreas contaminadas críticas são aquelas que, em função dos danos causados ou dos riscos que oferecem, geram inquietação na população ou conflitos entre os atores envolvidos, havendo necessidade de um procedimento de gerenciamento diferenciado que contemple a definição de estratégias de intervenção, de comunicação de risco e de gestão da informação (CETESB, 2013).

A análise de dados de um caso real de aplicação da oxidação química por *ozone sparging* é uma oportunidade de avaliar a eficiência da técnica do ponto de vista da reatividade do ozônio com o cloreto de vinila em subsuperfície, com todas as especificidades hidrogeológicas locais. Além disso, possibilita avaliar a importância da investigação e

monitoramento, das condicionantes regulatórias e dos processos da dinâmica urbana no sucesso da remediação.

Cabe mencionar que a autora participou de todas as etapas de investigação, monitoramento e análise de dados deste estudo de caso enquanto engenheira de empresa de consultaria em remediação de áreas contaminadas e, posteriormente, no escopo do desenvolvimento da dissertação de mestrado.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem o objetivo principal de avaliar um estudo de caso de aplicação da técnica de remediação de injeção de ozônio em meio saturado (*ozone sparging*) para degradação do contaminante alvo, o cloreto de vinila em fase dissolvida, em uma área de estudo desativada, anteriormente ocupada por atividade industrial, considerando-se os dados da geologia local, do aquífero e das campanhas de monitoramento realizadas.

Os objetivos específicos compreenderam a análise crítica do estudo de caso, a ampliação do conhecimento do gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em regiões urbanas complexas e análise de dados temporal e integrada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi elaborado a partir da avaliação dos resultados obtidos no estudo de caso ao longo de quase 10 anos de estudos de gerenciamento de passivos ambientais, dos quais a autora participou ativamente da etapa de remediação (últimos cinco anos) na empresa de consultoria ambiental responsável pela elaboração dos estudos e remediação da área.

Para alcance dos objetivos definidos no item anterior, foram realizadas as seguintes etapas:

- Revisão bibliográfica sobre solventes organoclorados e técnicas de remediação de solventes organoclorados, particularmente da oxidação química *in situ* por ozonização;
- Caracterização da área de estudo por meio do levantamento do histórico da contaminação, investigação, monitoramento e remediação da área de estudo;
- Avaliação de dados secundários de trabalhos realizados: Retroanálise de dados de parâmetros físico-químicos da água subterrânea;
- Avaliação de dados secundários de trabalhos realizados: Retroanálise de dados de concentrações de cloreto de vinila na área de estudo;
- Avaliação crítica do estudo de caso.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para atingir os objetivos propostos, serão estudados os contaminantes que fazem parte do grupo dos solventes clorados, especificamente o cloreto de vinila (CV), além da técnica de remediação por oxidação química *in situ* e a utilização de ozônio como oxidante para remediação de áreas contaminadas.

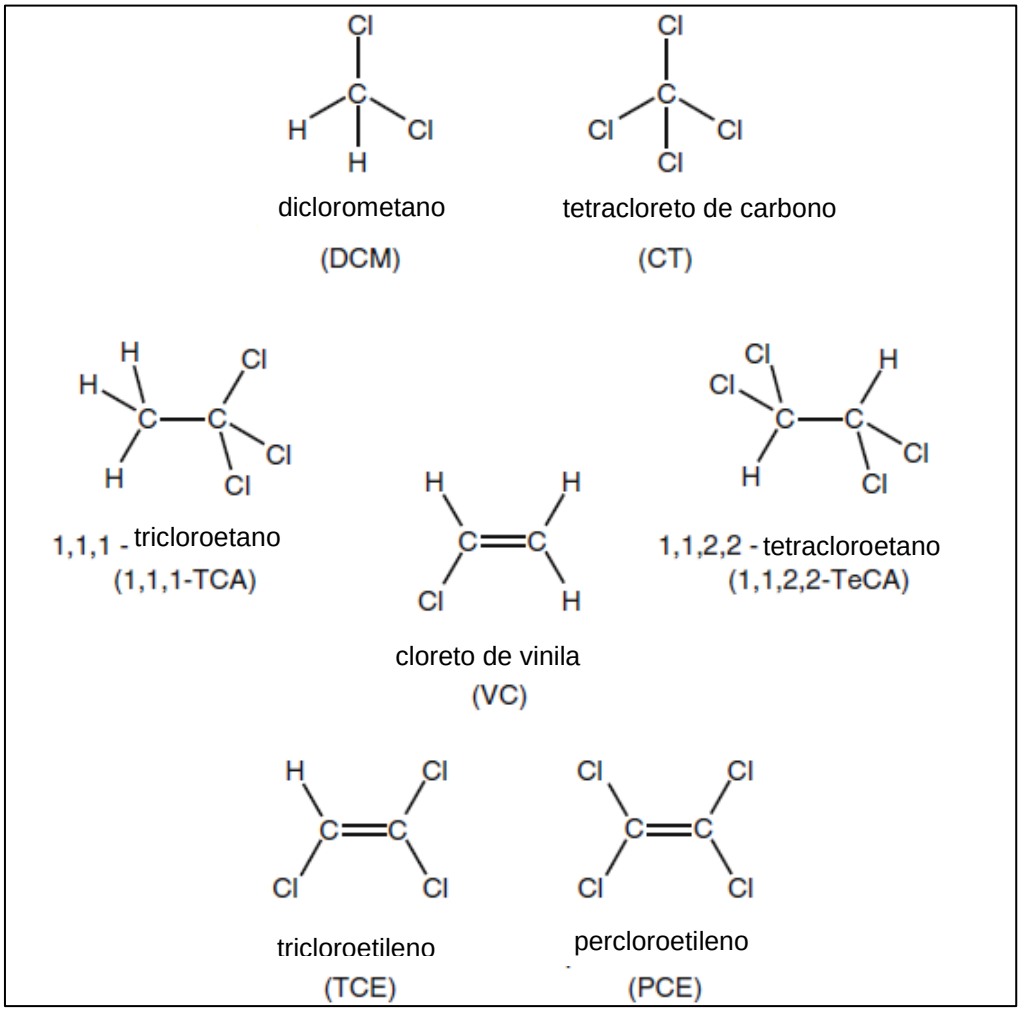
4.1. Solventes organoclorados

Os solventes clorados, que incluem tetracloreto de carbono, tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE) e 1,1,1-tricloroetano, estão entre os solventes mais utilizados como desengraxantes e para limpeza de equipamentos nos Estados Unidos (DOHERTY, 2000). Também têm sido utilizados em uma variedade de outras aplicações: em adesivos, na indústria farmacêutica, produção têxtil, revestimentos e outros processos na indústria química, por conta de sua natureza relativamente estável, propriedades químicas desejáveis e baixo custo de produção. Os solventes clorados têm sido empregados com maior frequência a partir de 1950, o que coincide com o aumento populacional e das atividades industriais em diversos países (KUEPER et al., 2014).

Os solventes clorados são compostos orgânicos geralmente constituídos de uma cadeia simples de hidrocarboneto (de um a três átomos de carbono) na qual há uma ligação covalente de ao menos um átomo de cloro (STROO e WARD, 2010), conforme apresentado na Figura 2. Na sequência, também são apresentadas as três categorias em que os solventes clorados são divididos, de acordo com suas características estruturais.

- Metanos clorados: Representam a classe de solventes estruturalmente mais simples e consistem de um carbono central no qual quatro átomos de cloro são conectados através de ligações covalentes. Do ponto de vista da contaminação de água subterrânea, o metano clorado mais conhecido é o tetracloreto de carbono;
- Etanos clorados: São constituídos de dois carbonos centrais conectados por uma ligação covalente. Contaminantes comuns desta classe incluem 1,1,1-tricloroetano (1,1,1-TCA) e 1,2-dicloroetano (1,2-DCA);
- Etenos (ou etilenos) clorados: Também possuem dois carbonos centrais, mas ao contrário dos etanos clorados, esses átomos de carbono são ligados através de uma ligação dupla. Outra importante diferença entre os etanos e etenos clorados é a

quantidade máxima de átomos ligados a cada carbono central. Os carbonos centrais conectados através da ligação dupla podem acomodar no máximo dois átomos, enquanto os etanos de ligação simples podem acomodar três átomos. Exemplos de etenos clorados importantes como contaminantes de água subterrânea são o percloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE) e cloreto de vinila (CV) (STROO e WARD, 2010).



Fonte: STROO e WARD (2010)

Figura 2 - Estruturas químicas dos principais solventes clorados

Os contaminantes mais densos do que a água são denominados DNAPL (*Dense Non Aqueous Phase Liquid*). Os DNAPLs mais comuns são o PCE e o TCE (ITRC, 2000). Os contaminantes DNAPL podem ser muito difíceis de serem localizados e recuperados quando lançados no meio subsuperficial.

As propriedades físicas e químicas dos solventes clorados (Tabela 2) afetam seu movimento no meio ambiente. Os solventes clorados em geral apresentam densidade superior

à da água e, portanto, podem penetrar nas porções mais profundas do aquífero. Os contaminantes DNAPL tendem à movimentação vertical descendente no aquífero, possivelmente seguindo caminhos de menor resistência, de acordo com a hidrogeologia de cada local. Areias e cascalhos possuem partículas de diâmetro relativamente grande e, portanto, permitem passagem tanto da água quanto dos contaminantes. Já solos compostos por argilas possuem partículas muito finas que podem dificultar a passagem de água e solventes clorados (STROO e WARD, 2010).

Outra propriedade importante é a constante da Lei de Henry (K_H), que mede a tendência de partição de um composto entre a água e o ar. Geralmente, quando K_H de um composto é superior a 0,2 atm/M, ele pode ser removido da água para o ar através de arraste com o ar. Esse é o caso da maioria dos compostos organoclorados, o que pode justificar o uso da técnica de injeção de ozônio.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos solventes clorados a 25ºC

Composto	**Densidade (g/cm^3)**	**K_H (atm/M)**	**Solubilidade na água (mg/L)**	**log K_{OW}**
Etenos Clorados				
Tetracloroeteno (PCE)	1,62	27,00	150,00	3,40
Tricloroeteno (TCE)	1,46	12,00	1.100,00	2,42
cis-1,2-Dicloroeteno	1,28	7,40	3.500,00	1,85
trans-1,2-Dicloroeteno	1,26	6,70	6.300,00	2,09
1,1-Dicloroeteno	1,22	23,00	3.400,00	2,13
Cloreto de vinila	0,91	22,00	2.700,00	1,62

K_H = constante da Lei de Henry; K_{OW} = coeficiente de partição octanol-água

Fonte: Adaptado de YAWS (1999)

Também importante é o coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), indicador da hidrofobicidade de um composto, que é a tendência de partição entre a água e a fração sólida do aquífero (solo) ou o carvão ativado durante seu tratamento. Valores de log K_{OW} inferiores a 3 indicam que o composto não é facilmente adsorvido no solo, mas pode ser suficientemente hidrofóbico para ser removido através do carvão ativado. Por outro lado, valores de log K_{OW} inferiores a 2, como é o caso do CV, geralmente não são adsorvidos por carvão ativado (STROO e WARD, 2010). Além disso, baixos coeficientes de partição octanol-água significam que a ligação dos contaminantes organoclorados com os solos é fraca, tanto na zona saturada quanto na não saturada, o que indica que a sorção não irá

retardar o movimento dos contaminantes em seu movimento descendente através do aquífero (PANKOW e CHERRY, 1996).

4.1.1. Tricloroeteno

O tricloroetileno ou tricloroeteno (TCE) começou a ser utilizado na década de 1940 como desengraxante de metais em diversos setores industriais, como elétrico, químico, automotivo, alimentício, têxtil e de limpeza, assim como gás refrigerante, entre outros usos (STROO e WARD, 2010). O TCE é um dos melhores solventes para limpeza e desengraxante devido à sua efetividade, não corrosividade, não inflamabilidade e facilidade em reciclagem (DOHERTY, 2000). O TCE também foi utilizado como substância química intermediária na produção de PVC, na indústria farmacêutica e de inseticidas (WHO, 2005).

Acredita-se que a maior parte de TCE utilizado como desengraxante foi emitida para a atmosfera (USEPA, 1985a), todavia, o TCE também pode ser introduzido na água superficial e subterrânea através de efluentes industriais (IPCS, 1985), ou ainda do manuseio ou disposição imprópria de TCE em aterros ou solos. A biodegradação de outro poluente orgânico volátil (PCE) em água subterrânea também pode levar à formação de TCE (MAJOR; HODGINS; BUTLER, 1991).

Na atmosfera, o TCE é altamente reativo e não persiste por um período extenso. Na água superficial, a volatilização é a principal rota de degradação, seguida da fotodegradação e hidrólise, enquanto na água subterrânea, o TCE é degradado lentamente por microrganismos (ATSDR, 2014).

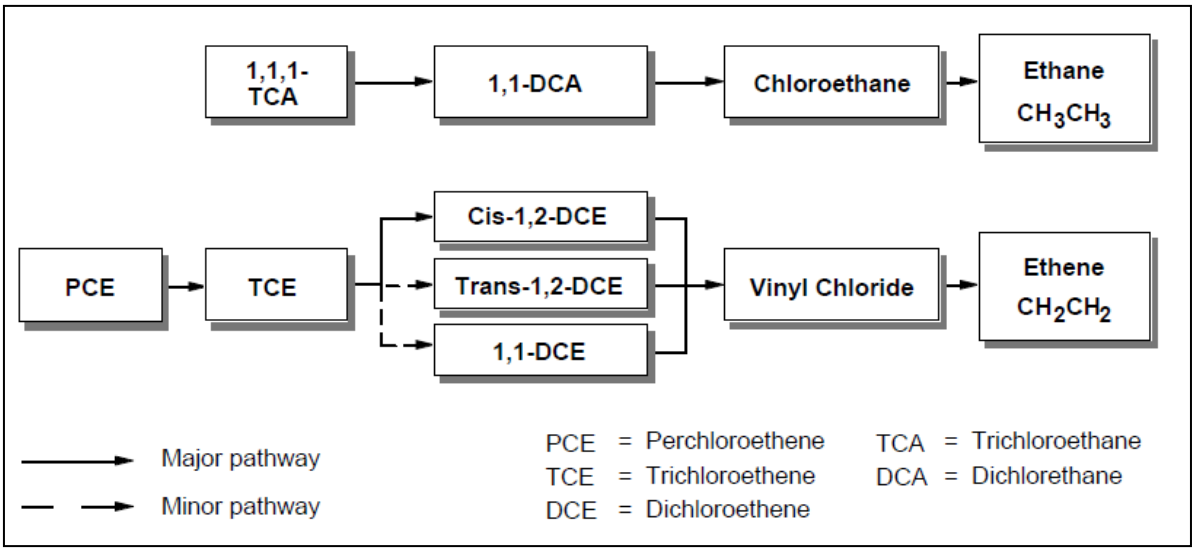
4.1.2. Cloreto de vinila

A presença deste composto não ocorre naturalmente. As fontes antropogênicas de cloreto de vinila (CV) estão majoritariamente associadas à produção de PVC e, também, à formação não proposital deste composto em aterros sanitários, por exemplo, em função da degradação de compostos organoclorados utilizados nos solventes (WHO, 1999).

Como a área de estudo não apresenta histórico de ocupação e uso do solo relacionado à indústria de produção de PVC, serão aqui detalhadas as formações de CV em função da degradação de compostos organoclorados.

A presença de CV no lixiviado ou em água subterrânea tem sido verificada em aterros e no entorno deles, onde não havia nenhuma unidade de fabricação de CV ou PVC na vizinhança. Descobriu-se, portanto, que o CV pode ser formado, em condições anaeróbias, a partir da halogenação redutiva de outros cloroetenos: PCE, TCE e isômeros do dicloroeteno (cis-1,2-DCE; trans-1,2-DCE e 1,1,-DCE). Alguns estudos indicam que em condições anaeróbias, PCE e TCE podem ser biodegradados em etenos, através da ação de bactérias metanogênicas, acetanogênicas e redutoras de sulfato. Por outro lado, em condições aeróbias há potencial para oxidação direta ou cometabólica do DCE e CV.

A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) disponibiliza um *software* que simula a atenuação natural das plumas de contaminação, denominado *Biochlor Natural Attenuation Support System*, avaliando a degradação da cadeia dos compostos organoclorados ao longo do tempo, conforme Figura 3.



Fonte: USEPA (2000)

Figura 3 - Vias comuns de redução dos organoclorados

Uma área extensivamente estudada e que demonstrou a biodegradação foi o *St. Joseph Superfund Site* em Michigan (EUA), na qual foram verificadas concentrações de TCE de até 100 mg/L, além das transformações desse composto em cis-DCE, CV e etenos. De acordo com Weaver, Wilson e Kampbell (1996), a degradação do TCE em condições anaeróbias ocorre por meio da redução em subprodutos intermediários até etenos. Os autores destacam, contudo, que os subprodutos intermediários são perigosos e que a degradação incompleta não é desejada. Além disso, conforme apresentado na Figura 4, na degradação do TCE são

produzidos três isômeros do dicloroeteno (1,1-DCE; cis-1,2-DCE e trans-1,2-DCE), com destaque para o cis-1,2-DCE, produzido em maior abundância. A partir da degradação do DCE, é gerado CV, carcinogênico, mas que degradado transforma-se em etenos, que já não são mais compostos de interesse ambiental.

Destaca-se que a presença dos isômeros do dicloroeteno é um indicativo importante, já que estes compostos químicos raramente foram utilizados em larga escala industrial, o que corrobora a degradação do TCE na subsuperfície (WEAVER; WILSON; KAMPBELL, 1996). Para o caso específico do *St. Joseph Superfund Site*, constatou-se também que a conversão de TCE em etenos foi mais completa nos locais de maior produção de metano e em que houve maior remoção de nitrato e sulfato por redução (McCARTY, 1996; WEAVER; WILSON; KAMPBELL, 1996).

Dependendo da fonte, o CV pode ser liberado no meio ambiente pelo ar, água ou solo. As matrizes mais críticas são provavelmente o ar e água subterrânea, por serem os meios em que o CV se concentraria quase integralmente. Quando lançado na atmosfera, espera-se que o CV exista quase exclusivamente na fase de vapor. Porém, a meia-vida do CV na atmosfera é limitada por sua reação com radicais OH produzidos fotoquimicamente (WHO, 1999).

A solubilidade do CV em água é relativamente baixa, mas pode ser aumentada em função da presença de certos sais. A volatilização atua como um significante mecanismo de transporte, sendo considerada como a rota mais rápida de remoção do CV das águas superficiais, mas uma rota de degradação improvável para água subterrânea, que não é diretamente exposta ao ar (SMITH e DRAGUN, 1984). A pressão de vapor e a constante da Lei de Henry indicam que o CV é altamente volátil, entretanto, em água subterrânea, pode persistir por meses ou anos (ATSDR, 2006).

Em decorrência de sua solubilidade em água, o CV pode infiltrar no solo e ser transportado para a água subterrânea. Adicionalmente, sua alta solubilidade em muitos solventes orgânicos pode aumentar sua mobilidade. Já os coeficientes de adsorção em solo do CV indicam uma baixa tendência de adsorção e, portanto, uma alta mobilidade quando introduzido no solo (USEPA, 1985b; STEPHENS; BALL; MAR, 1986; ATSDR, 2006).

4.1.3. Comportamento dos organoclorados

A movimentação e distribuição dos solventes organoclorados nas áreas fontes e plumas são governadas por processos distintos que serão brevemente explicados neste item.

Inicialmente, é de extrema importância saber que os solventes organoclorados podem ocorrer na subsuperfície em quatro fases distintas: DNAPL (fase livre), fase gasosa como vapor no solo, fase dissolvida na água subterrânea e fase adsorvida nos sólidos dos aquíferos.

As quatro fases podem existir tanto nas zonas mais transmissivas como nas zonas de baixa permeabilidade. Cada fase tenta se equilibrar com as demais, ou seja, o contaminante tende a atingir o mesmo ponto de equilíbrio físico-químico nas quatro fases. Portanto, a distribuição dos contaminantes entre as quatro fases muda com o tempo.

As fases de vapor, dissolvida e adsorvida dos solventes organoclorados (especialmente nas zonas de baixa permeabilidade) frequentemente definem o alcance das tecnologias de remediação atuais, já que há diferenças importantes na forma como as camadas hidrogeológicas armazenam e liberam os contaminantes e, portanto, como elas respondem às medidas de remediação ao longo do tempo (VANDERKOOY et al., 2014).

Quando lançado na superfície, o DNAPL migra para a subsuperfície devido à gravidade e capilaridade. Abaixo da franja capilar, o DNAPL desloca o ar e ocorre geralmente entre a água e o ar. Com o tempo, a porção volátil da fase livre particiona no ar do solo, produzindo plumas de vapores próximas dos vazamentos dos contaminantes. Dependendo do volume do vazamento, o DNAPL poderá migrar para o nível d'água e abaixo dele. Na água subterrânea, o DNAPL desloca a água e ocorre tipicamente como uma fase não-molhante. Com o tempo, os constituintes solúveis do DNAPL particionam na água subterrânea, formando plumas de fase dissolvida em zonas transmissivas. A formação de plumas de fase dissolvida reduz o contaminante em fase livre, até que todo contaminante seja esgotado. Constituintes do DNAPL dissolvidos na água dos vazios do solo são transportados para longe das fontes por uma combinação de advecção, dispersão e difusão. O transporte advectivo produz plumas de fase dissolvida que podem se estender por grandes distâncias e até quilômetros em alguns casos. Formam-se também plumas de fase livre, que se deslocam independentemente das plumas de fase dissolvida (KUEPER et al., 2014; VANDERKOOY et al., 2014).

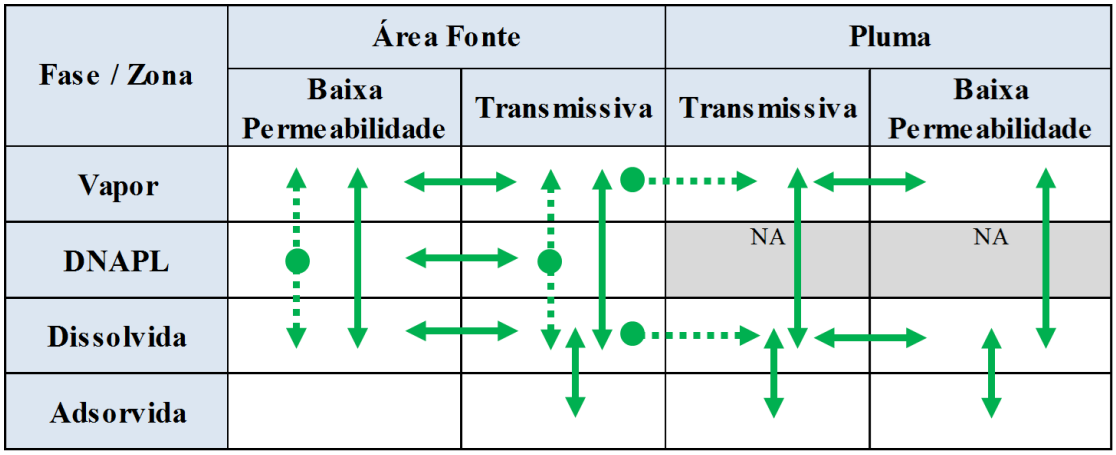
Enquanto as concentrações na fase dissolvida forem maiores nas zonas transmissivas, os solventes serão conduzidos por difusão para as zonas de baixa permeabilidade. Este armazenamento pode ser um mecanismo importante para atenuação de solventes em plumas, ressaltando-se que a atenuação natural é, contudo, insuficiente para eliminar os impactos negativos das contaminações por DNAPL. Entretanto, uma vez que as concentrações em fase dissolvida dos solventes declina nas zonas transmissivas, os solventes passarão a difundir de volta a partir das zonas de baixa permeabilidade, o que pode sustentar plumas por longos

períodos de tempo (LIU e BALL, 2002; CHAPMAN e PARKER, 2005; AFCEE, 2007; SALE et al., 2008).

As plumas de vapor de solventes clorados são originadas a partir da volatilização direta dos DNAPL na zona não saturada ou a partir da volatilização da fase dissolvida dos solventes clorados. As plumas de vapor apresentam dois desafios principais: podem contaminar o aquífero via difusão e/ou percolação dos voláteis pela fase gasosa até atingir a água subterrânea e novamente se solubilizar, e podem impactar negativamente a qualidade do ar em ambientes fechados. No primeiro caso, conforme as plumas de vapor dos solventes clorados se expandem, os contaminantes particionam na água do solo e na superfície dos grãos. Inicialmente, este processo retarda a expansão das plumas de vapor, e posteriormente, os solventes clorados armazenados na água dos poros e adsorvidos nos grãos do solo podem sustentar plumas de vapores por mais longos períodos (VANDERKOOY et al., 2014).

A massa de contaminantes adsorvidos apresenta uma fonte duradoura de contaminação da fase dissolvida. Conforme as concentrações dos contaminantes em fase dissolvida aumentam, há uma tendência de transferência de massa dos contaminantes para a fase adsorvida. Este equilíbrio de partição atenua e retarda a migração dos contaminantes em fase dissolvida (KUEPER et al., 2014; VANDERKOOY et al., 2014).

Estas transferências de fases e de massas de contaminantes provenientes de solventes organoclorados foram resumidas no 'Modelo dos 14 compartimentos' (*14-Compartment Model*) (VANDERKOOY et al., 2014), conforme Figura 4.



NA - Conforme definição NRC (2006), DNAPLs estão presentes somente nas áreas fonte e, consequentemente, estão ausentes nas plumas.

Fonte: VANDERKOOY et al. (2014)

Figura 4 - Modelo dos 14 compartimentos que potencialmente contêm solventes organoclorados

Há uma evolução das contaminações por solventes organoclorados (em todas as fases DNAPL, dissolvida, adsorvida e vapor) ao longo do tempo. A Tabela 3 ilustra a distribuição dos contaminantes em cada uma das fases para um subsolo específico, heterogêneo, composto por zonas transmissivas e zonas de baixa permeabilidade. No estágio inicial, o problema principal está na própria fase livre (DNAPL) na zona mais transmissiva da área fonte. Há uma distribuição moderada de massa do contaminante nas fases vapor, dissolvida e adsorvida na zona transmissiva da área fonte e baixa em todas as fases nas zonas de baixa permeabilidade da área fonte. As plumas ainda são insignificantes fora da área fonte neste estágio inicial.

Durante um estágio intermediário, o problema continua na zona mais transmissiva da área fonte, estendendo-se pelas 4 fases (DNAPL, vapor, dissolvida e adsorvida). Neste estágio, as zonas de baixa permeabilidade da área fonte e as plumas de vapor, fase dissolvida e adsorvida apresentam contaminações moderadas. Em um estágio mais avançado, a presença de DNAPL é quase nula, assim como a presença de vapor, destacando-se as plumas de fase dissolvida e adsorvida e nas zonas de baixa permeabilidade da área fonte (KUEPER et al., 2014; VANDERKOOY et al., 2014).

Tabela 3 - Distribuição dos solventes clorados de acordo com estágio de contaminação

Inicial	**Área Fonte**		**Plumas**	
Zona / Fase	**Baixa Permeabilidade**	**Transmissiva**	**Baixa Permeabilidade**	**Transmissiva**
Vapor	BAIXA	MODERADA	BAIXA	BAIXA
DNAPL	BAIXA	ALTA		
Dissolvida	BAIXA	MODERADA	BAIXA	BAIXA
Adsorvida	BAIXA	MODERADA	BAIXA	BAIXA
Intermediário	**Área Fonte**		**Plumas**	
Zona / Fase	**Baixa Permeabilidade**	**Transmissiva**	**Baixa Permeabilidade**	**Transmissiva**
Vapor	MODERADA	ALTA	MODERADA	MODERADA
DNAPL	MODERADA	ALTA		
Dissolvida	MODERADA	ALTA	MODERADA	MODERADA
Adsorvida	MODERADA	ALTA	MODERADA	MODERADA
Avançado	**Área Fonte**		**Plumas**	
Zona / Fase	**Baixa Permeabilidade**	**Transmissiva**	**Baixa Permeabilidade**	**Transmissiva**
Vapor	BAIXA	MODERADA	MODERADA	BAIXA
DNAPL	BAIXA	BAIXA		
Dissolvida	ALTA	MODERADA	MODERADA	ALTA
Adsorvida	ALTA	MODERADA	MODERADA	ALTA

Fonte: Kueper *et al* (2014); Vanderkooy *et al* (2014).

O conhecimento desse comportamento das contaminações por organoclorados na subsuperfície é importante para orientar as ações de remediação e avaliar os dados de monitoramento. Por exemplo, pode-se estar atuando na pluma de fase dissolvida com altas concentrações em uma contaminação avançada, porém zonas de baixa permeabilidade da área fonte podem ainda vir a aportar uma nova massa de contaminantes, realimentando a pluma de fase dissolvida após sua remediação e dificultando a reabilitação da área (KUEPER et al., 2014; VANDERKOOY et al., 2014).

Cabe destacar, contudo, que o modelo dos 14 compartimentos foi elaborado para uma realidade e geologia norte americana, o que pode acarretar algumas imprecisões na sua utilização na realidade e geologia brasileira.

4.2. Remediação por oxidação química in situ

No início da década de 1970, houve grande melhoria nos métodos de cromatografia para detecção e quantificação de compostos químicos em baixas concentrações em água, permitindo sua rápida identificação em diferentes áreas de estudo.

A remediação dos DNAPL e seus compostos dissolvidos tem se mostrado um capítulo caro e incompleto na história do meio ambiente mundial. Nos anos de 1980, admitiu-se que a simples extração da água subterrânea restabeleceria os aquíferos até suas condições iniciais. Todavia, no início dos anos 1990, ficou claro que tais níveis não seriam atingidos e que a técnica de remediação por bombeamento e tratamento (*pump-and-treat*) era apenas uma forma de conter a contaminação em fase dissolvida sem a completa recuperação do local contaminado (HENRY e WARNER, 2002).

O fracasso em remediar áreas contaminadas por compostos organoclorados resultou em uma busca por novas técnicas de remediação. A Tabela 4 procura dividir algumas das diferentes técnicas de remediação de compostos organoclorados em quatro classes distintas: contenção, destruição da fase dissolvida, remoção da fase livre na zona saturada e remoção da fase livre na zona vadosa.

Tabela 4 - Classificação e exemplos de tecnologias para remediação de DNAPL

Classificação	Exemplos de tecnologias
Contenção	Bombeamento e tratamento; Barreiras hidráulicas
Destruição da fase dissolvida	Oxidação e redução química *in situ*;

	Redução eletroquímica; Cometabolismo aeróbio; Biorremediação / Fitorremediação; Injeção de ar *in situ*; Barreiras reativas permeáveis.
Remoção de DNAPL na zona saturada	Injeção de água, vapor, surfactantes ou álcool
Remoção de DNAPL na zona vadosa	Extração de vapores (SVE)

Fonte: Modificado de HENRY e WARNER (2002) e STROO e WARD (2010).

A remediação por oxidação química baseia-se na mistura de um agente químico oxidante no meio contaminado, para que se promova a reação entre oxidante e contaminante (IPT, 2014). O processo de oxidação química envolve reações de oxirredução, em que ocorre troca de elétrons entre diferentes compostos químicos. Esta troca afeta o estado de oxidação dos compostos envolvidos, e como resultado, as ligações de carbono são quebradas e os compostos orgânicos podem ser completamente destruídos ou convertidos em compostos de cadeias menores e usualmente de menor toxicidade. Alguns avanços recentes no desenvolvimento dessas tecnologias incluem sistemas que efetivamente distribuem e injetam reagentes no solo e na água subterrânea, e por isso são chamadas de oxidação química *in situ* (ITRC, 2000).

O uso de oxidantes tem um longo histórico na degradação de contaminantes orgânicos em água na área de tratamento de águas de abastecimento e efluentes industriais, sendo que as primeiras utilizações de oxidantes para remediação de águas subterrâneas consistiam no seu bombeamento e tratamento *ex situ*. A partir de 1990, pesquisadores começaram a explorar o uso de oxidantes como o peróxido de hidrogênio e o reagente de Fenton na remediação de solos e águas subterrâneas, além de permanganato de potássio e ozônio (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIM, 2011).

O sucesso da remediação por oxidação química depende significativamente da habilidade de inserir o oxidante na área contaminada. Por isso, a baixa permeabilidade e heterogeneidade do solo podem ser fatores restritivos para tais sistemas. Os métodos de inserção dos oxidantes incluem injeção direta, recirculação e mistura no solo (ITRC, 2000). Este trabalho abordará somente o ozônio como agente oxidante injetado diretamente no solo.

A mais recente Decisão de Diretoria da CETESB nº 038/2017/C, lançada em fevereiro de 2017, prevê que ao longo do processo de operação dos sistemas de remediação, sejam elaborados relatórios periódicos com dados do desempenho da remediação, monitoramento

da eficiência e eficácia com ênfase na remoção de massa, representação gráfica das plumas de contaminação, eventuais alterações de *layout* ou no próprio sistema, entre outros itens. Caso os resultados do monitoramento se mostrem insatisfatórios, os responsáveis deverão comunicar à CETESB, apresentando eventuais complementações ou alterações de projeto.

Programas de monitoramento para avaliação da performance dos projetos tipo ISCO são elaborados com diferentes objetivos decorrentes dos cenários complexos, incertos e difíceis de se prever (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIM, 2011). O programa de monitoramento deve considerar as propriedades dos contaminantes, suas concentrações e distribuição entre fases (vapor, dissolvida, livre e adsorvida), distribuição espacial dos contaminantes e condições geológicas e da água subterrânea locais, conforme apresentado na Tabela 5.

Ainda, a aplicação de ISCO pode causar alterações no meio subsuperficial dependendo do tipo de tecnologia adotado, do tipo de oxidante e das características do meio anteriores à remediação. A Tabela 5 mostra também alguns potenciais impactos da introdução de oxidantes na subsuperfície que deveriam ser monitorados ao longo da remediação.

Tabela 5 – Fatores relevantes e impactos potenciais de oxidantes na subsuperfície a serem considerados no monitoramento da performance de sistemas ISCO

Fatores	**Considerações relevantes para um programa de monitoramento de desempenho de sistemas ISCO**
Propriedades dos contaminantes	• São importantes na seleção do meio a ser amostrado (fase livre, solo, água subterrânea, vapor) e localização das amostras; • Densidade: Afeta o movimento na subsuperfície e a possibilidade da fase livre (LNAPL ou DNAPL) estar presente; • Solubilidade: Afeta a capacidade de dissolução dos contaminantes em fase dissolvida. • Pressão de vapor: Afeta a volatilidade dos contaminantes, VOC são mais sujeitos a erros de medição; • Constante da Lei de Henry (K_H): Afeta a capacidade da fase de vapor dos contaminantes de interesse; • Coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{OC}): Afeta a capacidade dos sólidos do aquífero em sorver os contaminantes.
Concentrações e distribuição de fase dos contaminantes	• Em conjunto com as propriedades dos contaminantes e das condições subsuperficiais, as concentrações dos contaminantes determinam a distribuição de fase no meio subsuperficial e, portanto, o meio a ser amostrado (fase livre, solo, água subterrânea ou vapor).

Distribuição espacial dos contaminantes	• A distribuição dos contaminantes é função do tipo, tamanho e tempo de lançamento, características litológicas, heterogeneidade do meio, hidrologia do aquífero, e outros fatores; • A distribuição dos contaminantes na subsuperfície é crítica para determinar desde a zona de tratamento alvo até a tecnologia ISCO a ser implantada, o que por sua vez irá afetar a localização, métodos e duração das amostragens.
Condições geológicas e geotécnicas	• Características de possíveis caminhos preferenciais, condutividades hidráulicas variáveis espacialmente em função da heterogeneidade do solo e propriedades de transporte no meio. O entendimento das condições geológicas e geotécnicas é essencial para seleção das tecnologias e localização de amostragens;
Condições da água subterrânea	• Incluem a determinação de camadas de alta e baixa condutividades, direção de fluxo e velocidades, que são importantes na seleção e localização de pontos de monitoramento e intervalos de profundidade a serem monitorados, bem como definindo um baseline para interpretação dos dados geoquímicos da área após a implantação de sistemas ISCO.
Características de projeto e da área de estudo	• Dificuldades no desenvolvimento de um programa de monitoramento podem ser evitadas elaborando um programa específico para a área de estudo, considerando: dificuldades de acesso, passagem de veículos, interferências subterrâneas, limitações contratuais, constrangimento, entre outras.
Supervisão do órgão ambiental	• Algumas regulamentações e exigências podem estipular que uma abordagem ou metodologia específica devem ser utilizadas no programa de monitoramento de performance do sistema ISCO, por exemplo, frequência e duração de amostragens, assim como as matrizes analisadas. Isso usualmente ocorre através de um plano de amostragem e análises.
Impactos	**Considerações relevantes para um programa de monitoramento de desempenho de sistemas ISCO**
Alterações na geoquímica	• Alterações em pH, ORP, OD, potencial iônico e composição (Fe^{+2}, Na^{+1}, K^{+1}, SO_4^{-2}), particulados (MnO_2), alcalinidade; • Magnitude e natureza da matéria orgânica natural podem mudar em decorrência das reações com os oxidantes injetados; • Temperatura pode aumentar em decorrência de reações exotérmicas e se não puder ser atenuada na zona de tratamento alvo.

Alterações na microbiologia	• ISCO pode causar uma redução na população microbiana e em sua diversidade, mas estes parâmetros geralmente retornam aos níveis anteriores à remediação e podem aumentar.
Ocorrência de metais e alterações de mobilidade	• Metais traço, presentes em alguns oxidantes químicos devido ao próprio processo de fabricação, podem ser injetados na subsuperfície; • Os fabricantes têm aumentado a pureza dos produtos remediadores; • Devido às alterações induzidas da geoquímica da subsuperfície (ORP, pH), a mobilidade dos metais sensíveis a estes parâmetros (sejam presentes naturalmente ou injetados com o oxidante) pode se tornar mais ou menos móveis; • Os metais pesados de interesse incluem: antimônio, arsênio, bário, cádmio, cromo hexavalente, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, níquel e selênio; • Considerações específicas de cada área devem ser realizadas para avaliar se os metais traço são uma preocupação; • Caso um aumento das concentrações de metais em fase dissolvida ocorra, deve ser temporário e as concentrações devem voltar às condições pré-remediação depois que o aquífero se reequilibrar.
Reequilíbrio	• As alterações induzidas pela remediação por ISCO geralmente são temporárias e depois que a injeção de oxidantes termina, o meio subsuperficial pode se reequilibrar em condições similares àquelas apresentadas antes da remediação, com exceção de projetos de remediação de ISCO por permanganato, nos quais podem ser persistentes os acúmulos de sólidos de MnO_2; • O tempo que levará para o reequilíbrio depende do desenho do sistema de remediação por ISCO (tamanho da área alvo, oxidante utilizado, concentrações injetadas) e das condições do meio subsuperficiais (capacidade de assimilar o oxidante, velocidade do fluxo de água subterrâneo, entre outros).

ISCO: Oxidação Química *in-situ*; ORP: Potencial de Oxirredução; OD: Oxigênio Dissolvido

Fonte: Siegrist; Crimi e Simpkim (2011)

A partir dos dados apresentados, nota-se a importância dos parâmetros físico-químicos na água subterrânea na avaliação da remediação por ISCO, sendo esperadas algumas oscilações nos valores de pH, OD e ORP, de acordo com o oxidante injetado.

Assim, para realizar o monitoramento da eficiência e eficácia de um sistema de remediação, conforme previsto da Decisão de Diretoria da CETESB nº 038/2017/C, deverão ser consideradas as particularidades do local, cada tipo de contaminante e fase em que se encontra, objetivo da remediação, tipo de sistema e oxidante a ser injetado no meio, entre outros. Além disso, devem ser levantados alguns dados anteriores à implantação do sistema

de remediação, comparando-os com os dados levantados ao longo da remediação, cuja frequência e metodologia de amostragem devem ser definidas antes do início da remediação.

4.3. Ozônio

O ozônio é formado pela ligação de três átomos de oxigênio e se apresenta como gás nas condições normais de temperatura e pressão. É um alótropo do O_2 (oxigênio) produzido na natureza ou artificialmente por descargas elétricas de alta voltagem em oxigênio puro ou no ar. Algumas características do ozônio estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Características do ozônio

Características	Ozônio
CAS *registry number*	10028-15-6 (2)
Fórmula molecular	O_3 (1a)
Peso molecular (g/mol)	48 (1a)
Ponto de fusão (°C) a 1 atm	-251,0 (4)
Ponto de ebulição (°C) a 1 atm	-111,9 (2)
Temperatura crítica (°C)	-12,0 (2),(4)
Potencial de redução padrão (V) sob condições ácidas	2,076 (1a) (2)
Potencial de redução padrão (V) sob condições básicas	1,24 (2)
Formação de energia livre de Gibbs (ΔG^0_f) (KJ/mol)	163,14 (2)
Densidade (g/cm^3)	0,002106 (1a)
Constante da Lei de Henry (H) (10^2 atm m^3/ mol a 25°C)	1,18 (1b)
Solubilidade em água e concentração de 5% de massa O_3 em O_2 puro (mg/L a 25ºC)	13,7 (1b)
Meia vida na atmosfera (minutos)	2 (gás); 20 (líquido) (3)

(1a) Lide, 2006 *in* Clayton, Petri e Huling, 2011; (1b) Langlais et al., 1991 *in* Clayton, Petri e Huling, 2011; (2) Boncz, 2002; (3) RCC, 2000; (4) Beltrán, 2004.

Fonte: SILVA (2015)

É um potente oxidante, com potencial de oxidação 1,2 vezes superior ao peróxido de hidrogênio, o que capacita sua utilização na degradação de contaminantes (USEPA, 2004). Enquanto existe, o ozônio oxida e se decompõe em O_2. Na autodecomposição do O_3, são gerados radicais livres hidroxila. O potencial redox do ozônio é 2,07 V e dos radicais livres

hidroxila, 2,7 V, superiores aos do hipoclorito (1,49 V) e do cloro (1,36 V) (LAGE FILHO, 2016).

Apesar disso, o uso do ozônio tem suas limitações, como o fato de ser muito instável para se armazenar ou transportar até a área de estudo, devendo ser gerado diretamente no local e injetado na subsuperfície imediatamente após sua geração. Além disso, o ozônio é um oxidante com meia-vida curta, baixa solubilidade e alta reatividade com diversos compostos além do contaminante alvo (KUEPER et al., 2014).

O setor de tratamento de efluentes frequentemente utiliza a técnica de arraste de ar para remoção de compostos voláteis (VOC) da fase líquida. Quando o ar é borbulhado na água, os VOCs dissolvidos podem se transferir da fase líquida para a gasosa, de acordo com a Lei de Henry. Quando estas bolhas de ar também contêm ozônio em quantidades suficientes, os VOCs podem reagir com o ozônio e serem destruídos no meio subsuperficial, eliminando uma etapa adicional de tratamento e acelerando a cinética física e química do processo. As reações de ozonização podem ocorrer na fase líquida ou gasosa, ou seja, o ozônio gasoso pode se dissolver na fase aquosa e reagir com os VOCs, ou ainda, os VOCs da fase dissolvida podem se transferir para as bolhas de ar e reagir com o ozônio (HENRY e WARNER, 2002). De todo modo, o processo de transferência de massa entre as fases aquosas e gasosas é o que controla e limita estas reações (KUEPER et al., 2014).

O método mais comum da geração de ozônio em grandes quantidades é a partir da vazão de ar ou oxigênio combinada com uma descarga elétrica (HULING e PIVETZ, 2006; LAGE FILHO, 2016). Para sua inserção no meio subsuperficial, utiliza-se um sistema de *Air Sparging.* Neste meio, o ozônio pode oxidar contaminantes orgânicos por duas formas: por meio da oxidação direta com ozônio ou a partir da geração de radicais livres hidroxila, oxidantes não seletivos que podem atacar contaminantes orgânicos e quebrar suas cadeias de carbono (ITRC, 2000).

$$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^{\blacksquare} \qquad (1)$$

A utilização de ozônio para remediação de áreas contaminadas pode ser indicada para uma grande variedade de contaminantes como hidrocarbonetos aromáticos, pesticidas, solventes clorados e outros (ITRC, 2000; SILVA, 2015).

Considerando o ozônio como oxidante selecionado para a remediação por ISCO, e retomando a importância da realização de campanhas de monitoramento da performance dos

sistemas de remediação, tanto do ponto de vista operacional como legal, são apresentadas algumas considerações específicas sobre este oxidante:

- Cada oxidante tem potencial para alterar as condições do meio subsuperficial em diferentes maneiras e o monitoramento pode ser utilizado para se observar tais alterações: Ozônio – aumento da ORP e OD (especialmente se o ar contendo oxigênio é parte do gás injetado);
- A persistência esperada de cada oxidante no meio subsuperficial varia e isso poderá afetar tanto a frequência como a duração do monitoramento: Ozônio – a persistência pode ser de minutos a horas dependendo da matéria orgânica natural e condições redutoras presentes no meio. Quanto maior o pH (se pH>7), menor será a vida útil do O3; em pH $\geq$ 8, a geração de radicais hidroxila é maior, o que caracteriza um processo oxidativo avançado (LAGE FILHO, 2016). Quanto maior a temperatura, menor será a massa de ozônio que pode ser dissolvida em um fluido e menor será sua vida útil (LAGE FILHO, 2016).

A remediação de solo e água subterrânea por ozônio tem se mostrado uma das três técnicas reconhecidas de sistemas de oxidação para o tratamento de contaminantes do grupo dos etenos clorados. Na teoria, a reação do ozônio com os etenos clorados na fase dissolvida resulta na quebra da ligação dupla carbono-carbono. As equações 2 e 3 apresentam, respectivamente, a estequiometria das reações do ozônio com o TCE e CV (HENRY e WARNER, 2002).

<u>Degradação do tricloroeteno (TCE):</u>

$$100\ C_2HCl_3 + 100\ O_3 + 264\ H_2O \leftrightarrow 82\ HC(O)OH + 4\ Cl_2HC_2(O)OH + 292\ HCl + 6\ CO + 104\ CO_2 + 82\ H_2O_2 + 7\ O_2 \quad (2)$$

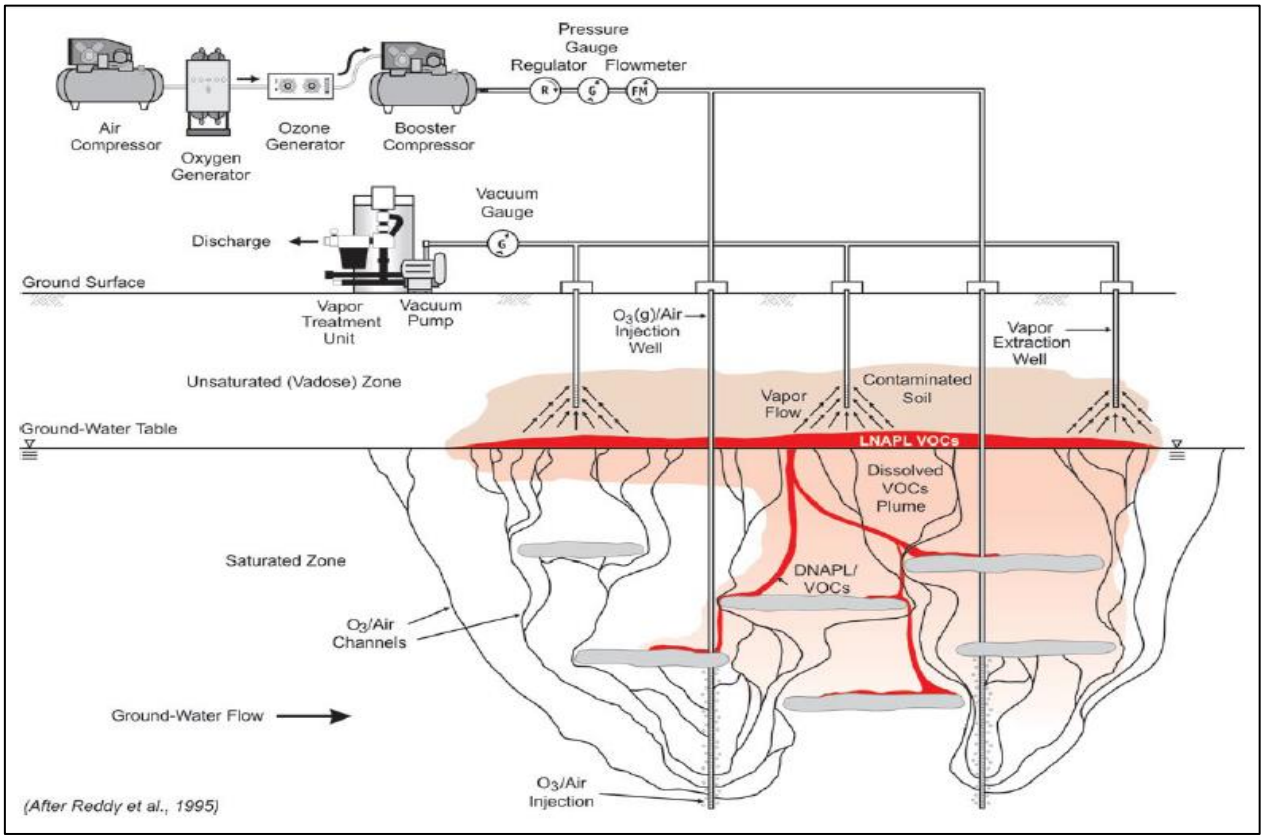
Subprodutos: ácido fórmico, ácido dicloroacético, ácido clorídrico, monóxido de carbono, dióxido de carbono, peróxido de hidrogênio e oxigênio.

<u>Degradação do cloreto de vinila (CV):</u>

$$100\ C_2H_3Cl + 100\ O_3 + 6\ H_2O \leftrightarrow 6\ HC(O)OH + 100\ H_2OHCOOH + 100\ HCl + 94\ CO \quad (3)$$

Subprodutos: ácido fórmico, hidroximetil hidroperóxido, ácido clorídrico e monóxido de carbono.

A Figura 5 apresenta um esquema geral de como a ozonização *in situ* com o sistema de extração de vapores funcionaria no meio subterrâneo. A formação de caminhos preferenciais para a migração da mistura de ar e ozônio no aquífero é um dos maiores problemas para a eficiência desta técnica, por dificultar o contato do oxidante com toda a massa de solo contaminado.



Fonte: Huling e Pivetz (2006)

Figura 5 - Esquema geral do *ozone sparging*

5. ESTUDO DE CASO

Os dados de campo utilizados nesta dissertação são provenientes das etapas de investigação e remediação da área contaminada realizadas ao longo dos últimos dez anos. Por solicitação do responsável legal da área, não serão fornecidos maiores detalhes a respeito da localização da área de estudo ou razão social do responsável. Este capítulo apresenta, de forma resumida, uma descrição da área, dos estudos realizados, geologia local, e outros aspectos considerados relevantes para a temática de remediação de áreas contaminadas por organoclorados.

5.1. Histórico do gerenciamento de passivos ambientais

O uso pretérito da área era estritamente industrial, destacando-se a presença da Veículos e Máquinas Agrícolas S.A. (VEMAG), antiga fábrica brasileira que produzia veículos com auge entre os anos 50 e 60. Cabe ressaltar a dificuldade em encontrar registros ou plantas baixas que possam indicar a localização de possíveis fontes de contaminação, uma vez que a implantação da indústria ocorreu em período anterior à criação do órgão ambiental paulista (CETESB). Os estudos executados para a área de estudo e utilizados nesta dissertação são relacionados a seguir:

- RT-2.00.00.00/1Y5-017 (WALM, 2014a);
- RT-2.00.00.00/1Y5-011 (WALM, 2014b);
- RT-2.00.00.00/1Y5-013 (WALM, 2014c);
- RT-2.00.00.00/1Y5-031, (WALM, 2015);
- RT-2.00.00.00/1Y5-032, (WALM, 2016a);
- RT-2.00.00.00/1Y5-035, (WALM, 2016b).
- RT-2.00.00.00/1Y5-036, (WALM, 2016c).
- RT-2.00.00.00/1Y5-037, (WALM, 2017).

A área de estudo, localizada na Região Metropolitana de São Paulo, apresenta contaminação por organoclorados em fase dissolvida, principalmente por CV e TCE, não sendo verificada presença de PCE em água subterrânea. Tem sido investigada há cerca de 10 anos e atualmente conta com uma malha de 86 poços de monitoramento de diferentes profundidades: entre 4 e 6 metros (denominados nível A, raso) , 9 metros (nível B), 12 metros (nível C), entre 20 a 25 metros (nível D) e 30 metros (nível E).

Foi realizada Avaliação Ambiental Preliminar para a área de estudo, na qual foram identificados como seus usos pretéritos: depósito de materiais de construção civil (de 2001 a 2008) e anteriormente, parte da indústria automotiva VEMAG, entre os anos de 1930 e 1968, quando essa indústria foi adquirida por outra indústria automotiva e encerrou a produção de veículos. Em função desse extenso histórico anterior à criação da CETESB, não se encontrou nenhum processo para a área durante a etapa de vistas aos processos existentes na CETESB, o que impossibilitou a identificação de possíveis fontes de contaminação, um dos principais objetivos da etapa de Avaliação Ambiental Preliminar.

Entretanto, durante a execução de obras de escavação na área de estudo, foram encontrados 2 tanques de alvenaria de armazenamento de óleo na região limítrofe a noroeste da área de estudo. Os 2 tanques foram removidos em 2009 e a área de estudo recebeu uma camada de aterro de 3 metros de espessura para seu uso atual. A partir do descobrimento dos tanques, foram iniciadas as etapas subsequentes de investigação de áreas contaminadas, com destaque para a execução de 5 Investigações Detalhadas com Avaliação de Risco à Saúde Humana, realizadas com intuito de delimitar a contaminação em fase dissolvida na área de estudo.

Durante a 5ª e última etapa de Investigação Detalhada e Avaliação de Risco à Saúde Humana (WALM, 2014b), foram instalados mais 30 poços de monitoramento (10 conjuntos multiníveis) espalhados por toda a área de estudo. Ainda assim, não foi possível realizar a completa delimitação das plumas de contaminação em fase dissolvida. Além disso, foram encontrados novos *hot spots* na porção de montante da área de estudo, não relacionados com os tanques de alvenaria encontrados inicialmente. No mesmo estudo, também foram coletadas 10 amostras de solos não saturados para análise de VOCs, não sendo verificadas concentrações de CV ou TCE acima dos respectivos limites de quantificação do laboratório.

A partir da metodologia de avaliação de risco proposta pela CETESB (2013), foram constatados cenários de riscos para a via de exposição de inalação em ambientes abertos e fechados sobre as fontes de contaminação (plumas de fase dissolvida), além das vias de exposição de contato dérmico e ingestão de águas subterrâneas. Atendendo ao Manual de Áreas Contaminadas (CETESB, 2013), elaborou-se um Plano de Intervenção, no qual foram propostas medidas de controle institucional como restrição do uso de águas subterrâneas na área de estudo e entorno, utilização dos devidos equipamentos de proteção individual (EPI's), restrição de atividades de escavação que possam acarretar em contato dérmico com a água subterrânea. Também foram propostas medidas de remediação, sendo selecionado o método de remediação combinado de injeção de ozônio e extração de vapores, tendo como objetivo

reduzir as concentrações máximas dos contaminantes, além de evitar a via de exposição de inalação (através do sistema de extração de vapores).

5.2. Caracterização do meio físico local

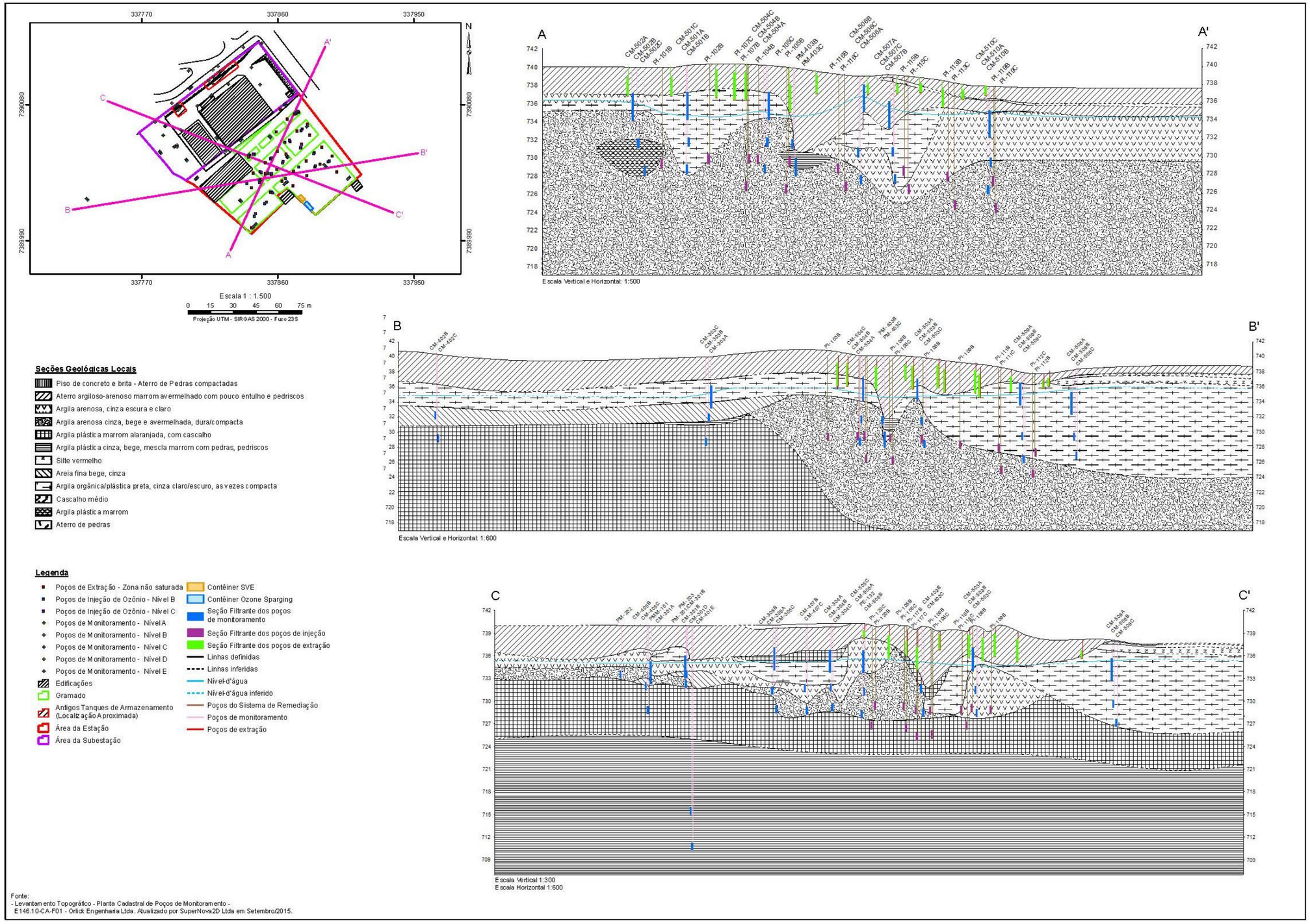
Consultando o "Mapa Geológico da Região Metropolitana de São Paulo" (IG/USP, 1998), a área está sobre sedimentos cenozoicos, depósitos aluvionais, com areias inconsolidadas de granulação variável, argilas e cascalheiras fluviais. Durante as investigações, também foram obtidas as seguintes informações adicionais a respeito do meio físico da área de estudo:

- Condutividade hidráulica por meio de ensaios do tipo *slug-test* em 21 poços de monitoramento localizados no *hot spot* das contaminações em fase dissolvida, sendo 7 poços de nível raso (4 a 6 metros de profundidade), 7 de nível intermediário (7 a 9 metros de profundidade) e 7 de nível profundo (10 a 12 metros de profundidade);
- Caracterização geotécnica de amostras de solo coletadas na área em estudo;
- Perfis litológicos elaborados durante a etapa de sondagens a trado manual e mecanizado, para a instalação dos poços de monitoramento e remediação.

5.2.1. Perfis geotécnicos da área de estudo

O subsolo da área é composto por camada de aterro argiloso até 3 metros de profundidade, sobrejacente a camadas de argila plástica e argila arenosa até 15 metros de profundidade (WALM, 2016). O fluxo potenciométrico tem componentes para noroeste, norte e nordeste nos níveis rasos e intermediários (WALM, 2016).

A Figura 6 mostra os perfis geotécnicos traçados para a área em estudo.



Fonte: WALM (2016a)

Figura 6 - Perfis geotécnicos da área de estudo

A partir das seções AA', BB' e CC', nota-se a presença de uma camada superficial caracterizada como "aterro argiloso-arenoso marrom avermelhado com um pouco de entulho e pedriscos" de 3 a 5 metros de espessura, condizente com a informação de que a área de estudo foi aterrada para seu uso atual. A camada de solo intermediária foi caracterizada como uma "argila orgânica plástica compacta" e "argila arenosa cinza", enquanto as camadas mais profundas foram descritas como "argila arenosa dura / compacta".

Os perfis foram elaborados a partir da descrição de cor e granulometria pelos técnicos e engenheiros que acompanharam as atividades de sondagens para instalação dos poços de monitoramento, o que pode resultar em variação nas descrições elaboradas em campo. Além disso, o método de sondagens mecanizadas utilizado na 5ª etapa de Investigação Detalhada dificulta o processo de caracterização e descrição do solo em profundidade.

5.2.2. Ensaios de condutividade hidráulica

Além dos perfis geotécnicos dos poços de monitoramento da área de estudo, também foi realizada caracterização hidrogeológica local, buscando-se um melhor entendimento da área de estudo e consequentemente, do comportamento da contaminação subterrânea.

Foram selecionados 7 conjuntos de poços multiníveis (entre os 86 poços existentes na área) para execução dos ensaios de condutividade hidráulica: CM-503, CM-504, CM-505, CM-506, CM-507, CM-508 e CM-509, nos níveis raso (A), médio (B) e profundo (C) de cada conjunto.

Para esta etapa, foram utilizados as cotas e níveis d'água do levantamento topográfico da área de estudo, além de realizados ensaios de condutividade hidráulica do tipo *slug test* nos 21 poços de monitoramento mencionados. Esses ensaios basearam-se na norma estabelecida pela USEPA (*Standard Operation Procedure* – SOP#2046data), e consistem na medição inicial do nível d'água do poço de monitoramento, introdução de um corpo cilíndrico maciço para elevação do nível d'água e subsequentes leituras até que o nível d'água retorne a valores próximos ao medido antes da introdução do corpo de prova.

Com esses dados, utilizou-se a fórmula de Hvorslev (Equação 4) para o cálculo da condutividade hidráulica (K) nos poços intermediários e profundos. Para os poços rasos foi utilizada a fórmula de Hvorslev corrigida (Equação 5).

$$K = \frac{r.\ln(L/R)}{2.L.T_0}$$

Fórmula de *Hvorslev*
(4)

$$K = \frac{r^2.\ln(L/Ref)}{2.L.T_0}$$

Fórmula de *Hvorslev* corrigida
(5)

Onde:

K = Condutividade hidráulica (cm/s)

r = Raio do tubo do poço (cm)

L = Comprimento da seção filtrante - pré-filtro (cm)

R = Raio da sondagem - Raio do tubo (cm)

Ref = Raio efetivo com fator de correção $[r^2(1-n)+nR^2]^{1/2}$

T_0 = Tempo (s) no gráfico semi-logarítmico $(H-h)/(H-H_0)$ x t, onde $(H-h)/(H-H_0)=0,37$

H = nível estático

H_0 = Nível d'água em t = 0 (cm)

h = Nível d'água em t > 0 (cm)

n = Porosidade do solo

Para o cálculo da velocidade do fluxo subterrâneo da área foi utilizada a fórmula de Darcy, apresentada na Equação 6.

$$Velocidade\ do\ Fluxo\ Subterrâneo = V_{fs} = \frac{k.i.}{\eta_e}\ \text{[m/s]} \qquad (6)$$

Onde:

k = Condutividade hidráulica [m/s]

i = Gradiente hidráulico [adimensional]

n_e = Porosidade efetiva [adimensional]

Os resultados de condutividade hidráulica para os poços da área de estudo estão apresentados nas Tabelas 7 e 8. Na Tabela 7 são apresentados os resultados por conjunto multinível, para observar em cada conjunto qual a profundidade de maior permeabilidade, ressaltando-se que para os poços CM-505A, CM-504B, e CM-508C não foi possível concluir os ensaios. As células destacadas em verde indicam os poços de maior condutividade hidráulica em cada conjunto multinível.

Tabela 7 - Valores de condutividade hidráulica obtidos em campo (por conjunto multinível)

Poço	K (m/s)	Poço	K (m/s)	Poço	K (m/s)	Poço	K (m/s)
CM-503A	$3,6x10^{-8}$	**CM-505A**	-	**CM-506C**	$2,6x10^{-8}$	**CM-508B**	$2,2x10^{-6}$
CM-503B	$7,4x10^{-6}$	**CM-505B**	$1,5x10^{-4}$	**CM-507A**	$1,6x10^{-7}$	**CM-508C**	-
CM-503C	$5,1x10^{-8}$	**CM-505C**	$2,6x10^{-6}$	**CM-507B**	$5,9x10^{-5}$	**CM-509A**	$3,5x10^{-7}$
CM-504A	$3,5x10^{-6}$	**CM-506A**	$2,3x10^{-6}$	**CM-507C**	$4,2x10^{-7}$	**CM-509B**	$6,6x10^{-6}$
CM-504B	-	**CM-506B**	$3,6x10^{-6}$	**CM-508A**	$5,2x10^{-6}$	**CM-509C**	$3,5x10^{-6}$
CM-504C	$6,2x10^{-8}$						

K = condutividade hidráulica

Os resultados apresentados indicam que os poços profundos (C) apresentam menor condutividade hidráulica para todos os conjuntos multiníveis avaliados. Esta constatação é importante para a área de estudo em função das características dos contaminantes organoclorados (PCE, TCE, DCE) serem mais densos que a água, retardando esta movimentação. Outra constatação importante é de que os poços de nível intermediário (B) são os que apresentam os maiores valores de condutividade hidráulica em 5 dos 7 conjuntos multiníveis avaliados. A Tabela 8 apresenta os resultados por nível de profundidade dos poços de monitoramento, bem como as médias simples e médias geométricas de condutividade hidráulica para cada nível.

Tabela 8 - Valores de condutividade hidráulica por nível (profundidade)

Poço	K (m/s)	$K_{média.a}$ (m/s)	$K_{média.g}$ (m/s)	K (m/dia)	$K_{média.a}$ (m/dia)	$K_{média.g}$ (m/dia)
CM-503A	$3,6x10^{-8}$	$1,9\ x10^{-6}$	$6,6x10^{-7}$	$3,1x10^{-3}$	$1,7x10^{-1}$	$5,7x10^{-2}$
CM-504A	$3,5x10^{-6}$			$3,0x10^{-1}$		
CM-506A	$2,3x10^{-6}$			$2,0x10^{-1}$		
CM-507A	$1,6x10^{-7}$			$1,4x10^{-2}$		
CM-508A	$5,2x10^{-6}$			$4,5x10^{-1}$		
CM-509A	$3,5x10^{-7}$			$3,0x10^{-2}$		
CM-503B	$7,4x10^{-6}$	$3,8x10^{-5}$	$1,2x10^{-5}$	$6,4x10^{-1}$	$3,2x10^{0}$	$1,1x10^{0}$
CM-505B	$1,5x10^{-4}$			$1,3x10^{+1}$		
CM-506B	$3,6x10^{-6}$			$3,1x10^{-1}$		
CM-507B	$5,9x10^{-5}$			$5,1x10^{0}$		
CM-508B	$2,2x10^{-6}$			$1,9x10^{-1}$		
CM-509B	$6,6x10^{-6}$			$5,7x10^{-1}$		
CM-503C	$5,1x10^{-8}$	$1,1\ x10^{-6}$	$2,6x10^{-7}$	$4,4x10^{-3}$	$9,6x10^{-2}$	$2,3x10^{-2}$
CM-504C	$6,2x10^{-8}$			$5,3x10^{-3}$		
CM-505C	$2,6x10^{-6}$			$2,3x10^{-1}$		
CM-506C	$2,6x10^{-8}$			$2,2x10^{-3}$		
CM-507C	$4,2x10^{-7}$			$3,6x10^{-2}$		
CM-509C	$3,5x10^{-6}$			$3,1x10^{-1}$		

K = condutividade hidráulica, $K_{média.a}$ = média aritmética, $K_{média.g}$ = média geométrica

Nota-se que os poços de nível raso (A) apresentaram condutividade hidráulica média aritmética de $1{,}9x10^{-6}$ m/s e geométrica de $6{,}6x10^{-7}$ m/s, enquanto a média aritmética da condutividade hidráulica dos poços de nível intermediário (B) foi $3{,}8x10^{-5}$ m/s e a média geométrica, $1{,}2x10^{-5}$ m/s. Já a média aritmética dos poços de nível profundo (C) foi $1{,}1x10^{-6}$ m/s e sua média geométrica, $2{,}6x10^{-7}$ m/s. Conclui-se que há uma camada de solo mais condutiva em profundidade intermediária, na qual estão instalados os poços de nível B, o que pode explicar a presença da maior parte da massa de contaminantes nesta camada.

Pode-se comparar os dados de condutividade hidráulica dos poços da área de estudo com as referências obtidas na literatura (BEAR e IRMAY, 1968), apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Relação entre permeabilidade e tipo de material litológico

K (m/s)	10^{0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}
Permeabilidade	Permeável				Semipermeável				Impermeável				
Areia e Cascalho inconsolidados	Cascalho bem graduado		Areia ou Areia e Cascalho bem graduado			Areia fina, Silte, Argila				-			
Argila e Matéria Orgânica inconsolidadas	-				Turfa		Argila			Argila intemperizada			
Rochas Consolidadas	Rochas altamente fraturadas				Rochas de reservas petrolíferas			Arenito são		Dolomito, calcário são		Granito são	

Fonte: Adaptado de BEAR e IRMAY (1968).

Assim, os poços de nível raso (A) e profundo (C) estão instalados em camadas classificadas como semipermeáveis a impermeáveis, condizentes com as descrições realizadas em campo sobre a presença de camadas de argila. Já os poços de nível intermediário (B) estão instalados em camadas de solos de classe semipermeável, coerente com a presença de cascalhos verificada durante as sondagens para instalação dos poços.

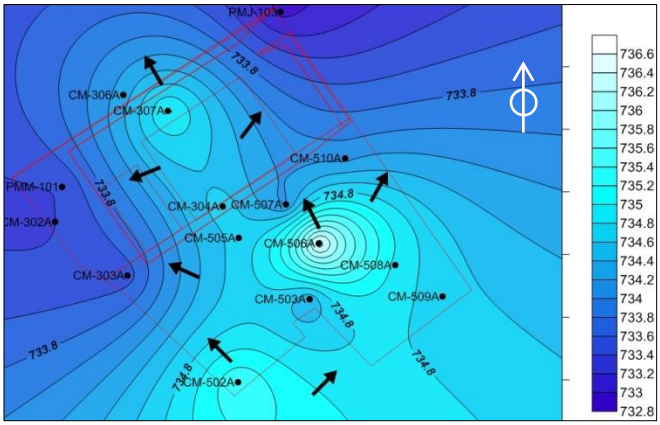
5.2.3. Potenciometria

Para caracterização hidrogeológica local, foram calculadas as isolinhas de cargas hidráulicas a partir do levantamento topográfico da boca dos poços de monitoramento instalados, juntamente com os níveis estáticos de água subterrânea dos poços de nível A, B e C obtidos durante as campanhas de monitoramento da área de estudo.

Cabe destacar que a ocorrência de chuvas durante as medições, a realização de medições em dias distintos ou outros eventos que interfiram no nível d'água local, podem acarretar pequenas variações nas direções calculadas dos fluxos locais de águas subterrâneas.

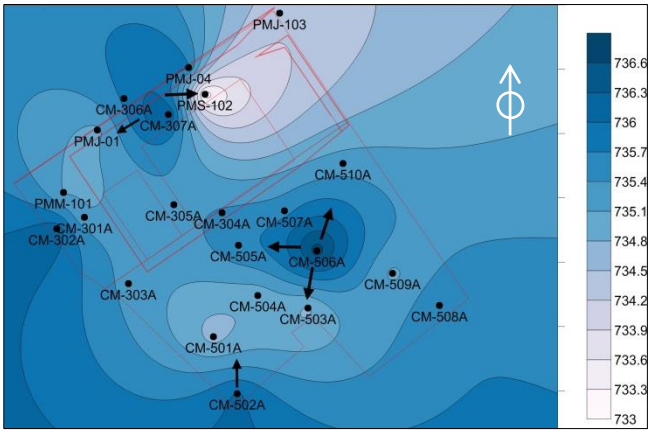
A potenciometria da área de estudo foi separada em níveis de profundidades, assim como os poços de monitoramento. É possível observar que o fluxo d'água em cada nível não segue uma única direção, apresentando componentes para noroeste, norte e nordeste. Ressalta-se que o fluxo deve ser influenciado pelos corpos d'água próximos à área, o rio Tamanduateí e o córrego canalizado localizado nos fundos da área da Subestação Elétrica.

A partir dos dados de nível d'água dos poços de monitoramento nos níveis A, B e C foram calculadas as cargas hidráulicas de cada poço, e geradas as Figuras 7 a 21, através do *software* Surfer® e pelo método de krigagem. No nível mais raso do lençol freático (A), conclui-se que há um sentido preferencial de fluxo nas direções noroeste e nordeste, conforme Figuras 7 a 11.



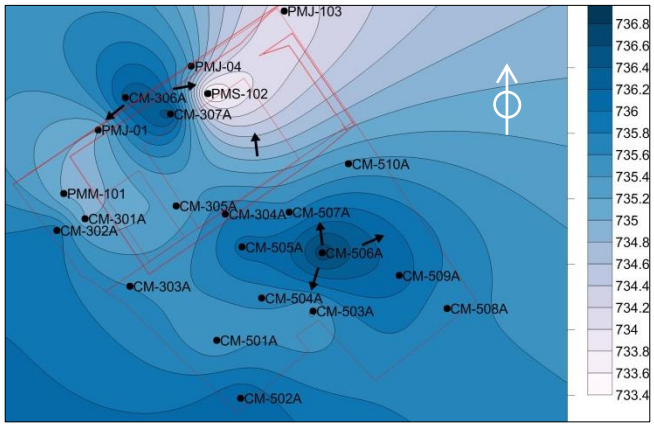
Fonte: WALM (2015)

Figura 7 - Potenciométrico nível A – Ago/2015



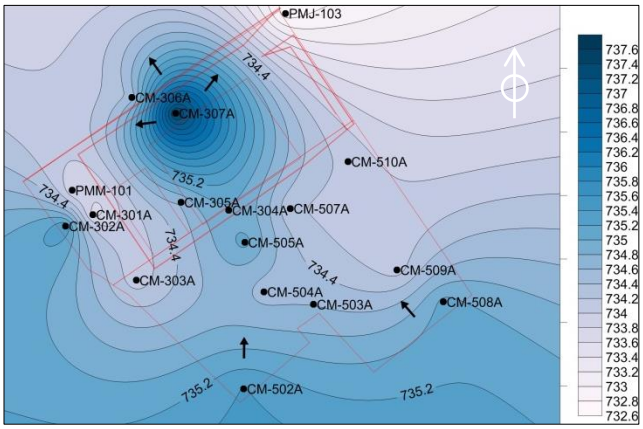
Fonte: WALM (2016a)

Figura 8 - Potenciométrico nível A – Nov/2015



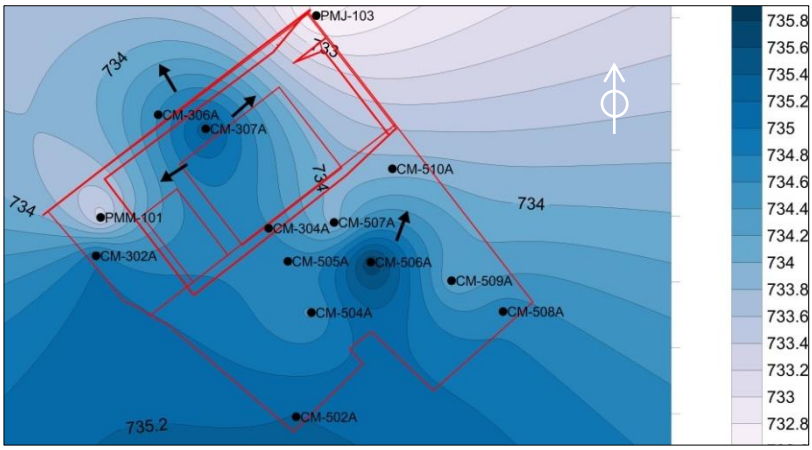
Fonte: WALM (2016b)

Figura 9 - Potenciométrico nível A – Fev/2016



Fonte: WALM (2016c)

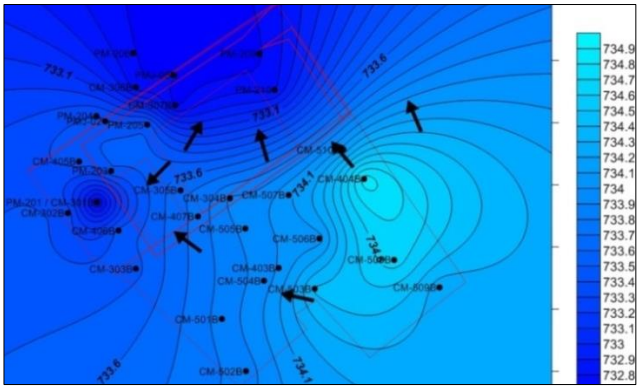
Figura 10 - Potenciométrico nível A – Mai/2016



Fonte: WALM (2017)

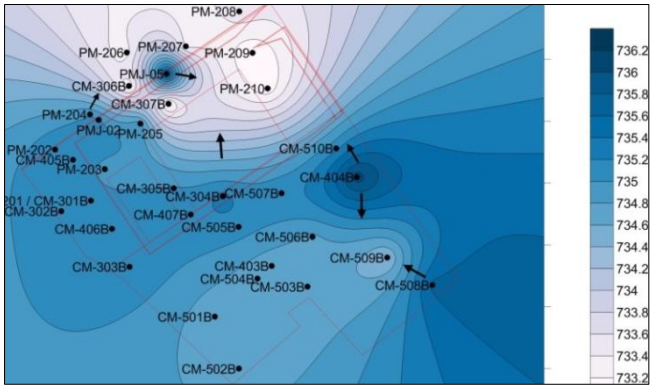
Figura 11 - Potenciométrico nível A – Ago/2016

Da mesma forma, foram geradas as Figuras 12 a 16 a partir das cargas hidráulicas dos poços de monitoramento de nível intermediário do lençol freático (B), sendo possível concluir que há um sentido preferencial de fluxo na direção noroeste da área estudada.



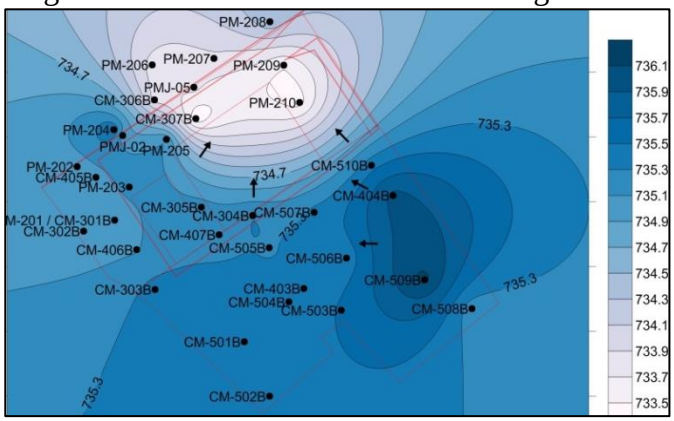
Fonte: WALM (2015)

Figura 12 - Potenciométrico nível B – Ago/2015



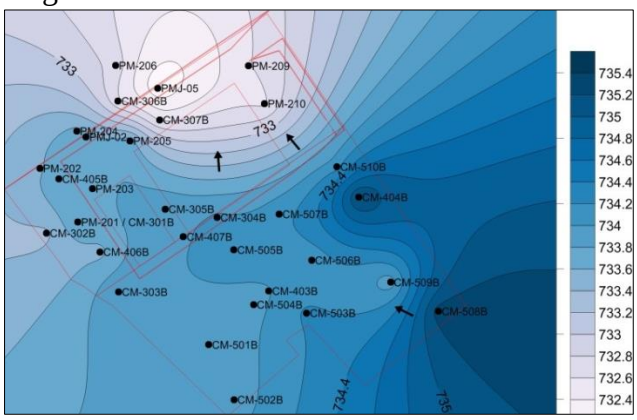
Fonte: WALM (2016a)

Figura 13 - Potenciométrico nível B – Nov/2015



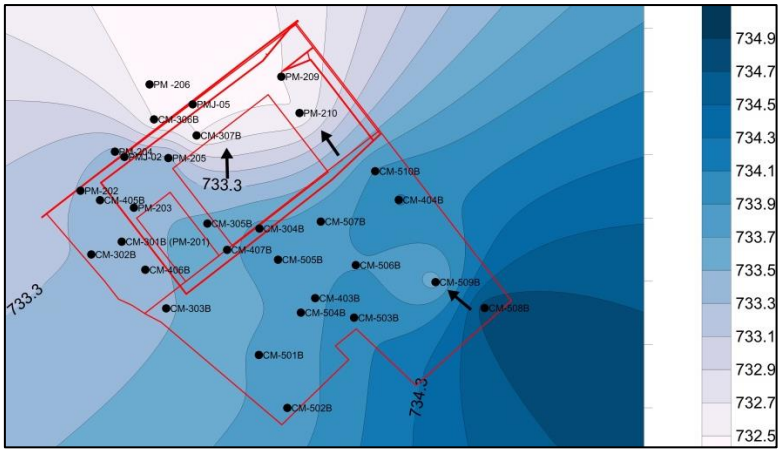
Fonte: WALM (2016b)

Figura 14 - Potenciométrico nível B – Fev/2016



Fonte: WALM (2016c)

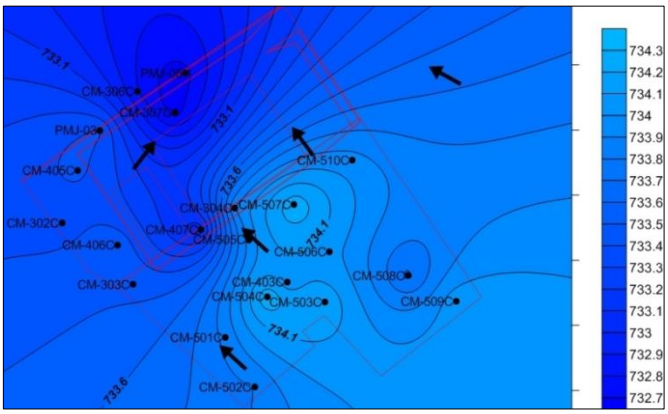
Figura 15 - Potenciométrico nível B – Mai/2016



Fonte: WALM (2017)

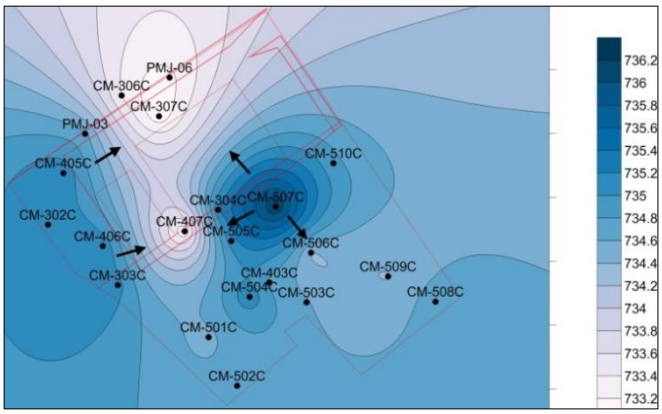
Figura 16 - Potenciométrico nível B – Ago/2016

Por fim, foram confeccionadas as Figuras 17 a 21, a partir das cargas hidráulicas dos poços de monitoramento profundos (C).



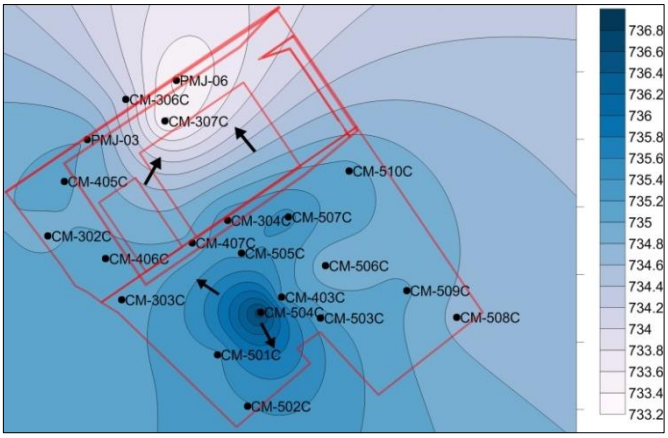
Fonte: WALM (2015)

Figura 17 - Potenciométrico nível C – Ago/2015



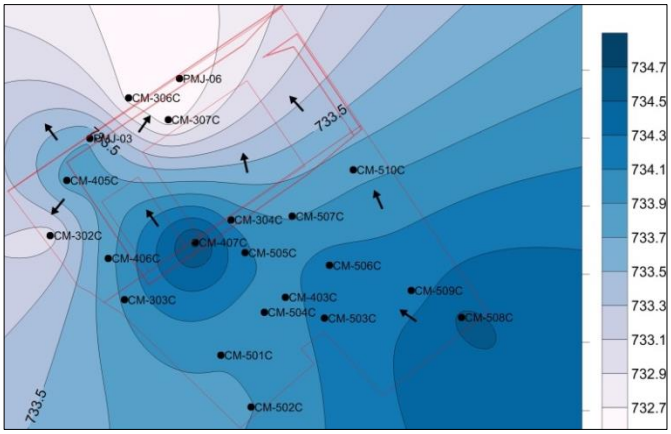
Fonte: WALM (2016a)

Figura 18 - Potenciométrico nível C – Nov/2015



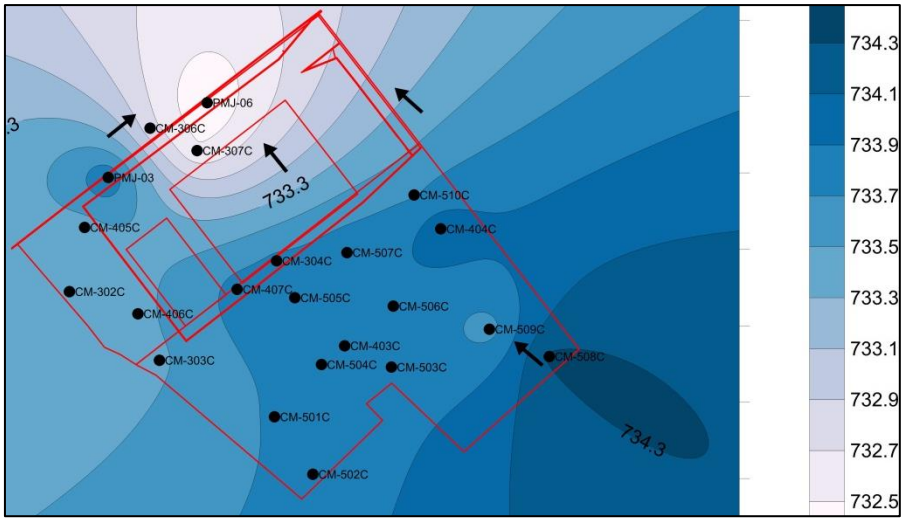
Fonte: WALM (2016b)

Figura 19 - Potenciométrico nível C – Fev/2016



Fonte: WALM (2016c)

Figura 20 - Potenciométrico nível C – Mai/2016



Fonte: WALM (2017)

Figura 21 - Potenciométrico nível C – Ago/2016

Assim, as Figuras 7 a 21 indicam a existência de um fluxo preferencial na direção noroeste da área estudada, em que se destaca a presença do Rio Tamanduateí.

5.3. Sistema de remediação

O sistema de remediação foi instalado no local em março de 2015 e permaneceu em operação no período entre abril de 2015 e novembro de 2017, tendo sua operação paralisada em função de questões contratuais.

Neste período, o sistema permaneceu ligado 24 horas por dia, 7 dias por semana, sendo desligado apenas durante manutenções programadas, imprevistos operacionais ou no período anterior à amostragem de água subterrânea da área.

O sistema de remediação era composto por 64 poços de remediação no total, sendo 31 poços de extração de vapores (instalados na zona não saturada) e 33 poços de injeção de ozônio (na zona saturada).

5.3.1. Instalação dos poços de remediação

A localização dos poços de injeção de ozônio foi proposta em função da configuração dos *hot spots* e plumas de fase dissolvida do CV, traçadas durante a etapa de Investigação Detalhada (WALM, 2014b).

A construção dos poços de remediação (injeção de ozônio e extração de vapores) ocorreu entre novembro de 2014 a fevereiro de 2015, sendo dividida em duas etapas: sondagem (perfuração) e instalação. Na primeira, é realizado o furo que servirá de base para a instalação do poço e, neste caso, foram realizadas sondagens de diâmetro de 8” mecanizadas com trado helicoidal oco (*hollow stem auger*), sem utilização de fluido de perfuração. Na etapa de instalação dos poços de injeção e extração, há cinco componentes básicos: o tubo de revestimento, o tubo-filtro (ou somente filtro), o pré-filtro, o selo de bentonita com cimento e a câmara de calçada (laje de proteção sanitária).

O tubo de revestimento é feito de PVC geomecânico de 2” e instalado da superfície até a seção filtrante. Fabricado com o mesmo material e no mesmo diâmetro, o tubo-filtro é ranhurado industrialmente, e fica na base do revestimento, com a função de permitir a injeção de ozônio ou extração de vapores, respectivamente nos poços de injeção e extração, mas barrar a entrada de grãos do pré-filtro e/ou solo. Na extremidade inferior do filtro de todos os poços foi acoplado um *cap* comum e na superior uma cabeça de nylon, com conexões e engates rápidos para os poços de extração e uma cabeça de nylon com manômetros e engates rápidos para os poços de injeção de ozônio.

Constituído por areia uniforme, o pré-filtro serve de preenchimento do espaço anular entre o furo da sondagem e o tubo-filtro, a fim de reter o material da formação, mas permitindo a passagem de fluidos, sustentando também a parede da perfuração. O selo de bentonita com cimento e a câmara de calçada possuem a finalidade de proteger os poços da possível entrada de substâncias provenientes de zonas fora da seção filtrante e de outros fatores que ocasionem a deterioração do poço. A bentonita com cimento isola o pré-filtro das camadas superiores do solo e a câmara de calçada fornece o acabamento e a proteção contra agentes externos, como águas pluviais ou outro fluido superficial, esbarrões, manuseio por pessoa não autorizada, entre outros.

Portanto, o espaço entre o furo de sondagem (8”) e os tubos geomecânicos (2”) foi preenchido da seguinte forma:

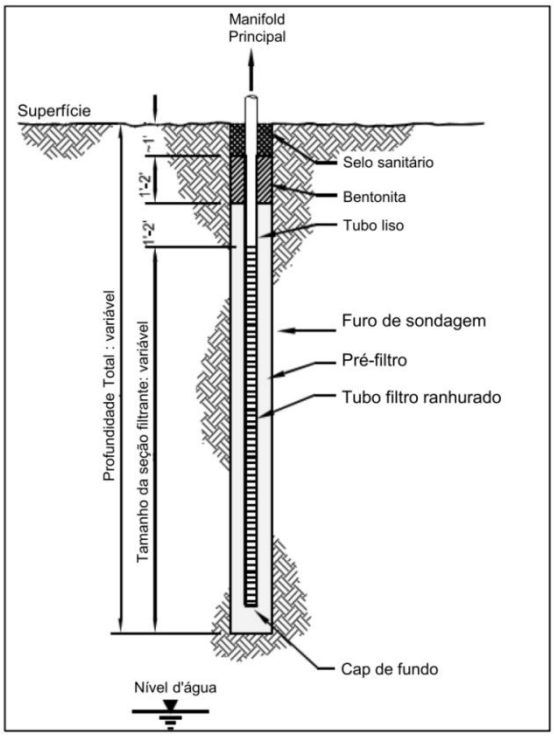
- Da base para o topo, o espaço é preenchido com areia uniforme (pré-filtro), até cerca de 60 centímetros acima da seção filtrante;
- Após esta camada de pré-filtro, é inserida bentonita granular para selar o pré-filtro e seção filtrante, formando uma camada de 50 cm acima do pré-filtro;

- A camada final, mais superficial, é preenchida com selo sanitário (cimento e bentonita em pó), para evitar contaminação da superfície até os poços. A superfície é selada com câmaras de calçadas para proteção dos tubos.

O comprimento do filtro empregado foi de 1 metro nos poços de injeção, visando à atuação do ozônio em camadas específicas onde há contaminação e, preferencialmente, de 3 metros para o poço de extração, no intuito de retirar vapores de um intervalo maior da zona não saturada.

5.3.1.1. Poços de remediação – extração de vapores

Os 31 poços de extração de vapores foram instalados na zona não saturada do solo. A instalação destes poços é bem similar à de poços de monitoramento convencionais, sendo que sua seção filtrante variou entre 1 a 3 metros, integralmente na zona não saturada do solo. A Figura 22 apresenta um perfil que ilustra todos os componentes dos poços de extração.



Fonte: Adaptado de USEPA, 2004.

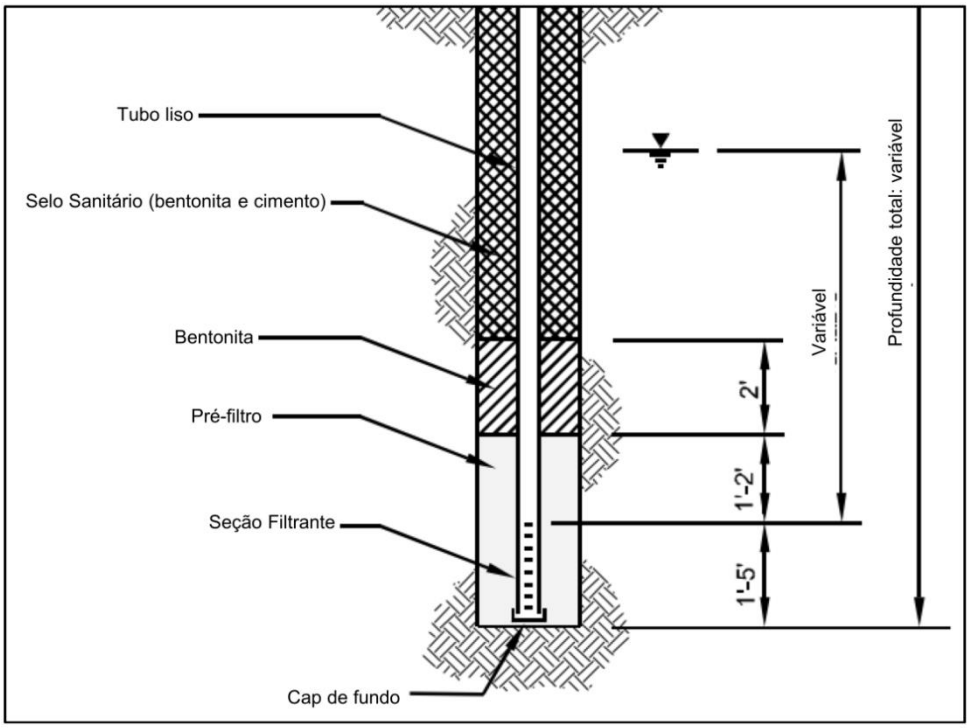
Figura 22 - Perfil de um poço de extração de vapores

Figura 23 - Fotos da caixa de passagem e das mangueiras nos poços de extração de vapores

5.3.1.2. Poços de remediação – injeção de ozônio

Os 33 poços de injeção de ozônio foram instalados na zona saturada do solo, com o objetivo de atingir as profundidades em que se encontravam as maiores concentrações dos contaminantes-alvo, entre 9 (nível B) e 12 (nível C) metros de profundidade. Em decorrência da forma de atuação desse oxidante, injetado na forma de gás e com fluxo ascendente, foi recomendada que a injeção de ozônio fosse realizada entre 1 e 2 metros abaixo das profundidades alvos da remediação. Portanto, os poços de injeção de ozônio de nível B foram instalados com profundidades entre 10 e 11 metros e os de nível C entre 13 e 14 metros de profundidade.

Todos os poços de remediação para injeção de ozônio foram instalados com 1 metro de seção filtrante afogada na zona saturada do solo. A Figura 24 apresenta um perfil que ilustra todos os componentes dos poços de injeção, similar aos poços de *air sparging.*



Fonte: Adaptado de USEPA (2004).

Figura 24 - Perfil de um poço de injeção

5.3.2. Sistema de extração de vapores

Os 31 poços de extração de vapores instalados na zona não saturada do solo estão conectados com o sistema de remediação através de mangueiras azuis de diâmetro 1 ¼” que

percorrem o terreno através de canaletas e caixas de inspeção subterrâneas. O sistema de extração de vapores é constituído pelos seguintes equipamentos:

- Tanque de vácuo vertical de 200 litros de aço carbono;
- Compressor radial 5 CV (200 m^3/h);
- Bomba centrífuga para escorva;
- Coluna de carvão ativado;
- Cabeçotes de nylon, conexões e engates rápidos para poços de extração.

A Figura 25 apresenta a localização dos poços de extração de vapores, assim como dos poços de monitoramento avaliados.

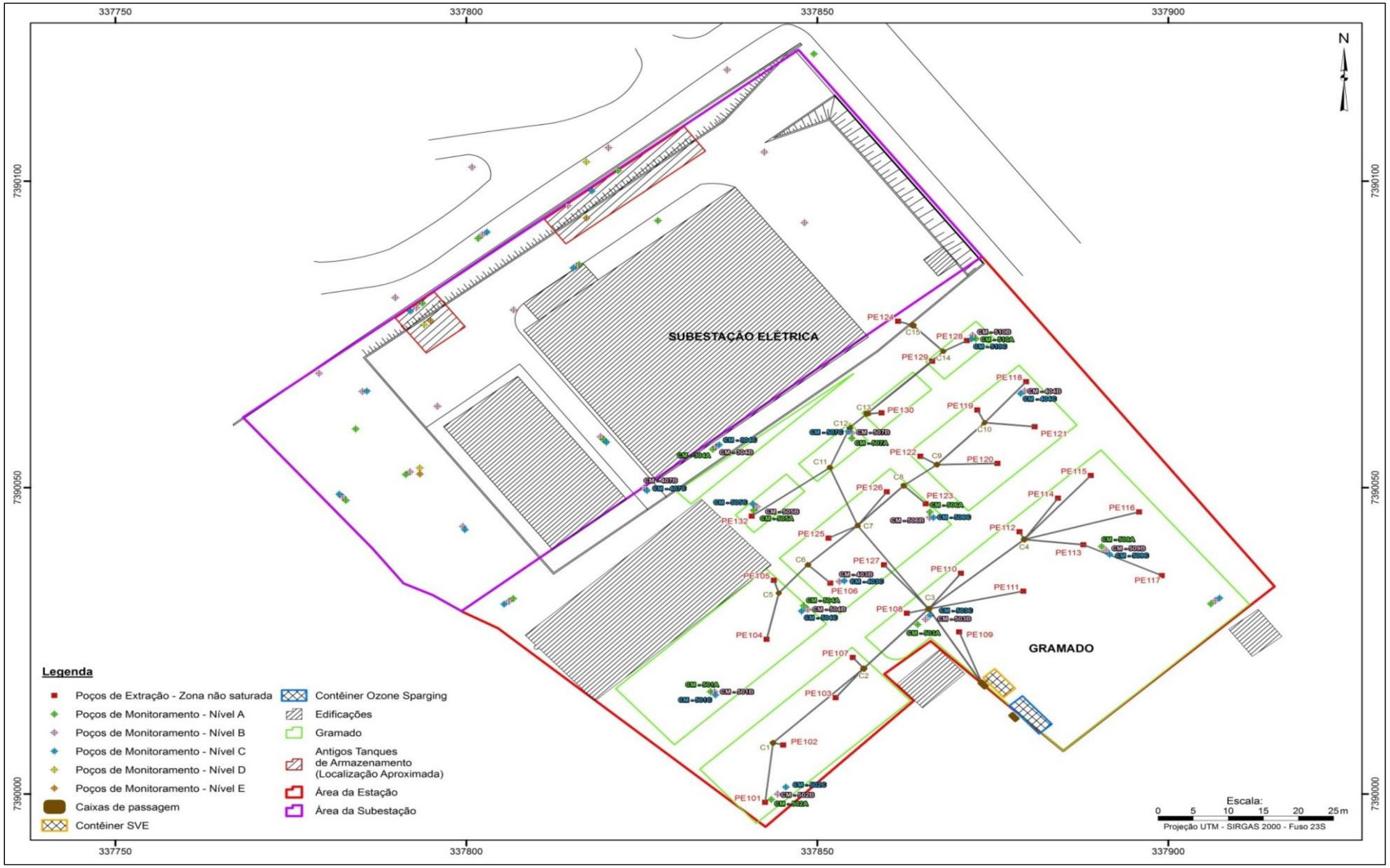


Figura 25 - Localização dos poços de extração de vapores (PE) e poços de monitoramento da área em estudo

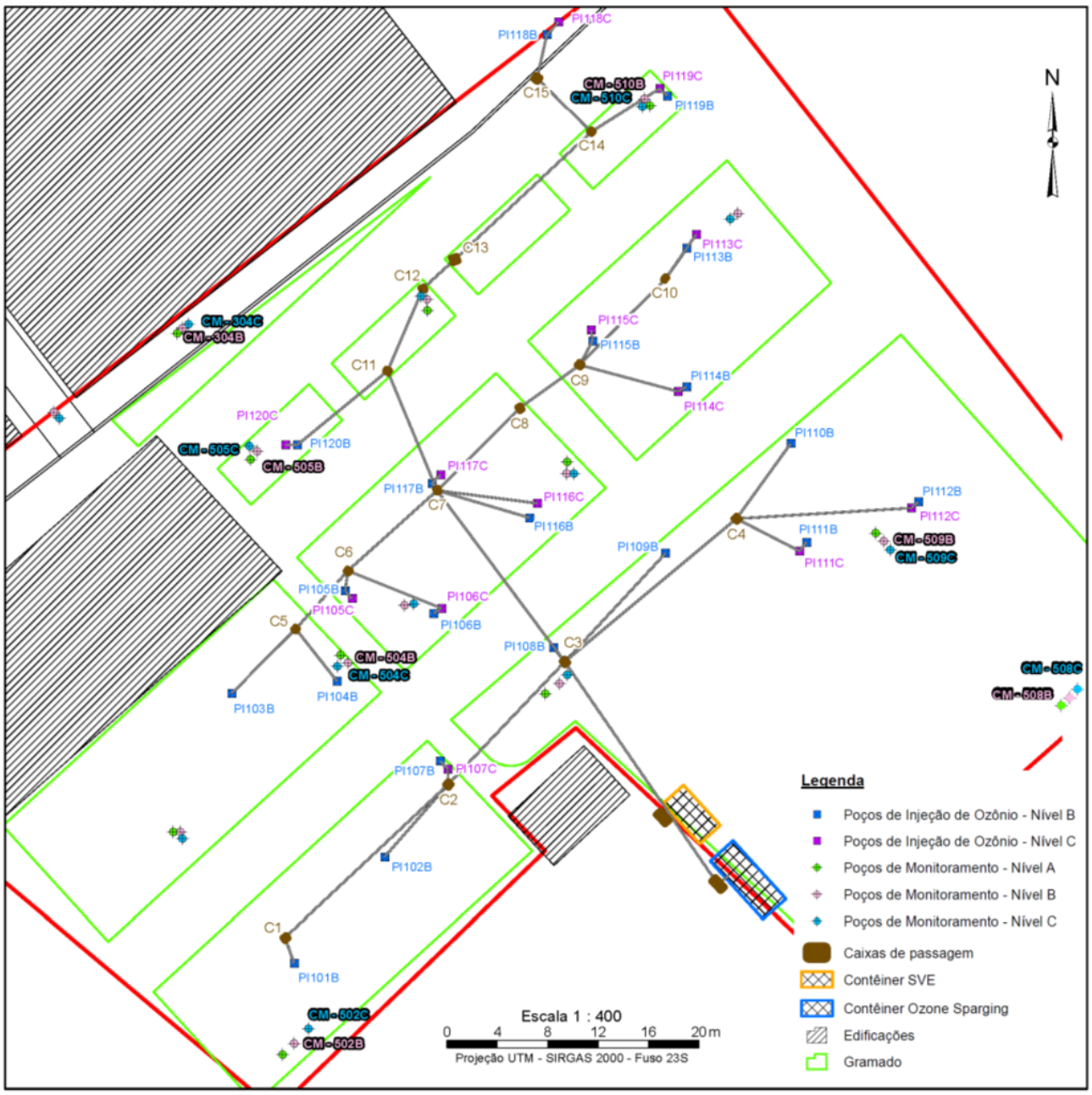
5.3.3. Sistema de injeção de ozônio

Os 33 poços de injeção de ozônio instalados na zona saturada do solo estão conectados com o sistema de remediação através de mangueiras transparentes de diâmetro ¼” que percorrem o terreno através de canaletas e caixas de inspeção subterrâneas.

A técnica de *ozone sparging* segue os mesmos princípios da técnica de *air sparging*, através da injeção de ar em meio saturado. No caso do *ozone sparging*, considerando a elevada reatividade do oxidante, o ozônio é gerado em campo e incorporado ao ar pressurizado para ser inserido no meio subterrâneo. O sistema de injeção de ozônio é constituído pelos seguintes equipamentos:

- 3 células de geração de ozônio, de capacidade nominal de 30 g/h alimentando 11 poços de injeção cada;
- Compressor de ar;
- *Manifold* para injeção de ozônio;
- Bomba centrífuga;
- Sistema de refrigeração, filtragem e secagem do ar;
- Painel elétrico automatizado.
- Manômetros por poço de injeção;
- Cabeçotes de nylon, conexões e engates rápidos para poços de injeção.

A Figura 26 apresenta a localização dos poços de injeção, bem como dos poços de monitoramento avaliados.



Fonte:
- Levantamento Topográfico - Planta Cadastral de Poços de Monitoramento -E146.10-CA-F01 - Orlick Engenharia Ltda.Atualizado por SuperNova2D Ltda em Set/2015.

Figura 26 - Localização dos poços de injeção de ozônio (PI) e poços de monitoramento da área em estudo

5.4. Campanhas de monitoramento

Ao longo dos dois primeiros anos de operação da remediação, foram realizadas 6 campanhas com coleta de amostras de água subterrâneas em todos os poços de monitoramento da área de estudo para determinação dos parâmetros físico-químicos em campo (temperatura, condutividade elétrica, pH, oxigênio dissolvido e potencial redox) e das

concentrações dos contaminantes em laboratório, conforme explicitado na Tabela 10. O sistema de remediação era preventivamente desligado alguns dias antes da amostragem para evitar que as amostras coletadas ainda apresentassem mistura de contaminantes e oxidante e pudesse ocorrer redução das concentrações dos contaminantes durante o processo analítico (HULING, KO, PIVETZ, 2011).

Outras campanhas de monitoramento foram realizadas para determinar apenas os parâmetros físico-químicos da água subterrânea. Três dessas campanhas estão também relacionadas na Tabela 10 e serão utilizadas neste estudo.

Tabela 10 - Campanhas de monitoramento de águas subterrâneas realizadas

Meses de operação do sistema	Mês de execução da campanha	Estudo	Funcionamento do sistema	Escopo
-	Maio a julho de 2014	(WALM, 2014)	Não existia sistema	CQI (VOC e metais) e parâmetros físico-químicos
-	Abril de 2015	-	Não existia sistema	Parâmetros físico-químicos
0,75	Maio de 2015	-	Sistema desligado	Parâmetros físico-químicos
3	Julho a agosto de 2015	(WALM, 2015)	Sistema desligado	CQI (VOC e metais) e parâmetros físico-químicos
5	Setembro de 2015	-	Sistema desligado	Parâmetros físico-químicos
6	Outubro a novembro de 2015	(WALM, 2016a)	Sistema desligado	CQI (VOC) e parâmetros físico-químicos
10	Fevereiro a março de 2016	(WALM, 2016b)	Sistema desligado	CQI (VOC e metais) e parâmetros físico-químicos
13	Maio de 2016	(WALM, 2016c)	Sistema desligado	CQI (VOC) e parâmetros físico-químicos
16	Agosto de 2016	(WALM, 2017)	Sistema desligado	CQI (VOC e metais) e parâmetros físico-químicos

CQI: compostos químicos de interesse; VOC: compostos orgânicos voláteis

As campanhas de monitoramento exclusivas para parâmetros físico-químicos foram realizadas em 14 dos 86 poços de monitoramento, denominados pontos de controle, sendo 7 poços de nível intermediário (nível B) e 7 poços profundos (nível C). A localização dos 14 pontos de controle e a justificativa para sua seleção estão apresentadas, respectivamente, na Figura 27 e na Tabela 11.

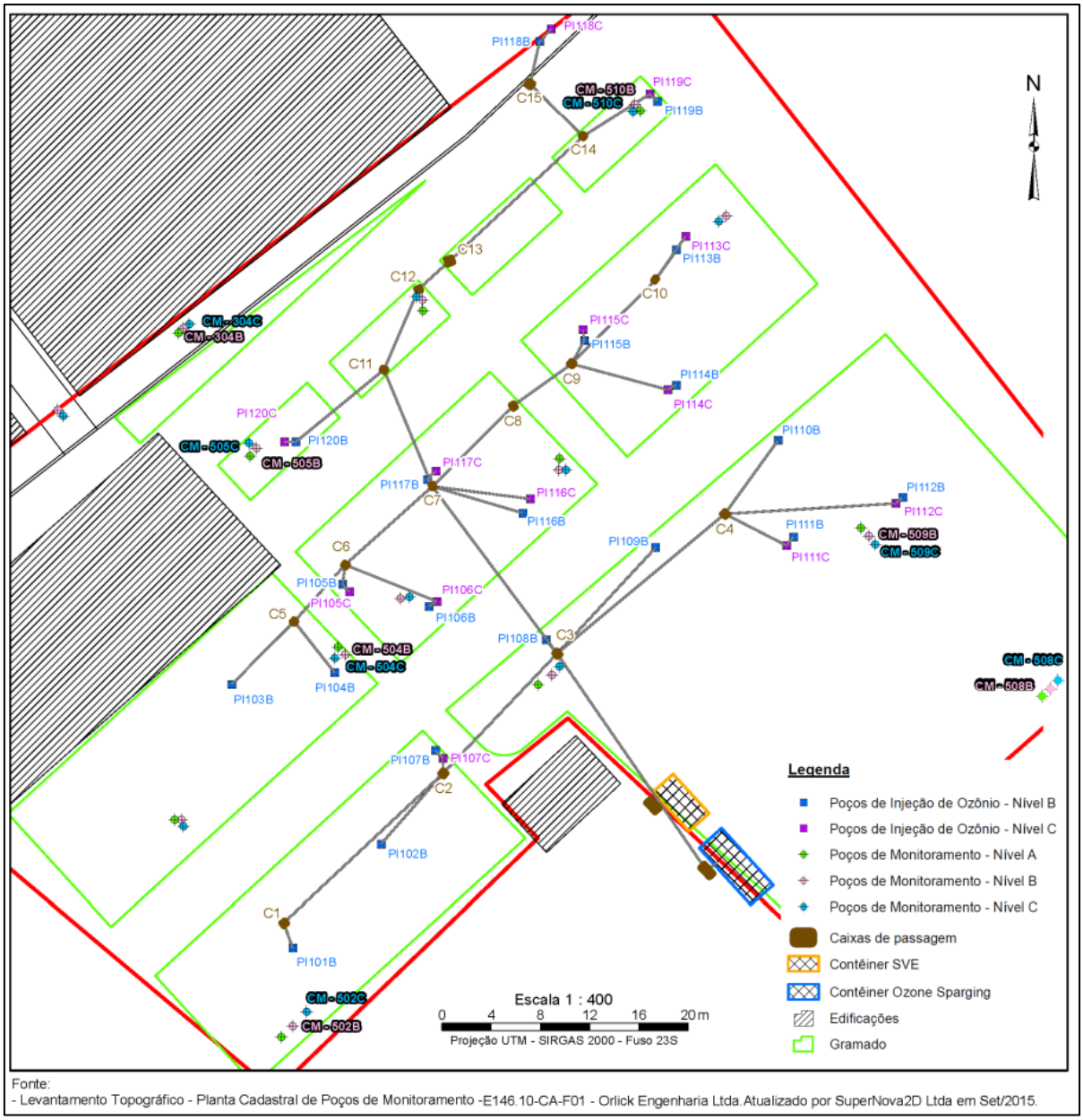


Figura 27 - Localização dos pontos de controle

Tabela 11 - Justificativas para seleção dos pontos de controle

Pontos de Controle	Justificativa – baseada no estudo de investigação detalhada da área de estudo (WALM, 2014)
CM-502B	O poço CM-502B era o *hot spot* da pluma de fase dissolvida do TCE. Buscava-se avaliar a influência do PI-102B na contaminação.
CM-502C	
CM-504B	O poço CM-504B era um dos *hot spots* da pluma de fase dissolvida do CV em nível B. Buscava-se avaliar a influência do PI-104B na contaminação.
CM-504C	
CM-505B	O poço CM-505C era um dos *hot spots* da pluma de fase dissolvida do CV em nível C. Buscava-se avaliar a influência dos PI-120B e PI-120C.
CM-505C	
CM-508B	Conjunto multinível localizado a montante da área que está sendo remediada. Verificar se este conjunto está sob influência da remediação.
CM-508C	

Pontos de Controle	Justificativa – baseada no estudo de investigação detalhada da área de estudo (WALM, 2014)
CM-509B	O poço CM-509B era um dos *hot spots* da pluma de fase dissolvida do CV em nível B. Buscava-se avaliar a influência dos PI-111 e PI-112.
CM-509C	
CM-510B	O poço CM-510B era um dos *hot spots* da pluma de fase dissolvida do CV em nível B. Buscava-se avaliar a influência do PI-104B na contaminação.
CM-510C	
CM-304B	Conjunto multinível localizado a jusante da área que está sendo remediada. Verificar se este conjunto está sob influência da remediação.
CM-304C	

5.4.1. Metodologia de amostragem de água subterrânea

Tanto para determinação das concentrações dos contaminantes como dos parâmetros físico-químicos da água subterrânea, a amostragem dos poços de monitoramento foi realizada através do método de baixa vazão, que minimiza distúrbios de sedimentos na base do poço, resultando numa amostra com baixa turbidez, além de diminuir a aeração da água durante a coleta, o que evita a perda dos compostos orgânicos voláteis para a atmosfera. Os procedimentos seguiram as normas aplicáveis (ABNT, 2010), além das orientações do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2013). As principais etapas são descritas a seguir:

- Medição do nível d'água: foi medido o nível estático da água subterrânea e verificada a profundidade do poço;
- Instalação da bomba: a bomba foi baixada lentamente até profundidade pré-determinada;
- Purga do poço: o bombeamento realizado a vazão mínima, medida por meio de uma proveta graduada, entre 0,05 L/min e 1,0 L/min de acordo com a Norma;
- Monitoramento do rebaixamento do nível de água: com objetivo manter o fluxo e nível d'água estáveis, monitoramento de NA realizado a cada 3 minutos;
- Monitoramento de parâmetros físico-químicos: temperatura, condutividade elétrica (CE), pH, oxigênio dissolvido (OD) e potencial redox (ORP) a cada 3 minutos através de uma célula de fluxo contínuo acoplada à mangueira de saída do poço;
- O poço foi considerado estável e pronto para amostragem quando os parâmetros apresentaram três leituras consecutivas dentro dos seguintes intervalos: ±0,5ºC para temperatura, ± 5% para CE, ± 0,2 unidades para pH, ± 10% ou 0,2 mg/L para OD, e ± 20 mV para ORP;

- Coleta da amostra: após a estabilização dos parâmetros, a célula de fluxo era desacoplada e as amostras eram coletadas diretamente nos frascos enviados pelo laboratório, com ou sem conservante, dependendo do parâmetro a ser analisado;
- Acondicionamento das amostras em local refrigerado;
- Descontaminação dos equipamentos não descartáveis: apenas a bomba de amostragem e a célula de fluxo eram descontaminadas com detergente não-fosfatado e água destilada entre cada amostragem. Os demais materiais utilizados (mangueiras, cabos e bexigas da bomba) foram descartados depois de cada amostragem.

Para as campanhas de amostragem com coleta de amostras de águas subterrâneas, foram realizadas todas as etapas listadas. Já para as campanhas de monitoramento de parâmetros físico-químicos, após a estabilização destes registraram-se os valores obtidos, sem a coleta de amostras, e posteriormente realizou-se a descontaminação dos equipamentos não descartáveis.

5.4.2. Monitoramento dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos foram obtidos conforme procedimentos explicitados no item 4.4.1. O monitoramento dos parâmetros físico-químicos nos pontos de controle foi realizado ao longo dos dois primeiros anos de remediação, tanto em campanhas de monitoramento realizadas exclusivamente para este fim, como em campanhas de monitoramento para análise das concentrações dos compostos químicos de interesse (CQI), como apresentado na Tabela 11.

Os resultados dos parâmetros OD, ORP e CE nos pontos de controle visam verificar se o oxidante utilizado, o ozônio, atingiu as profundidades desejadas, tendo como espaço amostral os poços de controle. Espera-se que as variações desses parâmetros sejam coerentes com a ocorrência da oxidação nas profundidades desejadas. De acordo com a literatura e especificamente para o uso do ozônio como oxidante, são esperados aumentos nos parâmetros ORP, em função da própria ação do oxidante (que deixa o meio mais oxidativo) e OD, em função da degradação do ozônio em oxigênio na água subterrânea (SIEGRIST et al., 2011; BHUYAN e LATIN, 2012; BANHIDI, 1995).

5.4.3. Monitoramento das concentrações dos CQI

Após a avaliação do alcance do oxidante nas profundidades desejadas e da ocorrência da oxidação em profundidade, espera-se também que a ação do ozônio degrade o contaminante alvo da área de estudo (CV) e reduza as concentrações máximas do CV nas plumas de contaminação em fase dissolvida.

Para o monitoramento das concentrações das CQI, previu-se a amostragem dos 86 poços de monitoramento da área de estudo, sendo apresentados os resultados de 6 campanhas de monitoramento executadas, conforme apresentado na Tabela 10 (nas células destacadas em azul). A metodologia de amostragem seguiu os procedimentos descritos no item 4.4.1, previstos na norma ABNT NBR 15.847 – Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga, além da Resolução SMA nº 100/2013, que regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se a amostragem.

A mesma Resolução SMA nº 100/2013 também prevê que as análises laboratoriais deverão ser executadas por laboratórios acreditados, nos parâmetros determinados segundo ABNT NBR ISO/IEC 17.025.

A Tabela 12 apresenta as características construtivas dos 86 poços de monitoramento, segregados por nível e por período de instalação. Na sequência, é apresentada Figura 28 com a localização de todos os poços de monitoramento na área de estudo.

Tabela 12 - Poços de monitoramento da área de estudo

Nível	Período de instalação	Poço	Profundidade (m)	Seção filtrante (m)
A	out/10	PMJ-01	5,4	3
		PMJ-04	5,6	3
		PMM-101	7,8	1
		PMS-102	7,5	1
		PMJ-103	6,5	1
	nov/12	CM-301A	7	3
		CM-302A	7	3
		CM-303A	7	3
		CM-304A	6,5	3
		CM-305A	6,7	3
		CM-306A	4,8	3
		CM-307A	6,6	3
	(WALM, 2014a)	CM-501A	6	3
		CM-502A	6	3
		CM-503A	6	3
B	ago/13	CM-405B	8,8	1
		CM-406B	9	1
		CM-401B	9	1
	(WALM, 2014a)	CM-501B	9	1
		CM-502B	9	1
		CM-503B	9	1
		CM-504B	9	1
		CM-505B	9,5	1
		CM-506B	9	1
		CM-507B	9	1
		CM-508B	9,5	1
		CM-509B	9	1
		CM-510B	9	1
C	out/10	PMJ-03	12	2
		PMJ-06	12	2

Nível	Período de instalação	Poço	Profundidade (m)	Seção filtrante (m)
		CM-504A	6	3
		CM-505A	6,5	3
		CM-506A	4	3
		CM-507A	6	3
		CM-508A	6	3
		CM-509A	4,5	3
		CM-510A	6	3
B	**out/10**	PMJ-02	8,2	1
		PMJ-05	8,4	1
	jun/11	PM-201 / CM-301B	8,4	1
		PM-202	7,2	1
		PM-203	8,4	1
		PM-204	7,8	1
		PM-205	9	1
		PM-206	8,5	1
		PM-207	7	1
		PM-208	7,5	1
		PM-209	8,5	1
		PM-210	8,8	1
	nov/12	CM-302B	9	1
		CM-303B	8,7	1
		CM-304B	8,9	1
		CM-305B	9,3	1
		CM-306B	9	1
		CM-307B	9,5	1
	ago/13	PM-402B	8,8	1
		CM-403B	9	1
		CM-404B	9	1

Nível	Período de instalação	Poço	Profundidade (m)	Seção filtrante (m)
	nov/12	CM-302C	11,8	1
		CM-303C	11,9	1
		CM-304C	11,6	1
		CM-305C	11,7	1
		CM-306C	11,8	1
		CM-307C	11,6	1
	ago/13	PM-402C	11,8	1
		CM-403C	12,1	2
		CM-404C	12,3	1
		CM-405C	11,9	1
		CM-406C	12	1
		CM-407C	12,1	1
	(WALM, 2014a)	CM-501C	12	1
		CM-502C	12	1
		CM-503C	12	1
		CM-504C	12	1
		CM-505C	12,5	1
		CM-506C	12	1
		CM-507C	12	1
		CM-508C	12	1
		CM-509C	12	1
		CM-510C	12	1
D	**nov/12**	CM-301D	25	1
		PMJ-07	24,9	1
		PMJ-08	25	2
E	**ago/13**	CM-401E	29,8	1
		CM-408E	28,5	1
		CM-409E	27,8	1

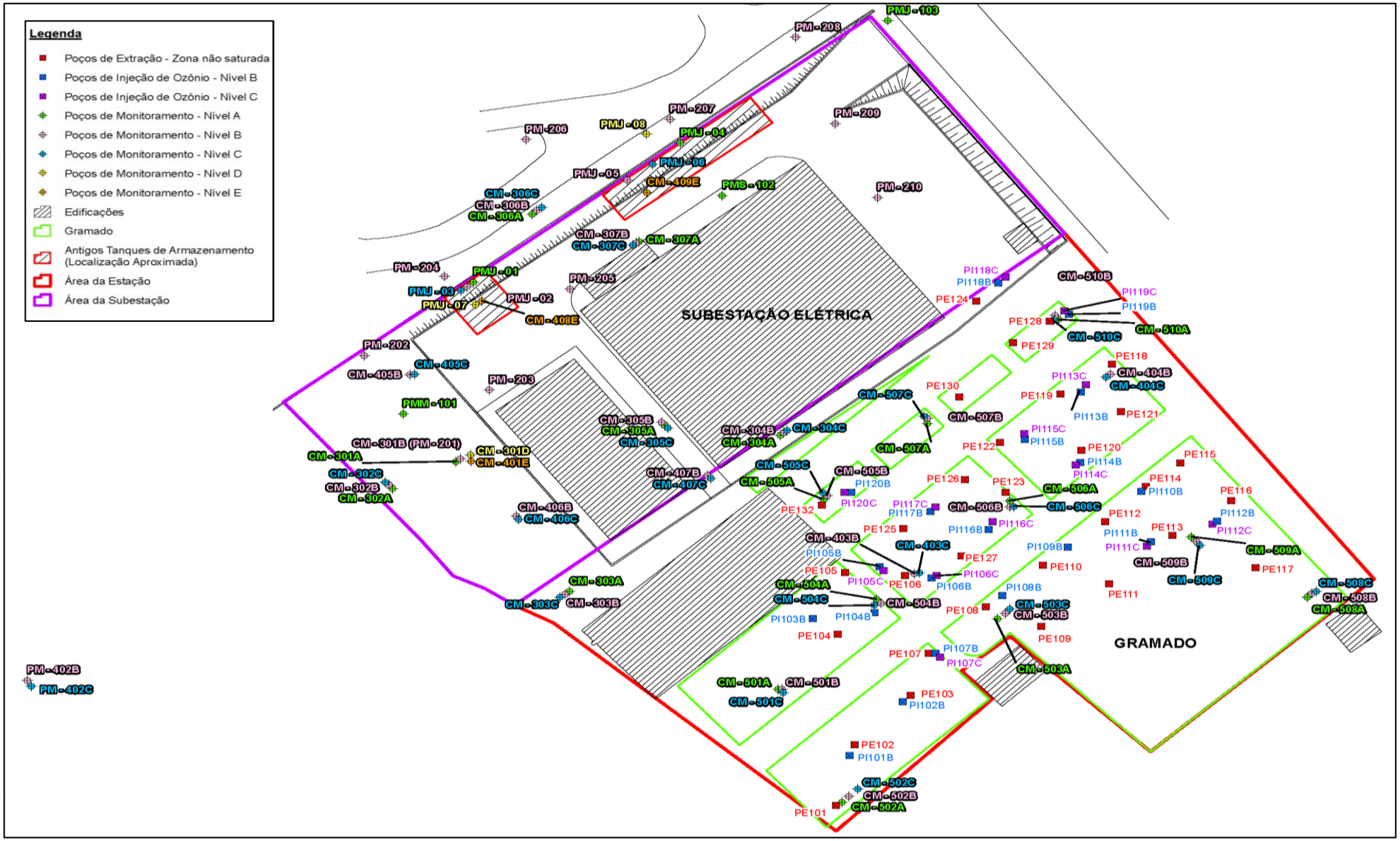


Figura 28 - Localização dos poços de monitoramento da área de estudo

6. RESULTADOS

6.1. Parâmetros físico-químicos da água subterrânea

Os resultados obtidos dos parâmetros OD, ORP e CE estão apresentados conjuntamente com o intuito de se observar os efeitos da técnica de remediação ISCO com injeção de ozônio em água subterrânea, bem como o alcance do oxidante nas profundidades desejadas. De acordo com a literatura, o uso do ozônio como oxidante acarretaria aumento nos parâmetros ORP e OD, devido à degradação do ozônio em oxigênio (SIEGRIST et al., 2011; BHUYAN e LATIN, 2012; BANHIDI, 1995) na água subterrânea.

Os resultados dos 14 poços de monitoramento estão apresentados de forma segregada por nível B e C, para evitar que eventuais diferenças na litologia local pudessem interferir na análise das variações dos parâmetros físico-químicos. Os resultados obtidos desde antes da remediação até 16 meses de operação são apresentados nas Figuras 29 a 34. Na sequência, a Tabela 13 apresenta os dados compilados das médias das campanhas iniciais e finais.

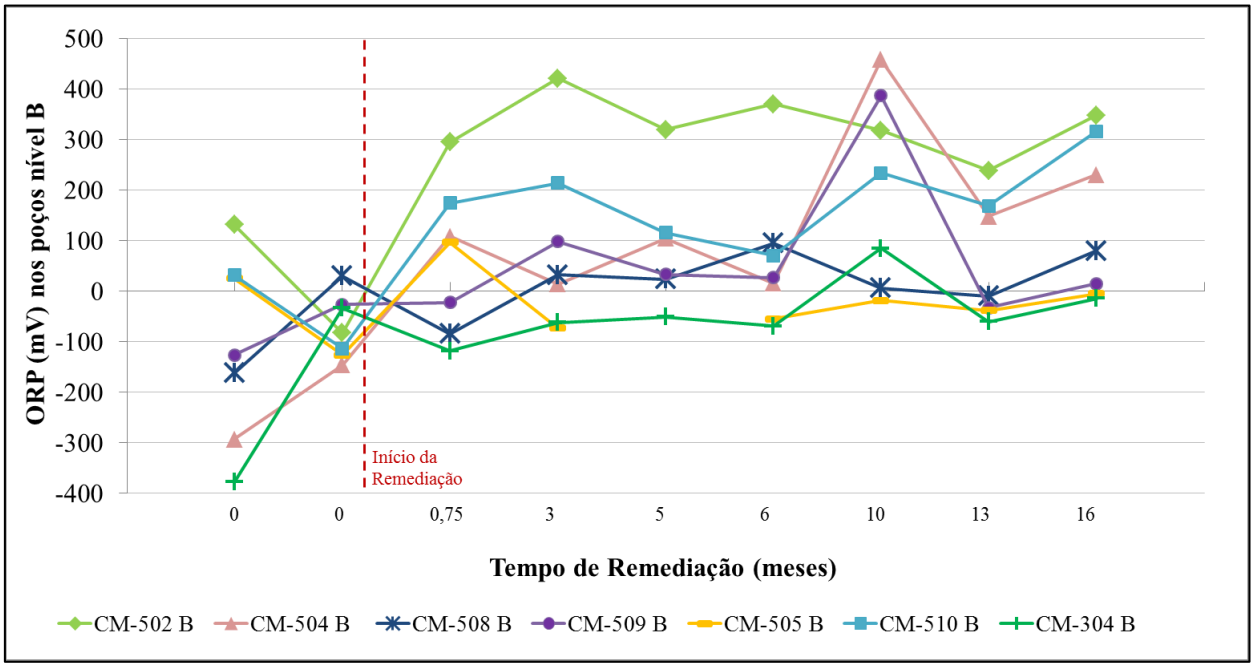


Figura 29 - ORP nos poços de nível B (9m)

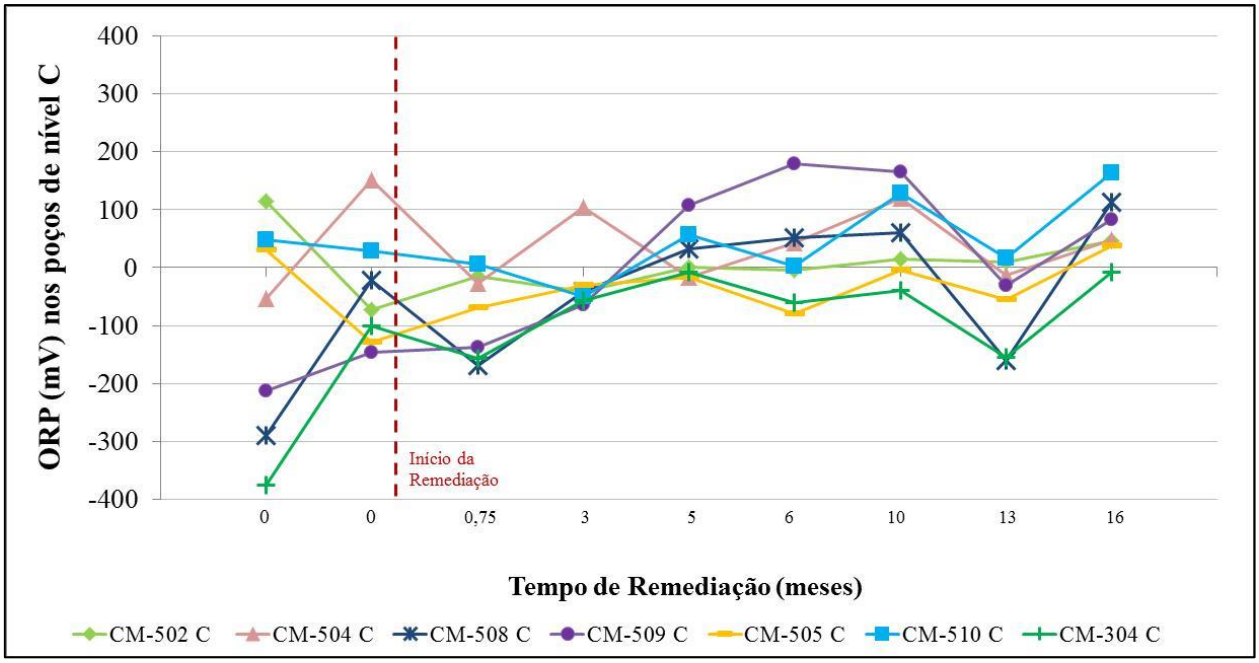


Figura 30 - ORP nos poços de nível C (12m)

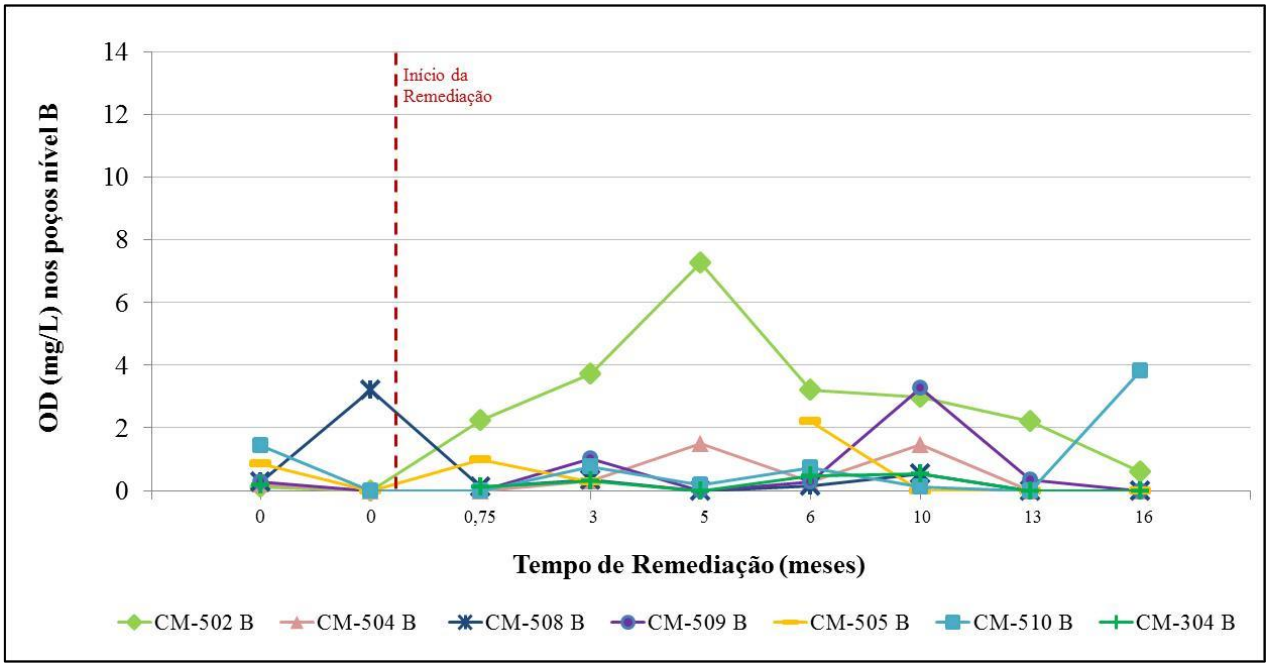


Figura 31 - Oxigênio dissolvido nos poços de nível B (9m)

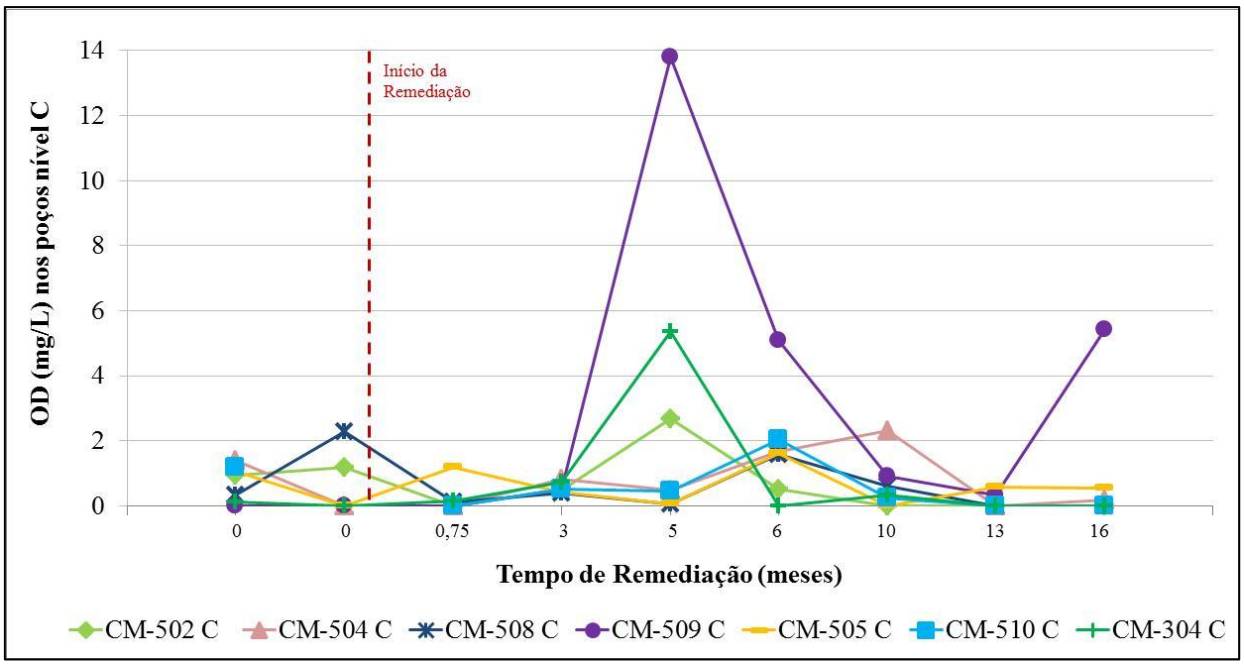


Figura 32 - Oxigênio dissolvido nos poços de nível C (12m)

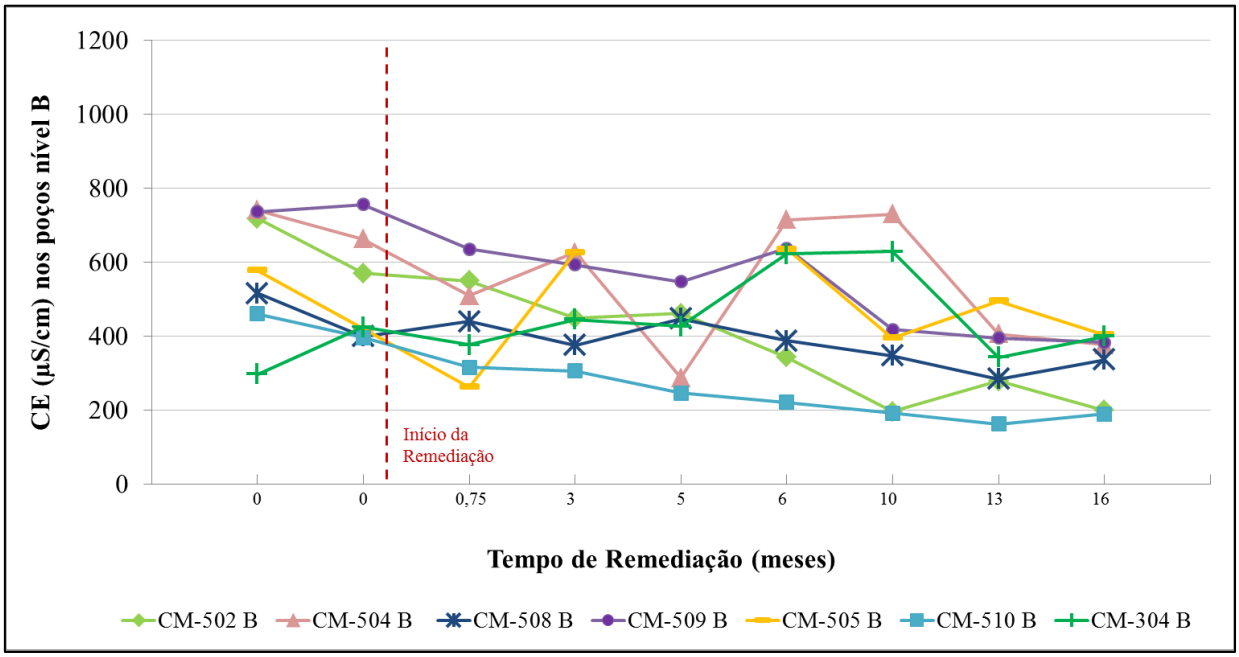


Figura 33 - Condutividade elétrica nos poços de nível B (9m)

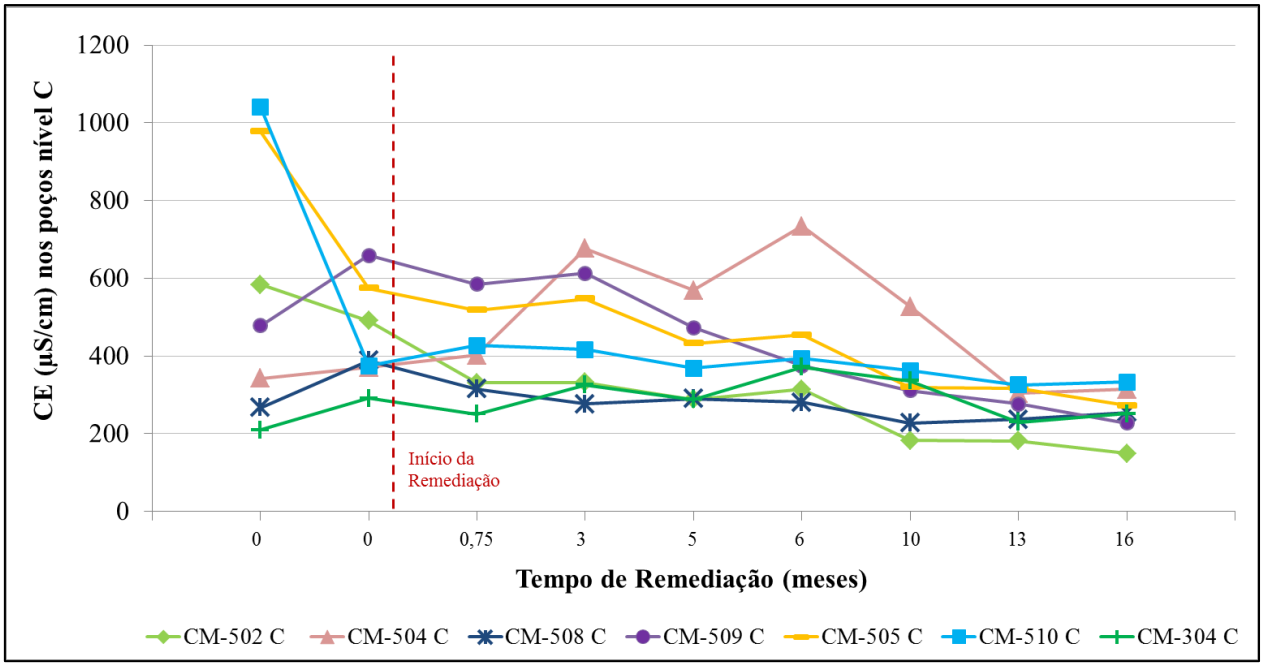


Figura 34 - Condutividade elétrica nos poços de nível C (12m)

Tabela 13 – Médias e desvios padrão (DP) dos parâmetros analisados

Nível	Dados		ORP (mv)	OD (mg/L)	CE (µS/cm)
Poços Nível B	Campanha 0-2014 (antes da remediação)	Média	-110,2	0,48	577,4
		DP	-	0,48	167,0
	Campanha 16 (16 meses após início da remediação)	Média	103,5	0,63	326,4
		DP	-	1,42	93,1
Poços Nível C	Campanha 0-2014 (antes da remediação)	Média	-105,5	0,72	556,7
		DP	-	0,56	333,5
	Campanha 16 (16 meses após início da remediação)	Média	69,0	0,87	257,3
		DP	-	2,01	60,35

Nota-se uma tendência de aumento do parâmetro ORP, cuja média nos poços B e C era de -110,2 mV e -105,5 mV respectivamente em 2014 e passou para +103,5mV (nível B) e +69,0 mV (nível C) em 2016. Tais resultados eram esperados, uma vez que soluções com ORP elevados tendem a oxidar outros compostos e soluções com ORP mais baixos a reduzi-los, e é necessário ORP positivo para oxidação aeróbia de solventes clorados e hidrocarbonetos (USEPA, 2013).

Já os valores de OD nos níveis B e C oscilaram ao longo de tempo (Figuras 31 e 32), com os resultados dos poços de nível C aparentemente superiores aos de nível B. Os valores

usualmente obtidos em água subterrânea são menores do que em água superficial, mas o oxigênio é um dos subprodutos do ozônio, contribuindo para o aumento de OD (HULING e PIVETZ, 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2006).

Nas Figuras 31 e 32, notam-se oscilações no parâmetro OD, possivelmente associados ao desligamento anterior ao acionamento do sistema de remediação e ao mau funcionamento do equipamento (soda multiparâmetros), uma vez que esses dados são obtidos diretamente em campo. Possivelmente falha no equipamento foi a causa dos valores excepcionalmente elevados de OD na campanha realizada depois de 5 meses de operação dos sistemas: o pico de OD no CM-509C (Figura 33) é maior do que a solubilidade do oxigênio na água (8,3 mg/L, a 25ºC e 760 mmHg) (USGS, 2018). Deve-se ainda lembrar que a sonda medidora de OD é diferente da sonda que mede os demais parâmetros avaliados. De todo modo, é possível verificar uma tendência geral de aumento de OD nos pontos de controle (Tabela 13).

Avaliando-se os demais parâmetros físico-químicos, notou-se também uma redução na condutividade elétrica dos poços de monitoramento analisados (Figuras 33 e 34). A condutividade elétrica está diretamente relacionada às concentrações iônicas e presença de sais na água subterrânea, representando uma medida indireta da concentração de poluentes, sendo considerado um ambiente impactado quando seus valores superam 100 µS/cm (CETESB, 2013). A injeção de ozônio oxidou provavelmente também os sais dissolvidos na água, diminuindo a CE, mas os valores finais ainda mostram um ambiente impactado.

Com relação aos parâmetros temperatura e pH, também monitorados ao longo das campanhas realizadas e da operação do sistema de remediação, notou-se oscilação relacionada mais à sazonalidade do que à ação da remediação e do oxidante, optando-se, portanto, por não apresentar tais resultados.

A análise dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas nos pontos de controle indica que o ozônio atingiu o meio subsuperficial em toda a profundidade desejada, uma vez que no geral, houve aumento no potencial de oxirredução (ORP), aumento nos níveis de oxigênio dissolvido (OD) e redução na condutividade elétrica (CE) nas águas subterrâneas, comportamento coerente com o esperado para oxidação química por ozônio, de acordo com a literatura consultada.

Além do alcance do ozônio nas profundidades desejadas, e considerando-se que os pontos de controle estão distribuídos por toda a área contaminada, conclui-se que houve oxidação química no subsolo. O prosseguimento da pesquisa se dará através da análise dos resultados das concentrações de CV, discorrendo a respeito da eficiência da técnica de

oxidação química *in situ* por injeção de ozônio na redução das concentrações dos contaminantes.

6.2. Concentrações das CQI

Considerando que o oxidante (ozônio) atingiu as profundidades desejadas e que ocorreu a oxidação no meio subsuperficial da área, conforme conclusões do item 6.1, resta avaliar se a ação do oxidante foi suficiente para degradar o contaminante alvo, o cloreto de vinila.

A análise da degradação do CV na área de estudo, com base nos resultados das campanhas listadas na Tabela 10, será realizada por meio de: (1) concentrações médias e máximas de cada campanha, por nível de profundidade dos poços de monitoramento (Figuras 35 e 36); e (2) plumas de contaminação em fase dissolvida (Figuras 37 a 54).

As plumas de fase dissolvida de CV foram segregadas por nível de profundidade (A, B ou C). Optou-se por não apresentar as plumas de fase dissolvida nos níveis mais profundos (E e F): são poucos os poços nesses dois níveis (3 poços de nível D e 3 poços de nível E), foram detectadas baixas concentrações nos mesmos, a sondagem pode acarretar contaminação e a remediação se deu do nível C para cima, considerando que a maior massa de contaminantes está no nível B e a exposição com risco à saúde humana não é afetada pelos níveis inferiores.

A Figura 33 apresenta as concentrações máximas de CV por campanha e por nível. A linha azul apresenta as variações das concentrações máximas no nível A ao longo dos estudos realizados antes do início da remediação e durante a remediação. A concentração inicial era de 5.139 μg/L, diminuindo até 1.196 μg/L aos 6 meses de remediação; observa-se então um aumento a partir dos 10 meses, até atingir um pico de 26.978 μg/L aos 13 meses de remediação. Na última campanha, após 16 meses de remediação, a concentração máxima foi de 6.647 μg/L, valor próximo do inicial.

O nível B apresentou um comportamento muito semelhante, porém com concentrações mais elevadas: 37.334 μg/L antes da remediação, pico de 116.730 μg/L e valor final de 36.857 μg/L. No nível C, mais profundo, as concentrações variaram de maneira similar e intermediária aos dois outros níveis: 17.672 μg/L antes da remediação, pico de 73.043 μg/L e valor final de 17.040 μg/L.

Aparentemente, a remediação funcionou nos primeiros meses, diminuindo a concentração de CV, quando novo aporte do contaminante parece ter ocorrido. A contaminação mais elevada no nível B pode ser devida à infiltração a partir da superfície ou

por aporte externo, sendo a camada mais transmissiva. Apesar de o CV ser menos denso do que água, o contaminante gerador do CV, o TCE, é um DNAPL, o qual tende a descer pela água subterrânea; isso explicaria as concentrações elevadas no nível C (maiores do que no nível A).

A Figura 35 apresenta as concentrações médias de CV por campanha e por nível, com tendências muitos semelhante às observadas na Figura 36: aparente redução do contaminante com a remediação, novo aporte com pico aos 13 meses, e valores crescentes na ordem: nível A < nível C < nível B.

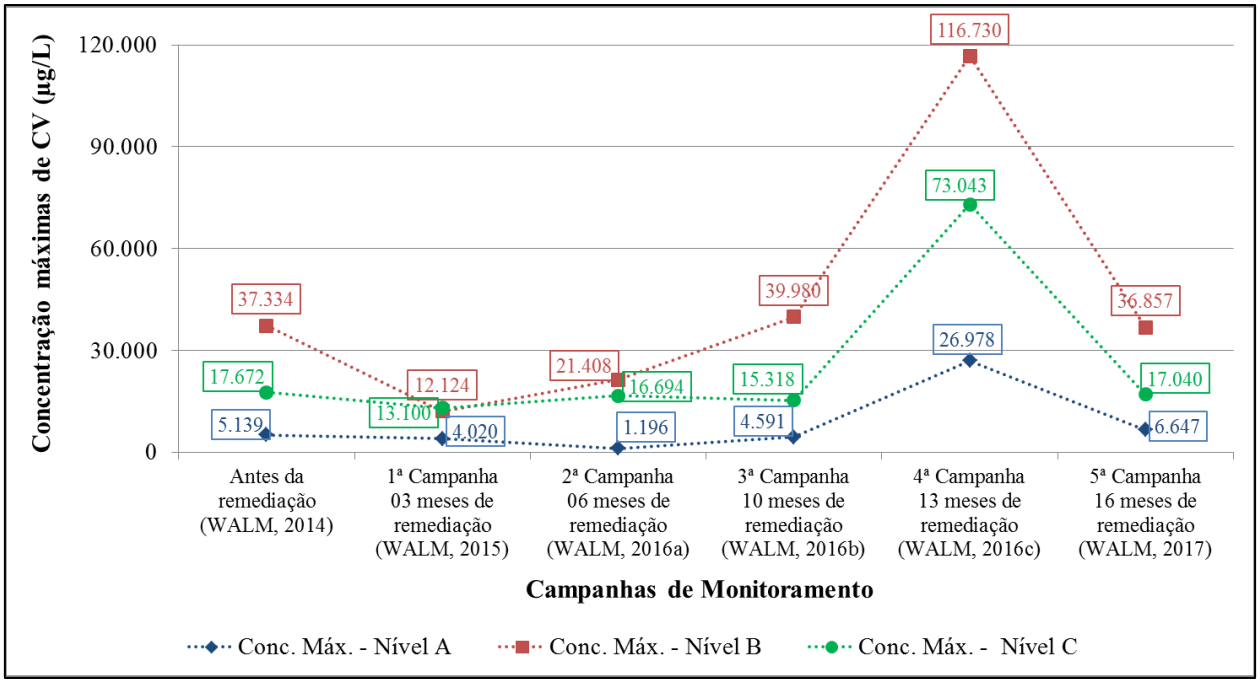


Figura 35 - Concentrações máximas de CV por campanha e por nível

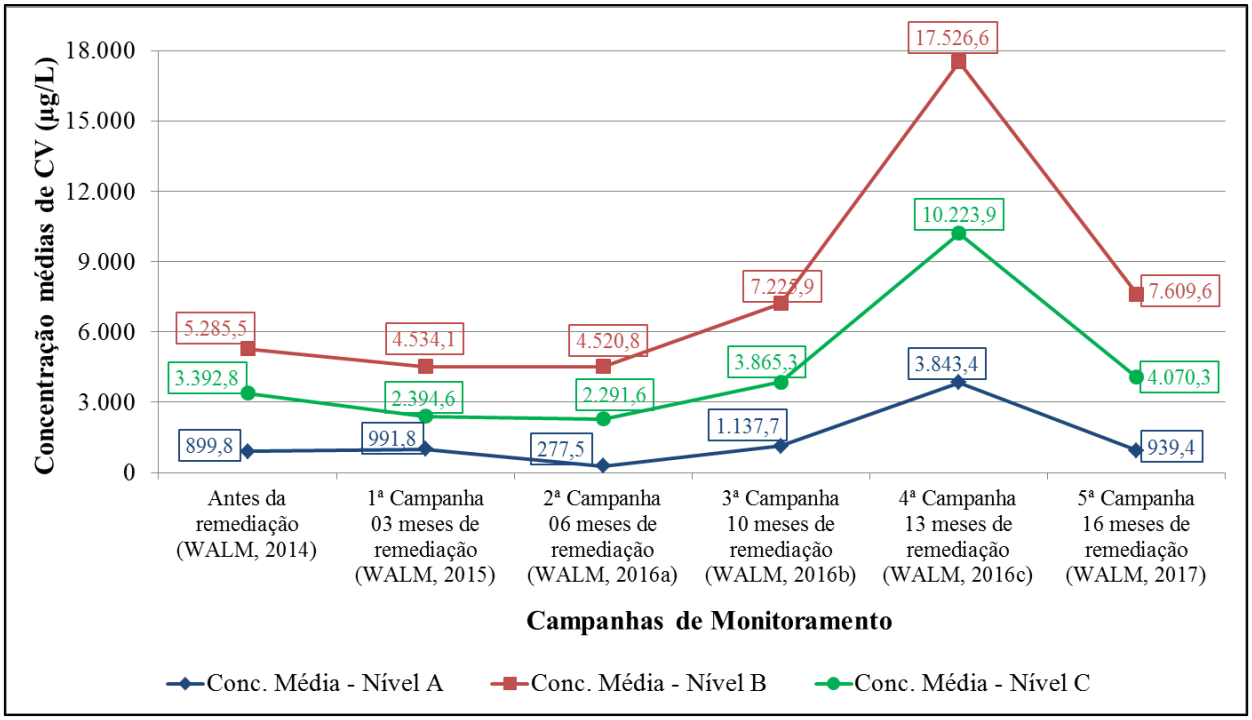
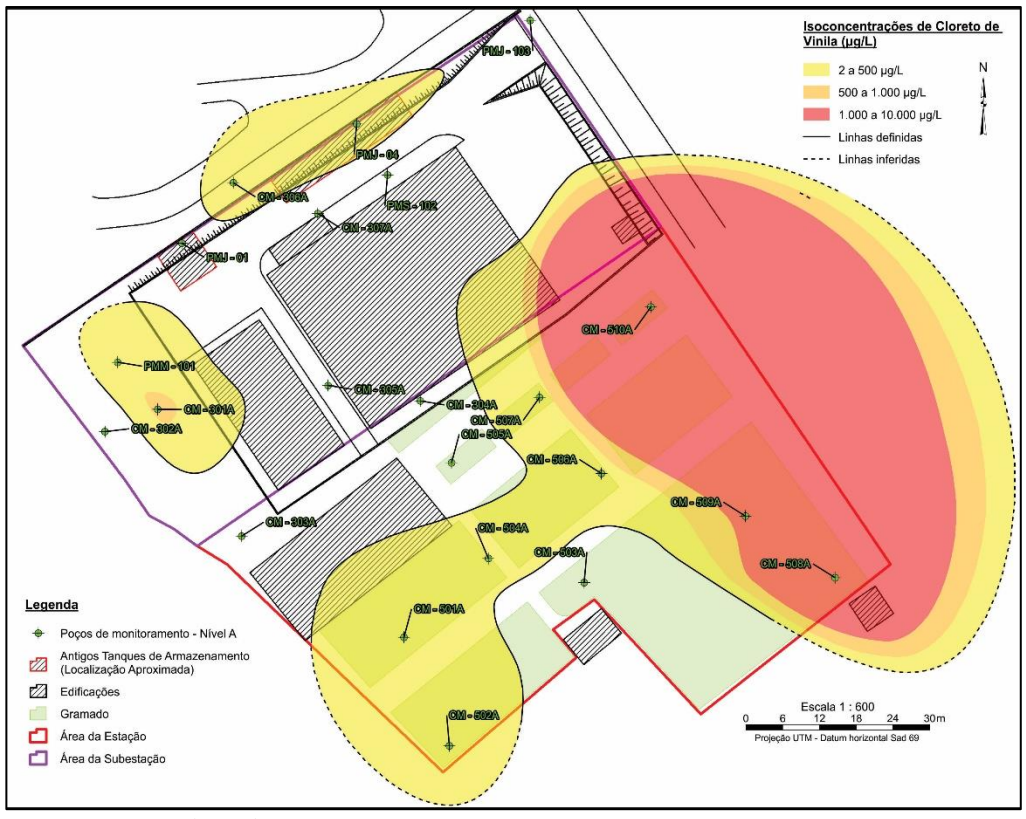


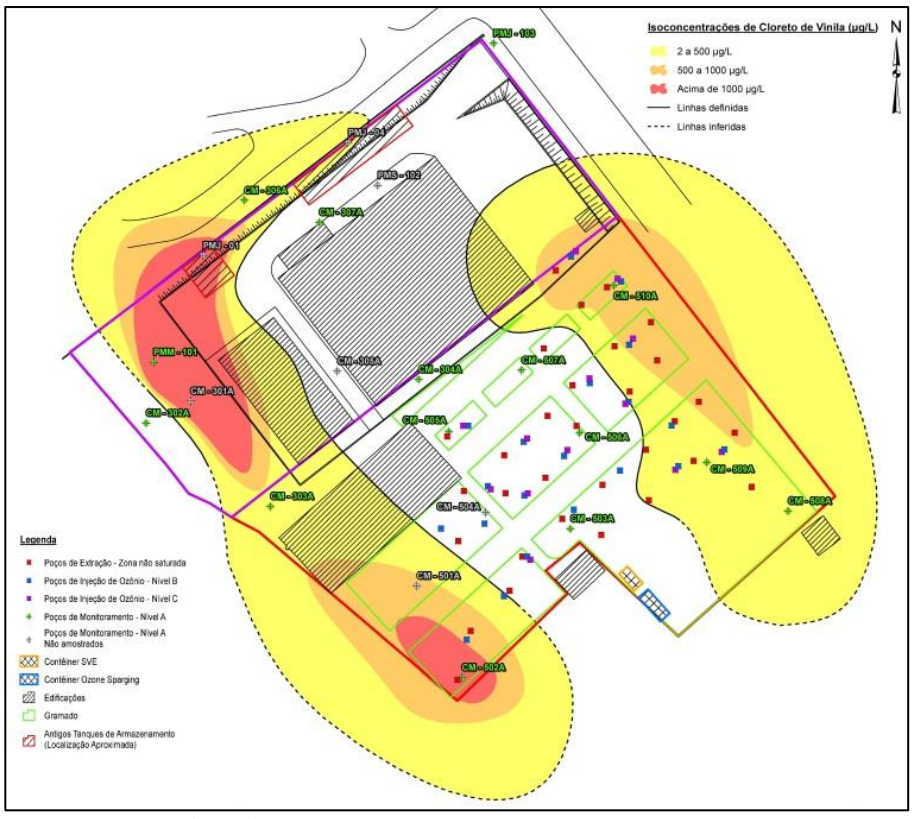
Figura 36 - Concentrações médias de CV por campanha e por nível

As Figuras 37 a 42 mostram o comportamento das plumas de CV no nível mais raso (A). É possível verificar a pluma extensa com concentrações elevadas na porção nordeste da área de estudo no período anterior à remediação – *Baseline* (WALM, 2014). Os dois estudos seguintes (WALM, 201; WALM, 2016a), baseados nas campanhas de amostragem que ocorreram 3 e 6 meses após o início da remediação, indicaram redução tanto nas áreas das plumas de CV como nas concentrações mais elevadas nesse nível. A partir do estudo seguinte (WALM, 2016b), com amostragem executada 10 meses após o início da remediação, notam-se concentrações mais elevadas em poços de monitoramento localizados nas porções de montante da área de estudo, com destaque para os resultados do 4º Monitoramento (WALM, 2016c), em conjunto com um aumento das áreas das plumas de CV.



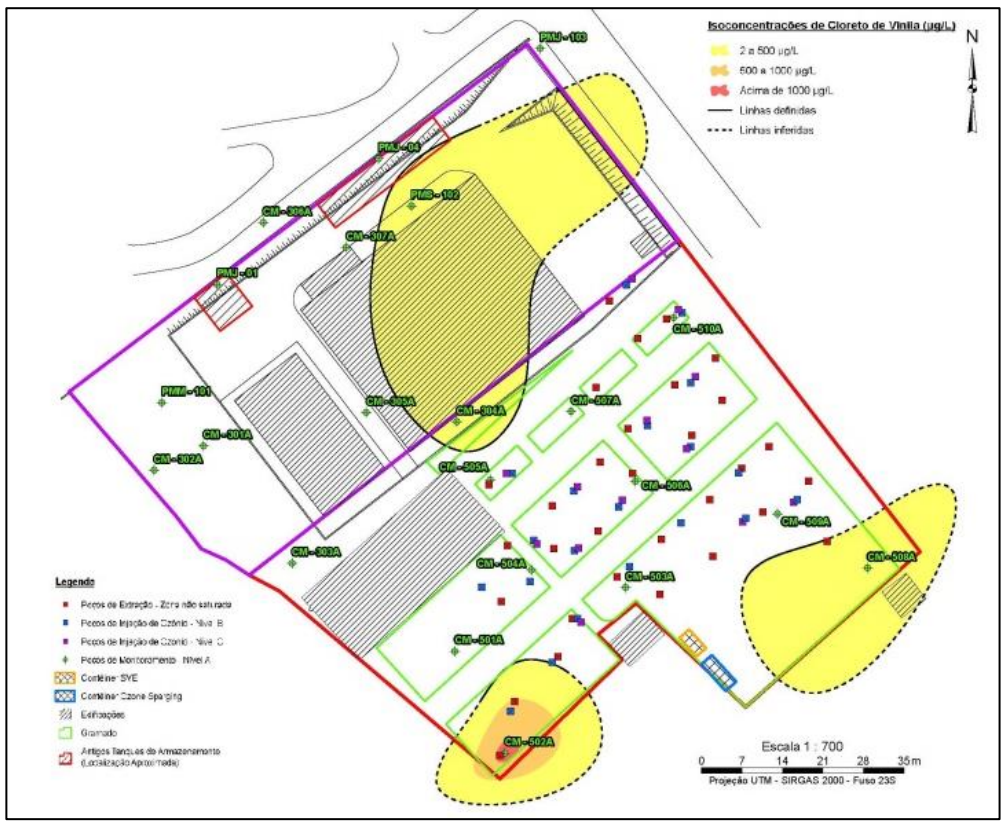
Fonte: WALM (2014)

Figura 37 - Pluma de CV – nível A - 2014



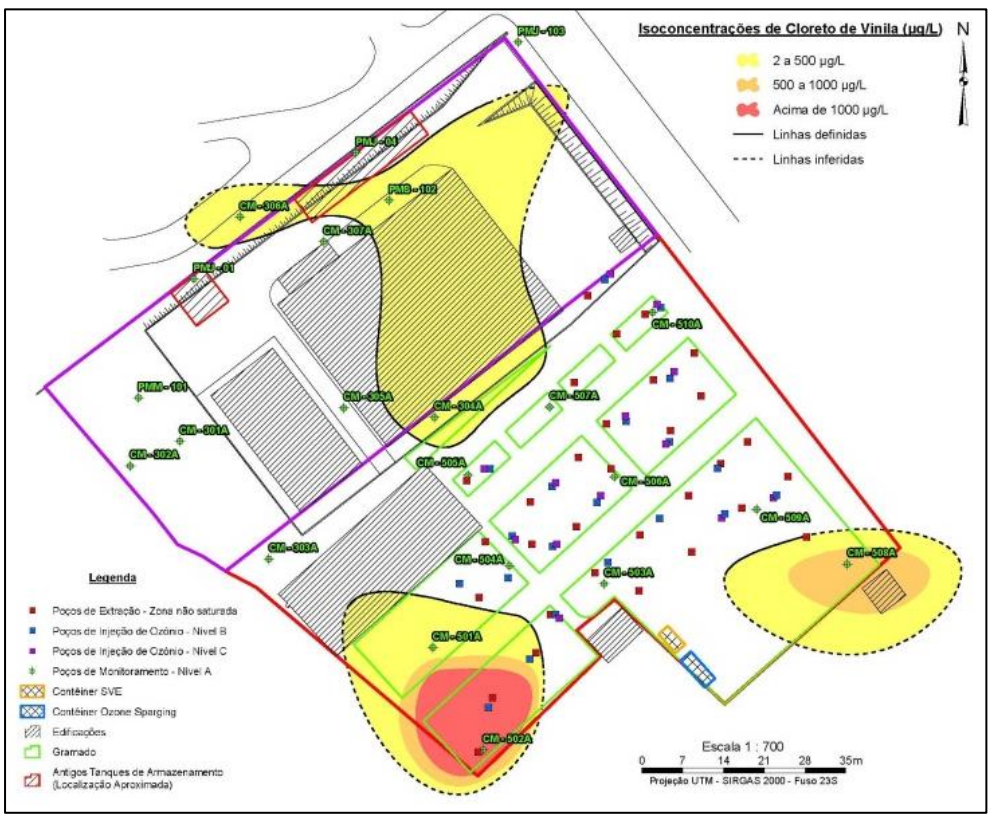
Fonte: WALM (2015)

Figura 38 - Pluma de CV – nível A – Ago/2015



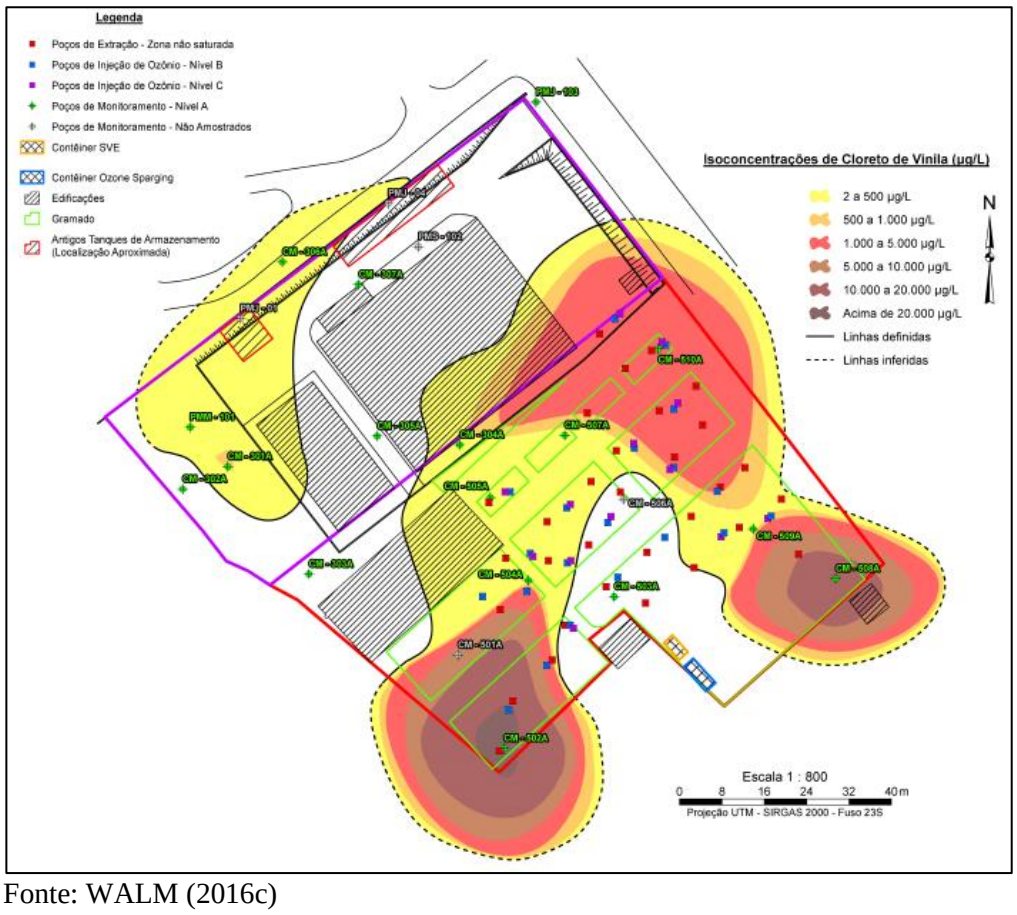
Fonte: WALM (2016a)

Figura 39 - Pluma de CV – nível A – Nov/2015



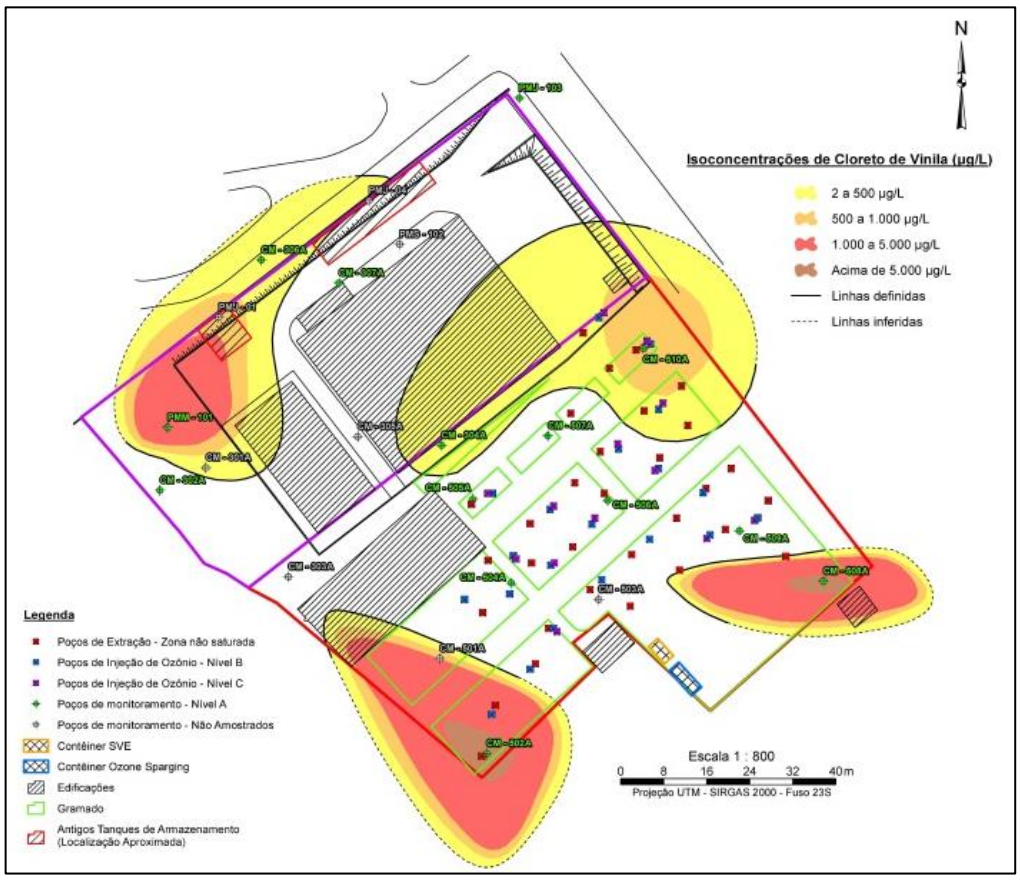
Fonte: WALM (2016b)

Figura 40 - Pluma de CV – nível A – Fev/2016



Fonte: WALM (2016c)

Figura 41 - Pluma de CV – nível A – Mai/2016

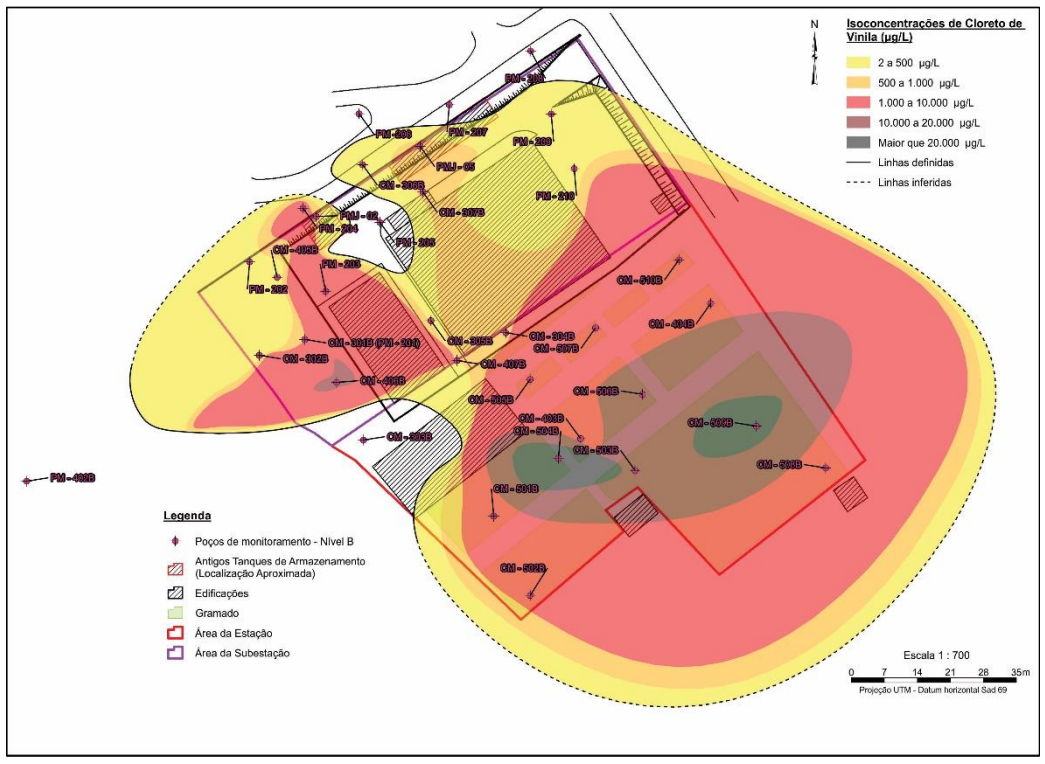


Fonte: WALM (2017)

Figura 42 - Pluma de CV – nível A – Ago/2016

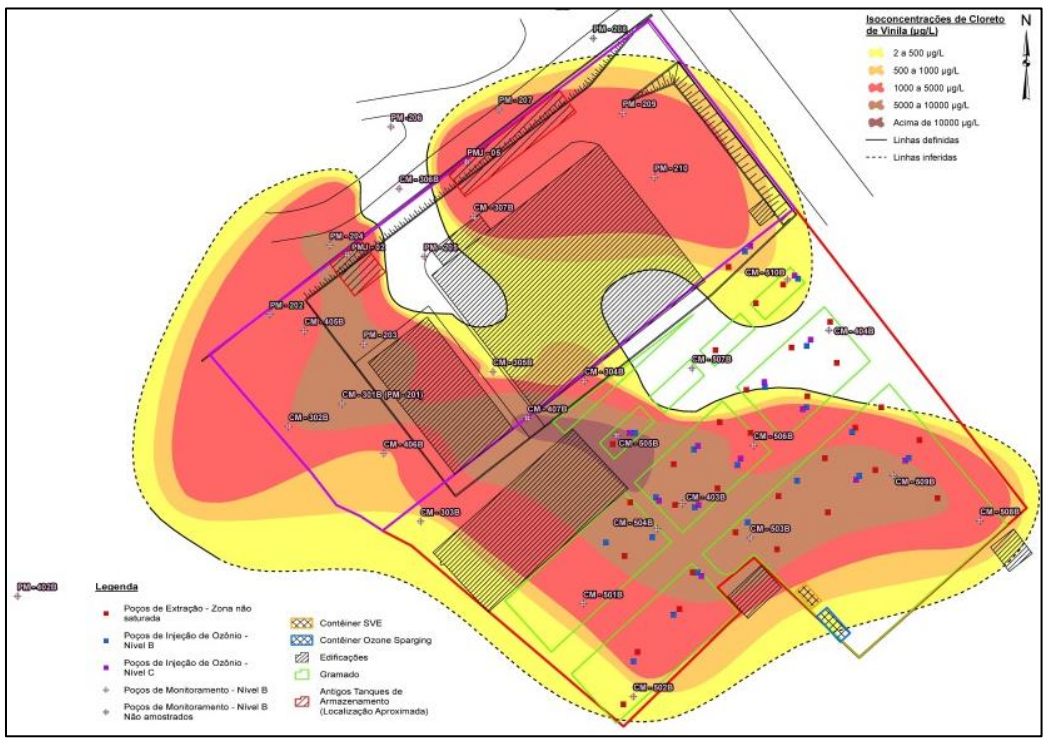
As Figuras 43 a 44 apresentam as configurações das plumas das contaminações em águas subterrâneas por cloreto de vinila no nível B (profundidade intermediária). De acordo com a caracterização da área de estudo apresentada no item 4.2, sobretudo do meio físico local (como os ensaios de condutividade hidráulica, perfis geotécnicos e potenciometria), esperava-se que a maior porção da massa de contaminantes de área de estudo estivesse nessa profundidade intermediária. Nas Figuras 35 e 36 observou-se que as concentrações máximas e médias dos poços de monitoramento de nível B são as mais elevadas em todas as campanhas de monitoramento, comprovando a expectativa de que a maior parte da massa de contaminantes estaria na profundidade intermediária.

Como nos poços de nível raso, observou-se tendência de redução das concentrações médias e máximas na 1ª campanha de monitoramento (WALM, 2015) e de elevação das concentrações nos poços de monitoramento intermediários (nível B) a partir da 2ª campanha de monitoramento (WALM, 2016a), com pico de concentrações na 4ª campanha (WALM, 2016c). Nesta, a extensão da pluma aumentou e concentrações de CV superaram 20.000 µg/L.



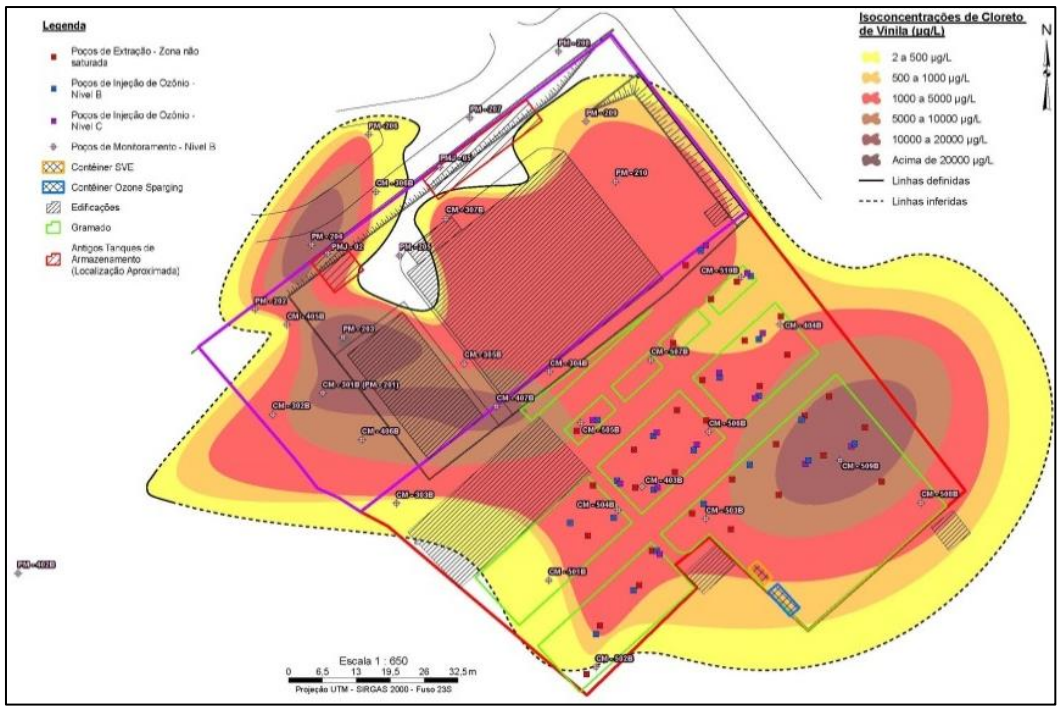
Fonte: WALM (2014)

Figura 43 - Pluma de CV – nível B - 2014



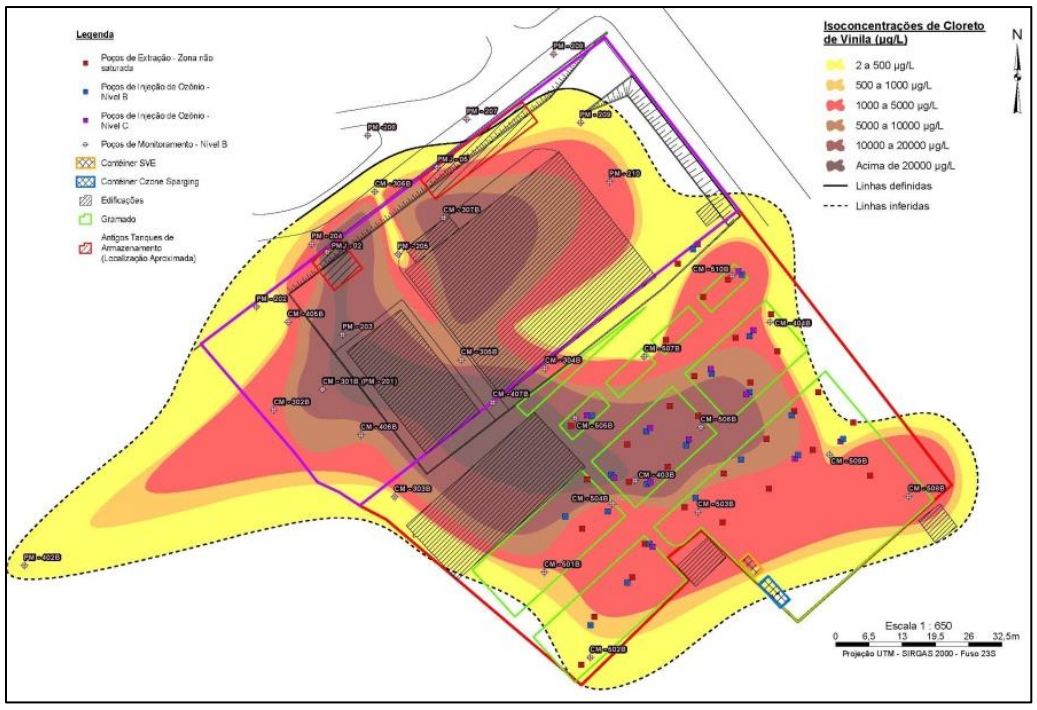
Fonte WALM (2015)

Figura 44 - Pluma de CV – nível B – Ago/2015



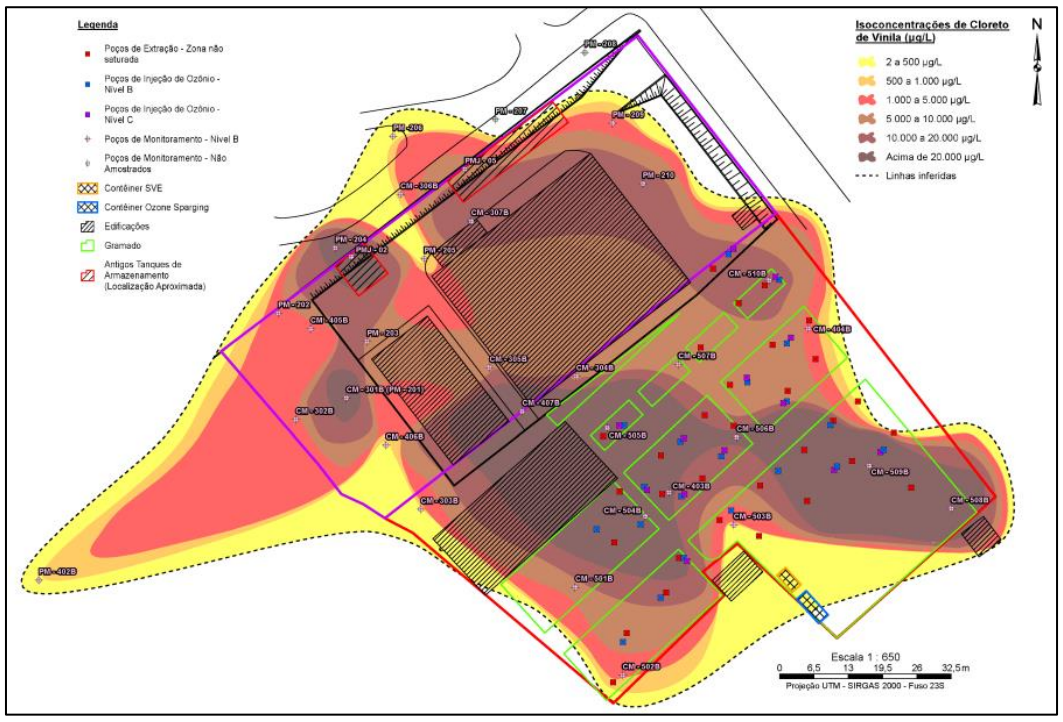
Fonte: WALM (2016a)

Figura 45 - Pluma de CV – nível B – Nov/2015



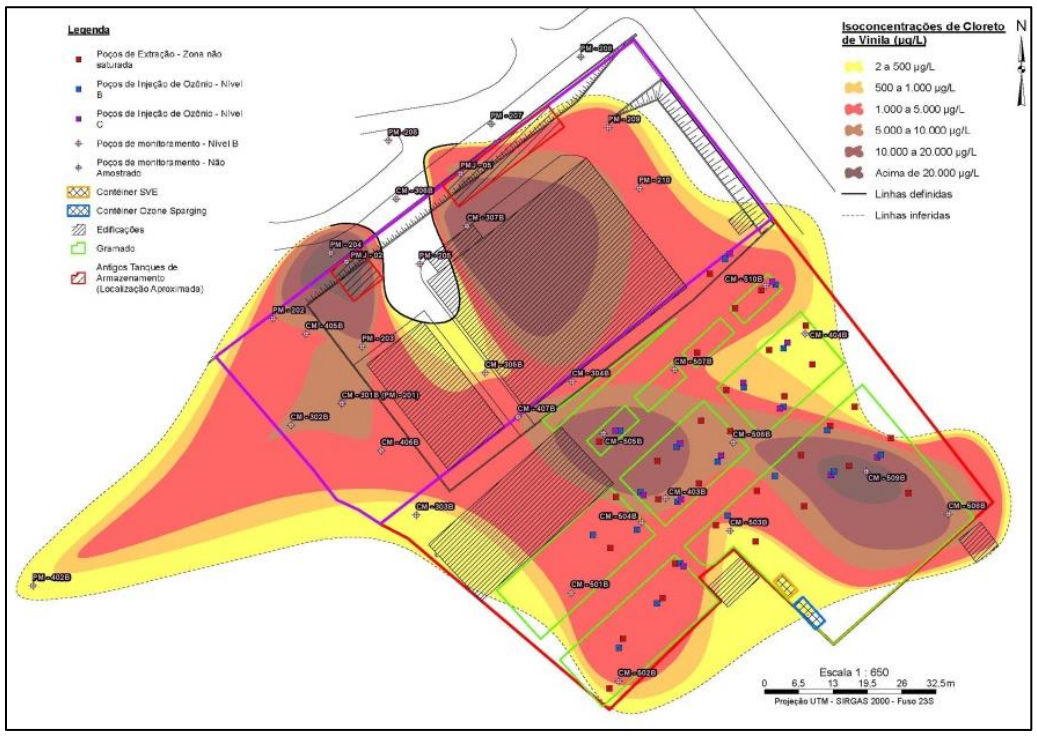
Fonte: WALM (2016b)

Figura 46 - Pluma de CV – nível B – Fev/2016



Fonte: WALM (2016c)

Figura 47 - Pluma de CV – nível B – Mai/2016



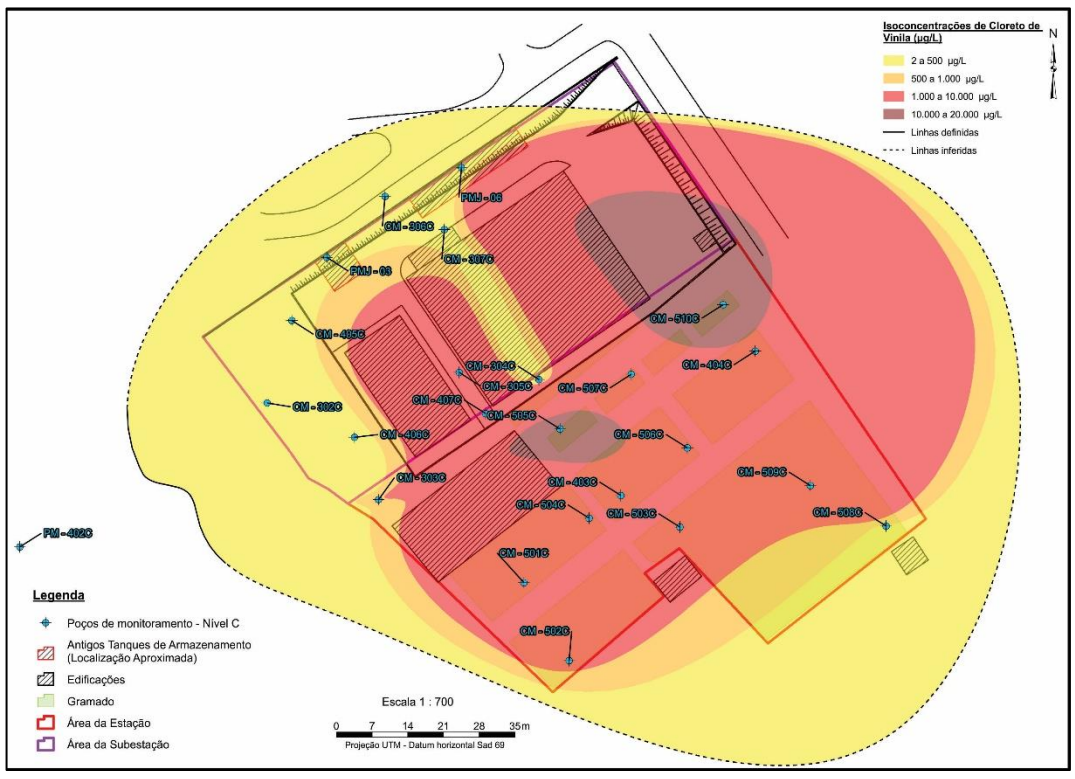
Fonte: WALM (2017)

Figura 48 - Pluma de CV – nível B – Ago/2016

Conforme já mencionado, os poços de monitoramento profundos (nível C) exibiram, no geral, condutividade hidráulica menor do que os poços intermediários (nível B). Assim, as plumas de contaminação de CV referentes aos poços profundos, representadas nas Figuras 49 a 54, apresentavam menores extensões e concentrações do que as plumas de nível B.

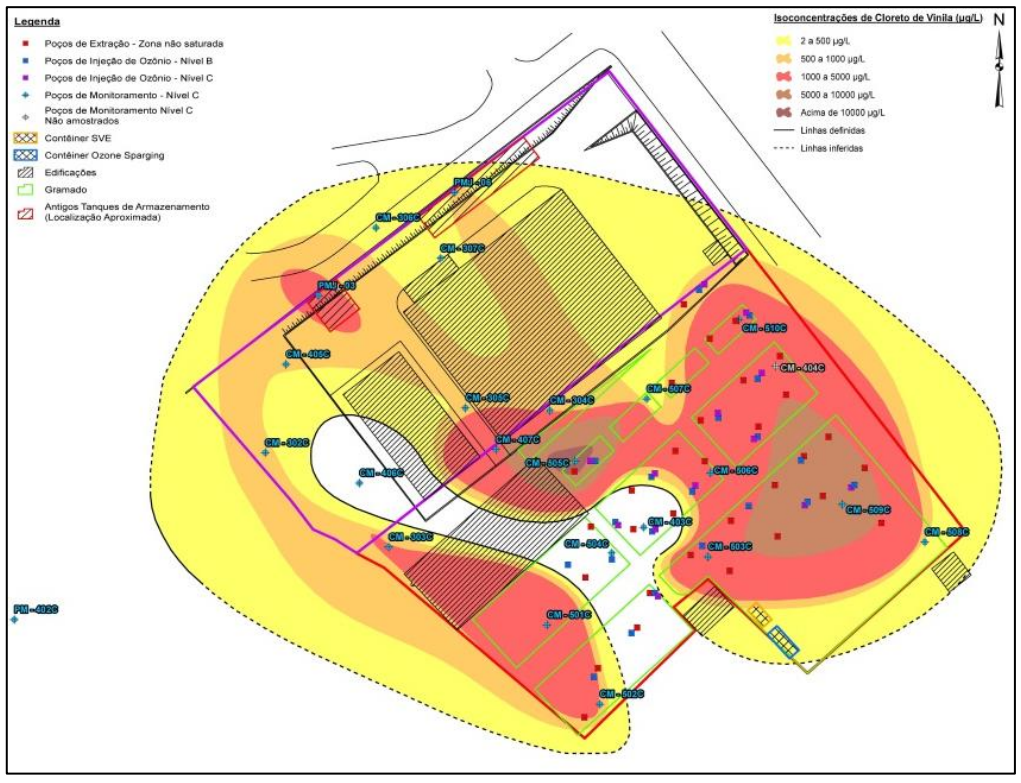
Também se verifica redução das concentrações na 1ª campanha de monitoramento (WALM, 2015), seguida de tendência de aumento a partir da 2ª campanha de monitoramento (WALM, 2016a), com pico das concentrações máximas e médias na 5ª campanha de monitoramento (WALM, 2017). É também possível constatar que o *hot spot* deste nível está localizado na porção central da área de estudo, sobretudo no poço CM-505C.

Além disso, nota-se redução de área total e das áreas relativas às maiores concentrações na configuração das plumas nas 1ª, 2ª e 3ª campanhas de monitoramento (WALM, 2015; WALM, 2016a e WALM, 2016b). Já a pluma de CV do estudo seguinte (WALM, 2016c) apresentou tanto aumento de área total como das áreas relativas às maiores concentrações, seguida de nova redução das dimensões no último estudo avaliado (WALM, 2017).



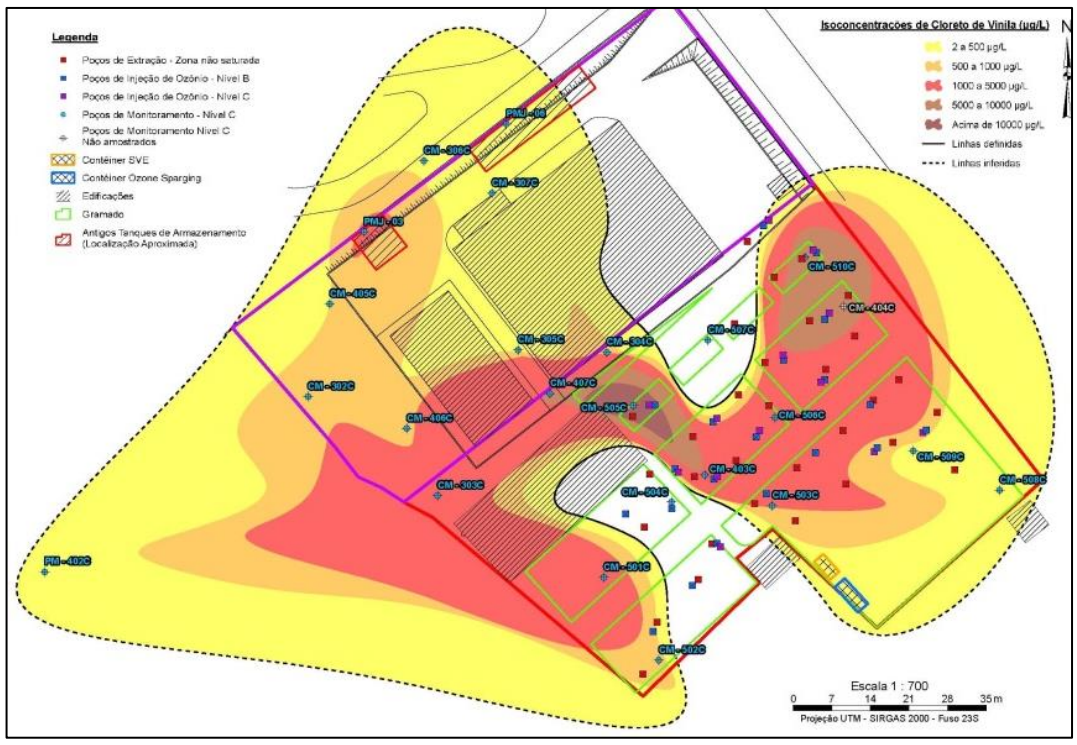
Fonte: WALM (2014)

Figura 49 - Pluma de CV – nível C - 2014



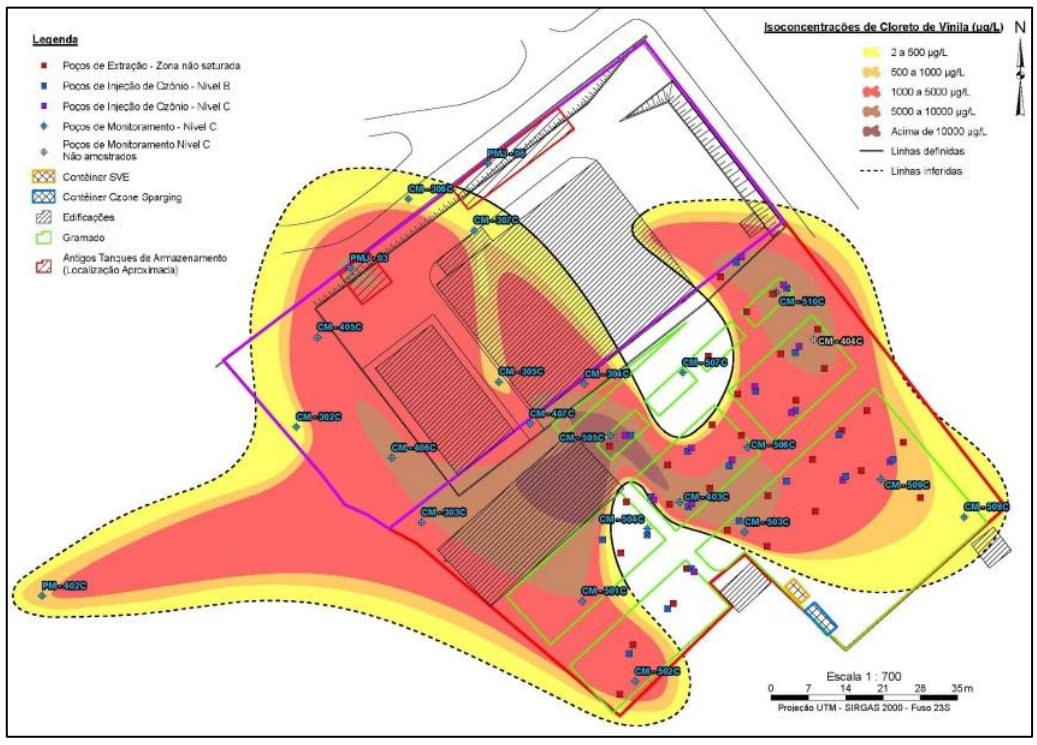
Fonte WALM (2015)

Figura 50 - Pluma de CV – nível C – Ago/2015



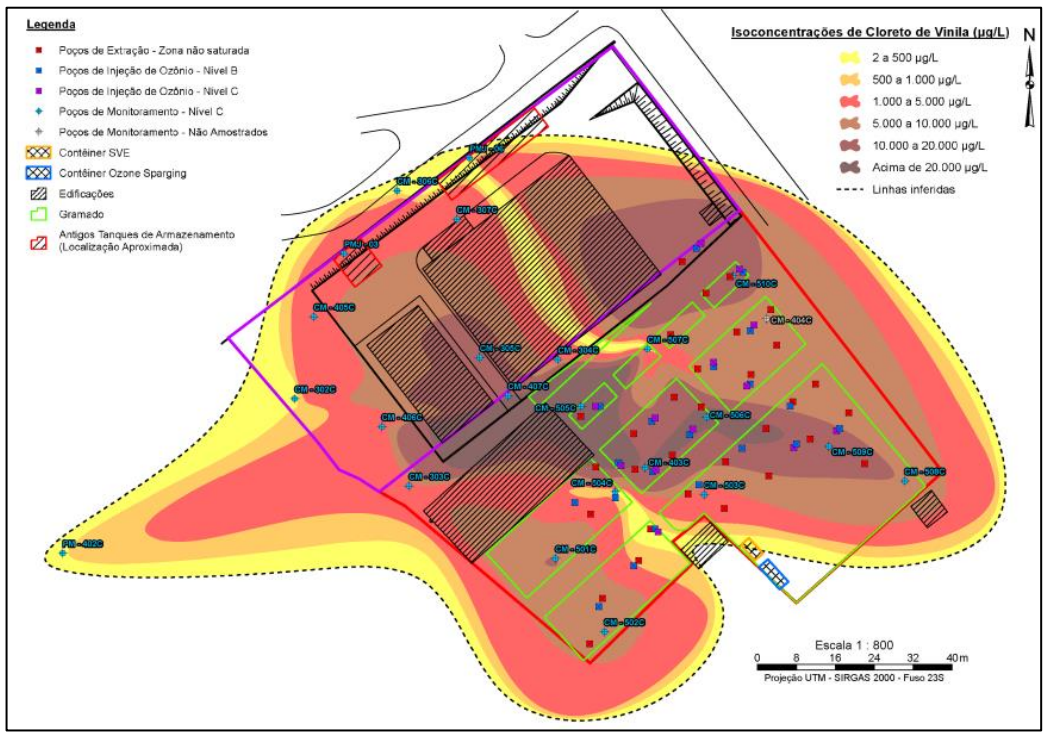
Fonte: WALM (2016a)

Figura 51 - Pluma de CV – nível C – Nov/2015



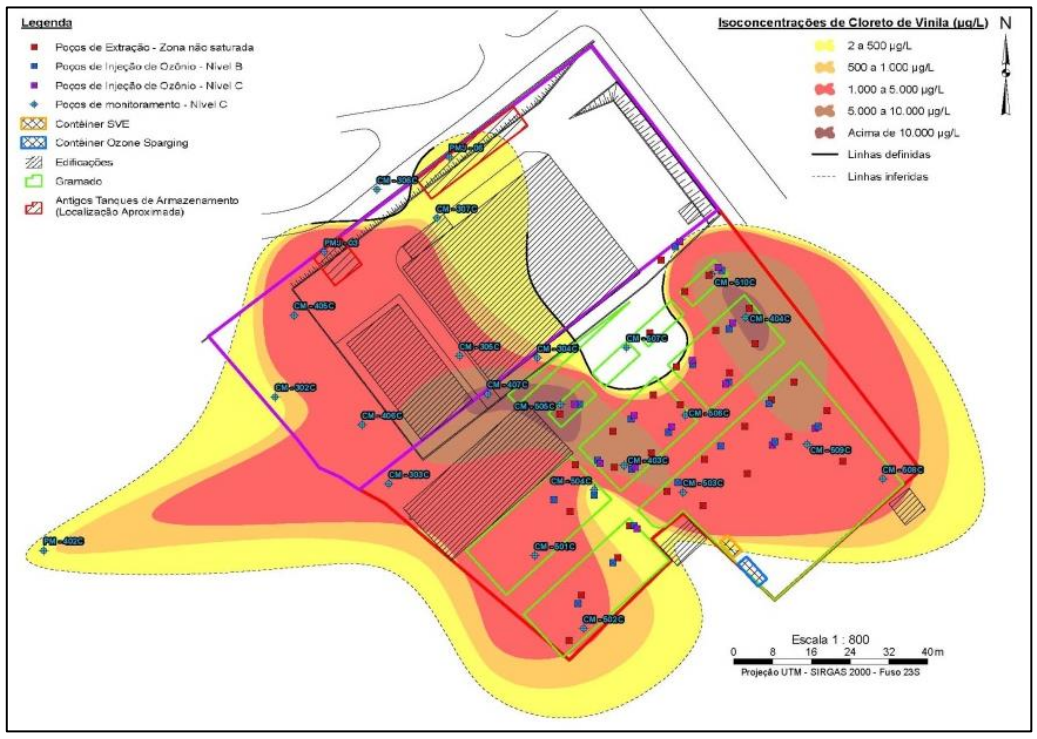
Fonte: WALM (2016b)

Figura 52 - Pluma de CV – nível C – Fev/2016



Fonte: WALM (2016c)

Figura 53 - Pluma de CV – nível C – Mai/2016



Fonte: WALM (2017)

Figura 54 - Pluma de CV – nível C – Ago/2016

A partir das plumas de contaminação de cloreto de vinila nos estudos mencionados, da *Baseline* (WALM, 2014) até a 5ª Campanha de Monitoramento (WALM, 2017), foi possível também calcular a massa de contaminantes na área de estudo, com as seguintes condições:

- Espessura média: No nível A, utilizou-se a espessura entre o NA médio de cada campanha até 7,5 metros (metade da distância entre as bases dos poços de nível A e B). Já no nível B, foi empregada a espessura entre 7,5 metros até 10,5 metros (metade da distância entre as bases dos poços de nível B e C). Por fim, no nível C foi utilizada a espessura de 10,5 até 13,5 metros, seguindo o mesmo padrão;
- Área da pluma: Consideraram-se apenas os valores de áreas das plumas de contaminação fornecidos pelo AutoCad®, compreendidas nos limites da área de estudo, mesmo sabendo-se que as áreas das plumas ultrapassam esses limites;
- Volume aparente: Produto da área da pluma pela espessura média;
- Volume total da pluma: Produto do volume aparente pela porosidade total da área de estudo (40%);
- Concentração média: Média dos intervalos de concentração;
- Massa dos contaminantes: Produto do volume total da pluma pela concentração média.

Algumas dessas hipóteses são simplificadoras. Por exemplo, em alguns conjuntos multiníveis o poço em nível C ainda apresenta contaminação, indicando que talvez haja contaminante em cotas mais profundas; porém, por falta de informações, adotou-se o nível C como limite inferior da pluma. Outro exemplo é a necessidade já mencionada de definição dos limites das plumas de fase dissolvida dentro da área de estudo para o cálculo das áreas.

Os resultados das massas de cloreto de vinila por nível são apresentados na Figura 55.

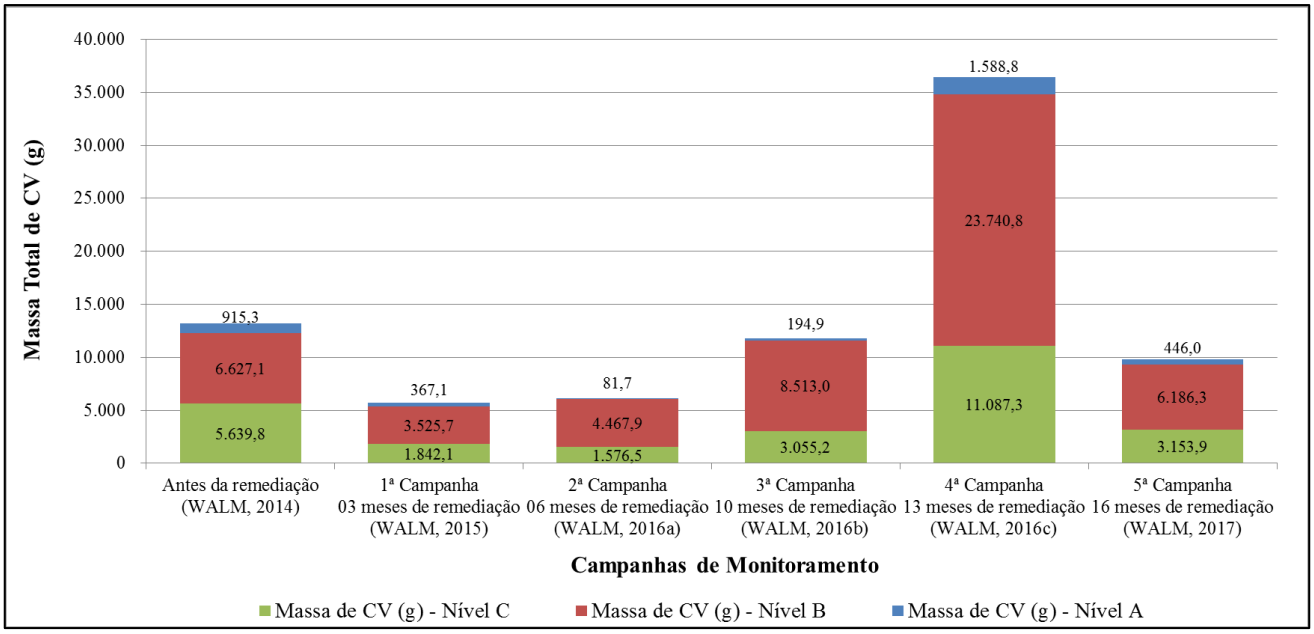


Figura 55 - Massa de CV (g) por campanha e por nível

Assim como as plumas de contaminação e concentrações máximas e médias por nível, é possível notar a mesma tendência do comportamento da massa total de CV ao longo dos estudos realizados. Observa-se redução da massa total entre o *baseline* e a 1ª Campanha de Monitoramento (WALM, 2015) e posterior aumento da massa a partir da 2ª Campanha (WALM, 2016a), com valor máximo na 4ª Campanha de Monitoramento (WALM, 2016c).

6.3. Discussão dos resultados

Conforme mencionado no item 3.1, a presença do cloreto de vinila não é natural. As fontes antropogênicas estariam associadas à produção de PVC, o que não se enquadra com o uso pretérito da área de estudo. Destaca-se que nesta também foram encontrados outros contaminantes do grupo organoclorados, sobretudo tricloroeteno, o que pode ser a origem das altas concentrações de CV encontradas no meio subsuperficial. Assim, associou-se a presença do cloreto de vinila na área de estudo à degradação de compostos organoclorados utilizados em solventes (WHO, 1999).

Os parâmetros pressão de vapor e constante da Lei de Henry indicam que o cloreto de vinila é altamente volátil (ATSDR, 1990) e a volatilização do CV é um mecanismo de transporte significante deste contaminante em águas superficiais (SMITH e DRAGUN, 1984). A técnica de *ozone sparging* possibilitaria o contato do contaminante com a mistura de

ar e ozônio, propiciando sua degradação por oxidação e, também, volatilização, com recuperação dos vapores por um sistema de extração.

O ozônio gasoso pode ser dissolvido na fase aquosa e reagir com os compostos orgânicos voláteis presentes em água (HENRY e WARNER, 2002). Portanto, o ozônio também degradaria o contaminante na fase dissolvida.

Contudo, nota-se que os resultados apresentados a partir das campanhas de monitoramento e plumas de contaminação não seguiram tendência de redução ao longo do tempo, já que houve aumento das concentrações e plumas de contaminação a partir da 2ª campanha de monitoramento (WALM, 2016a), executada 6 meses após o início da remediação, com valores máximos verificados na 4ª Campanha (WALM, 2016c), realizada 13 meses após o início da remediação. Apesar disso, houve uma redução considerável na 5ª campanha (WALM, 2017), executada 16 meses após o início da remediação.

Vale relembrar que, com base na análise dos parâmetros físico-químicos de pontos de controle na área de estudo, concluiu-se que o oxidante (ozônio) alcançou as profundidades desejadas e que a oxidação de fato ocorreu no meio subsuperficial.

A contradição inesperada na análise de dados pode ser assim resumida: o oxidante atingiu as profundidades desejadas e a oxidação ocorreu nessas profundidades; porém, a massa de contaminante, que diminuiu nos primeiros meses de operação dos sistemas de remediação, começou a aumentar posteriormente, com auge após 13 meses de remediação. Uma possibilidade é a transferência de massa entre fases, uma vez que a técnica de *ozone sparging* pode volatilizar o contaminante e provocar a realimentação da pluma dissolvida. Outra possibilidade é simplesmente o aporte externo de contaminante.

Portanto, deve ser revisto o modelo conceitual da área de estudo, investigando a possibilidade de existência de uma fonte primária na área ou aporte de contaminação proveniente de áreas vizinhas.

6.4. Revisão do modelo conceitual da área de estudo

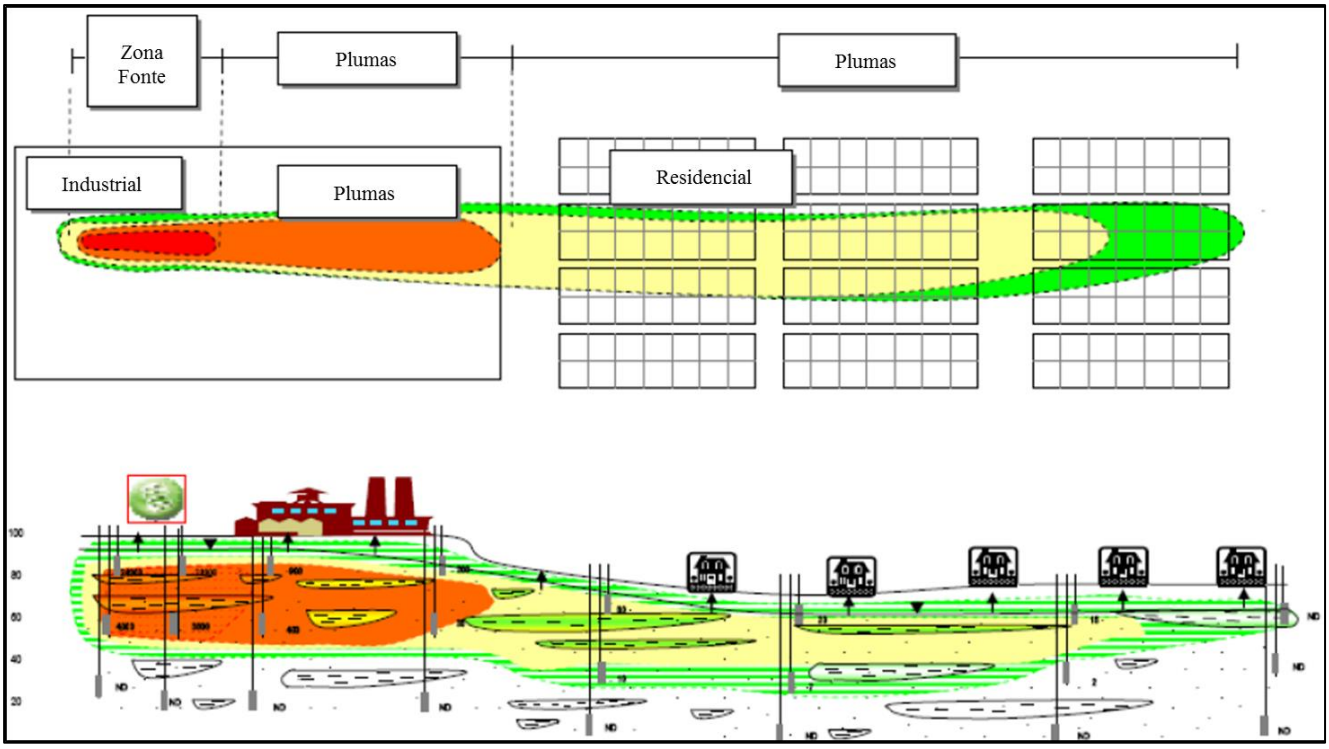
A Decisão de Diretoria CETESB nº 038/2017/C (CETESB, 2017) descreve modelo conceitual como sendo o relato escrito, acompanhado de representação gráfica, dos processos associados ao transporte das substâncias químicas de interesse na área investigada, desde as fontes potenciais, primárias e secundárias de contaminação, até os potenciais ou efetivos receptores. Este relato deveria conter a identificação das substâncias químicas de interesse, das fontes de contaminação, dos mecanismos de liberação das substâncias, dos meios pelos

quais as substâncias serão transportadas, dos receptores e das vias de ingresso das substâncias nos receptores.

As contaminações em água subterrânea estão disseminadas por toda a área de estudo, não sendo possível apontar com segurança as áreas fontes, como apresentado no item 4.1. Baek e Lee (2011) comentam que, ao contrário de contaminação na fase sólida do solo, é difícil localizar ou identificar as fontes exatas de contaminação das águas subterrâneas por conta da movimentação das plumas de acordo com o fluxo de água subterrâneo; tais dificuldades resultam em longas disputas ou ações judiciais entre os atores envolvidos e podem impedir ou atrasar as medidas de remediação.

Deve ser considerada também a possibilidade de transferência não intencional de CV da água subterrânea para a zona vadosa (CHONG e MAYER, 2017), em função do mecanismo de *air sparging* para inserção do ozônio no meio subterrâneo, ressaltando-se que na área de estudo adotou-se conjuntamente a técnica de remediação de extração de vapores (SVE). Essas transferências de fases e de massas de contaminantes provenientes de solventes organoclorados foram resumidas no ‘Modelo dos 14 compartimentos’ (14-*Compartment Model*) (VANDERKOOY et al., 2014), conforme Figura 5.

A Figura 56 mostra a seção de área contaminada por um grande derramamento de PCE (DNAPL), ilustrando que as zonas fonte (em que o derramamento de PCE teria ocorrido) apresentam as maiores concentrações dos contaminantes e geram plumas de contaminação por extensas áreas a jusante. Também é possível observar contaminações adsorvidas nos solos, tanto nas zonas fontes como nas áreas adjacentes a jusante. Da mesma forma, nota-se que as plumas de fase dissolvida (tanto nas zonas fontes como nas áreas a jusante) podem gerar contaminações de vapor através das transferências de fases dos contaminantes.



Fonte: Adaptado de SALE e NEWELL (2011)

Figura 56 - Seção de área contaminada por um grande derramamento de PCE (DNAPL)

Para o estudo de caso avaliado nesta dissertação, foram disponibilizados extensos dados relativos à contaminação em água subterrânea, poucos resultados relativos à contaminação em fase adsorvida e nenhuma menção à presença de DNAPL ou vapores no solo. A Tabela 3 apresenta a distribuição de contaminantes organoclorados entre as fases vapor, DNAPL, dissolvida e adsorvida para um solo heterogêneo com contaminação em estágio avançado de degradação, situação que se aproximaria do estudo de caso, pois se estima que as contaminações na área de estudo seriam provenientes de uma antiga fonte relacionada a indústria que ocupou a área e encerrou sua operação na década de 1960.

Segundo a Tabela 3, grande parte da massa de contaminantes estaria localizada nas zonas transmissivas das plumas de contaminação nas fases dissolvida e adsorvida, sem presença de DNAPL e com baixas concentrações na fase vapor. O estudo de caso realmente indica altas concentrações dos contaminantes na fase dissolvida nas zonas transmissivas (nível B), mas não há informações sobre contaminações nas fases retida e de vapor. A ausência de informações relativas às fases retidas e de vapores indica necessidade de aperfeiçoamento e maior detalhamento do modelo conceitual da área de estudo.

Sugere-se que o detalhamento do modelo conceitual da área de estudo seja realizado com investigação dos possíveis contaminantes na fase de vapor presentes na zona vadosa e

através de sondagens de alta resolução. A caracterização por alta resolução (*high resolution site characterization*) é baseada em técnicas e estratégias que utilizam medições e densidade de amostragem em uma escala apropriada para definir a distribuição de contaminantes e as características físicas em que eles estão inseridos, de forma a suportar uma remediação mais rápida e efetiva (USEPA, 2018). As tecnologias comumente associadas à alta resolução incluem equipamentos com sensores com resultados em tempo real e outros que geram informações provenientes do campo, formando grandes quantidades de informação que caracterizam a base da alta resolução.

Para a área de estudo, poderiam ser realizadas sondagens com sensor MIP (*Membrane Interface Probe*), que forneceria (através de dados indiretos) concentrações de possíveis contaminantes na subsuperfície, conforme as sondagens avançam em profundidade. Através dessas leituras, também seria possível determinar as profundidades indicadas para coleta de amostras de solo para verificação da presença de contaminantes por meio de ensaios laboratoriais. Essas tecnologias de alta resolução apresentam um alto custo de execução, entretanto os fornecedores estimam que seu uso traga redução nos custos de remediação, uma vez que permitem maior conhecimento sobre a área de estudo.

Outra hipótese em discussão é a presença de fontes primárias na área de estudo, que poderia ser descartada ou confirmada com o auxílio de ensaios geofísicos na área. Contudo, para que tal atividade seja realizada, devem ser avaliadas algumas especificidades da área de estudo, como a presença de cabos e fiação elétrica de alta tensão, que sabidamente interferem nos resultados dos ensaios geofísicos. Em função dessas limitações, os ensaios ainda não foram realizados na área de estudo.

É possível supor também que as áreas fontes estejam localizadas a montante, a uma distância razoável da área de estudo, trazendo novos aportes de contaminante e tornando o problema da remediação ainda mais complexo. O uso pretérito da área era estritamente industrial, como a presença da VEMAG entre os anos 50 e 60, em período anterior à criação do órgão ambiental paulista (CETESB). Tais fatos somados ao desmembramento da área industrial inicial explicam a dificuldade em encontrar registros ou plantas baixas que possam indicar a localização de possíveis fontes de contaminação externas à área de estudo. Como a indústria abarcava área maior do que a de estudo, é possível que outros focos externos estejam contribuindo para a contaminação da área. Os contaminantes podem estar sendo carregados pelas águas subterrâneas em direção ao rio.

Apesar de todos estes fatores, a Lei Estadual de São Paulo nº 13.577, de 08 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e

gerenciamento de áreas contaminadas, prevê no Artigo 13 que "*São considerados responsáveis legais e solidários pela prevenção, identificação e remediação de uma área contaminada: o causador da contaminação e seus sucessores, o proprietário da área, o superficiário, o detentor da posse efetiva, quem dela se beneficiar direta ou indiretamente*".

Assim, embora haja indícios de que o modelo conceitual da área de estudo deva ser revisado, tanto pela possibilidade de transferência de massa de contaminantes entre fases dentro da área de estudo, como de contribuição de áreas adjacentes localizadas a montante para contaminação da área de estudo, devem ser executadas ações de intervenção / remediação na área de estudo, com o objetivo de abatimento das concentrações em fase dissolvida e/ou eliminação das vias de exposição dos receptores.

Fica evidente, no entanto, que é imprescindível um planejamento regional conjunto de investigação e remediação para áreas contaminadas em regiões urbanas complexas, aqui definidas como "áreas urbanas com diferentes usos e ocupação do solo e alterações ao longo do tempo, posteriormente desmembradas ou não". As ações de intervenção / remediação em áreas individuais podem se tornar onerosas e de longo período de execução, representando um custo para a sociedade em termos de energia, insumos e do próprio uso da área para atividades urbanas.

6.5. Processos urbanos que podem influir na remediação

Além do próprio processo de gerenciamento da área contaminada e da complexidade do comportamento dos contaminantes da área de estudo, verificou-se a ocorrência de obras de infraestrutura localizadas a jusante da área de estudo, com a implantação de um reservatório como instrumento de controle de cheias da região (piscinão).

O 'Piscinão' foi construído entre dezembro de 2012 e fevereiro de 2017, em uma área de 70 mil metros quadrados, dividido em três células conectadas por galerias subterrâneas, com capacidade total de 850 mil metros cúbicos e até 23 metros de profundidade (DAEE, 2016). Durante as obras, foram retirados 138,3 mil metros cúbicos de material contaminado (SÃO PAULO, 2017). A Figura 57 apresenta a localização da área de estudo, objeto da investigação e remediação abordada nesta dissertação, destacada em vermelho, bem como a localização do piscinão, atualmente em operação (Áreas A, B e C).

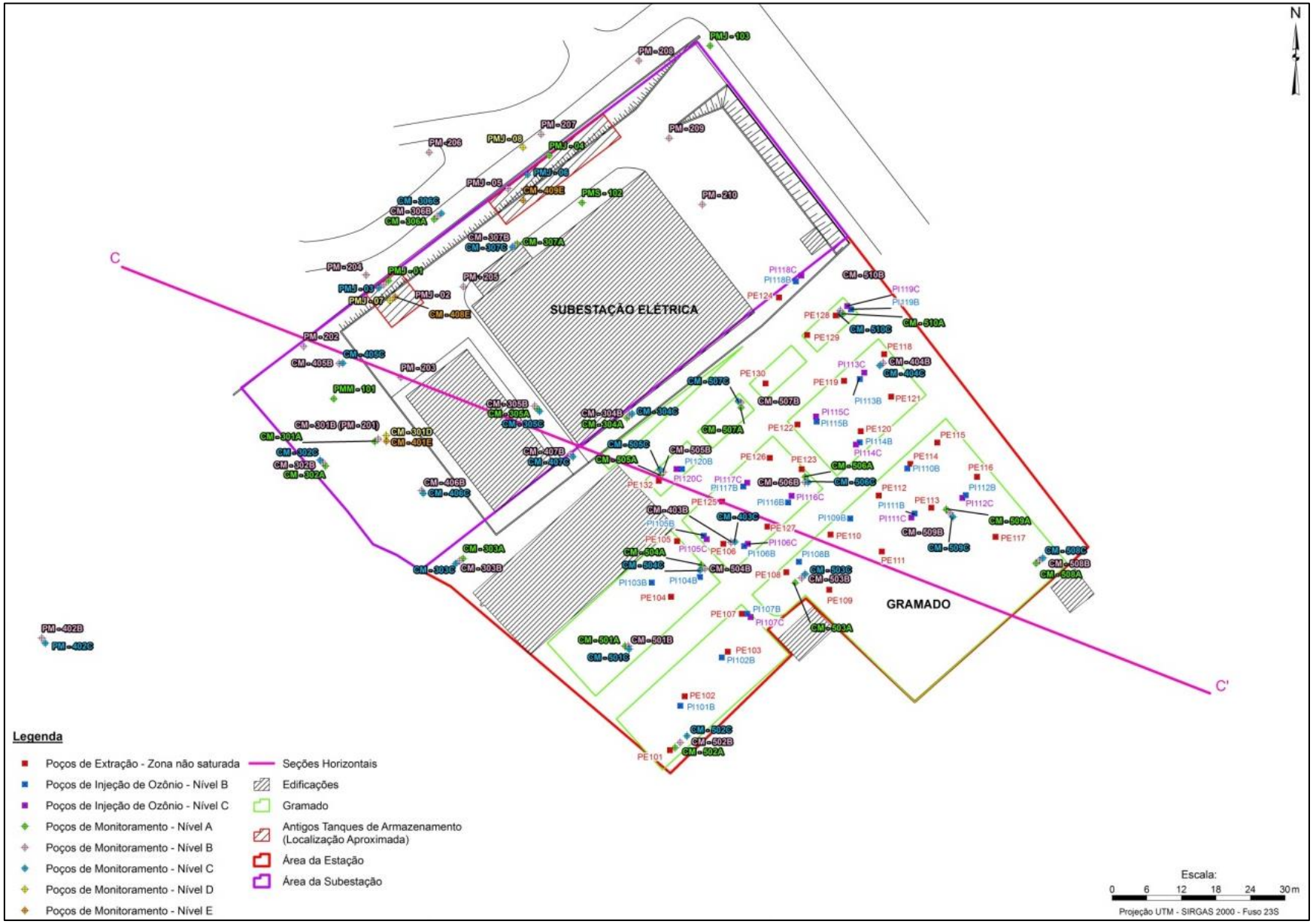
Fonte: Adaptado de DAEE, 2016. Sem escala.

Figura 57 - Área de implantação do Piscinão

Essas informações corroboram os resultados de caracterização do fluxo da água subterrânea na área estudada (item 4.2): há um sentido preferencial de fluxo para noroeste, justamente na direção do piscinão. Além disso, os estudos de Investigação Detalhada e Avaliação de Risco à Saúde Humana (WALM, 2014b) e os relatórios de avaliação da eficiência e eficácia da remediação foram emitidos entre 2014 e 2017, ou seja, durante as obras de escavação para implantação do piscinão.

As obras de escavação e remoção dos solos até 23 metros de profundidade nas áreas A, B e C, apresentadas na Figura 57, podem ter influenciado o fluxo de água subterrâneo, uma vez que as escavações e remoção de solo tendem a criar zonas de baixa pressão e, portanto, caminhos preferenciais para a água subterrânea.

Para melhor avaliar esta tendência, definiu-se a seção C-C’, que corta a área de estudo de sudeste a noroeste na direção do piscinão, conforme apresentado na Figura 58. Na sequência, foram levantadas informações existentes da área estudada, como os dados de nível d’água dos poços pertencentes à seção C-C’, ao longo das campanhas de monitoramento realizadas respectivamente em maio de 2014, 2015, 2016 e agosto de 2016. Os poços PMM-101 e CM-301A, no nível raso, e PM-202, CM-405B e PM-203, no nível B, pertencentes à seção C-C’ são os poços de monitoramento mais próximos da área pertencente à SABESP e, portanto, das obras para construção do Reservatório.



Fonte: WALM (2017).

Figura 58 - Seção Geológica CC’

A influência das obras do Reservatório de Controle de Enchentes no fluxo d'água subterrâneo pode ser verificada nas Figuras 59 e 60, que trazem os gráficos comparativos de coluna d'água relacionada a um plano de referência (carga hidráulica), na seção C-C' para os níveis A e B do aquífero local.

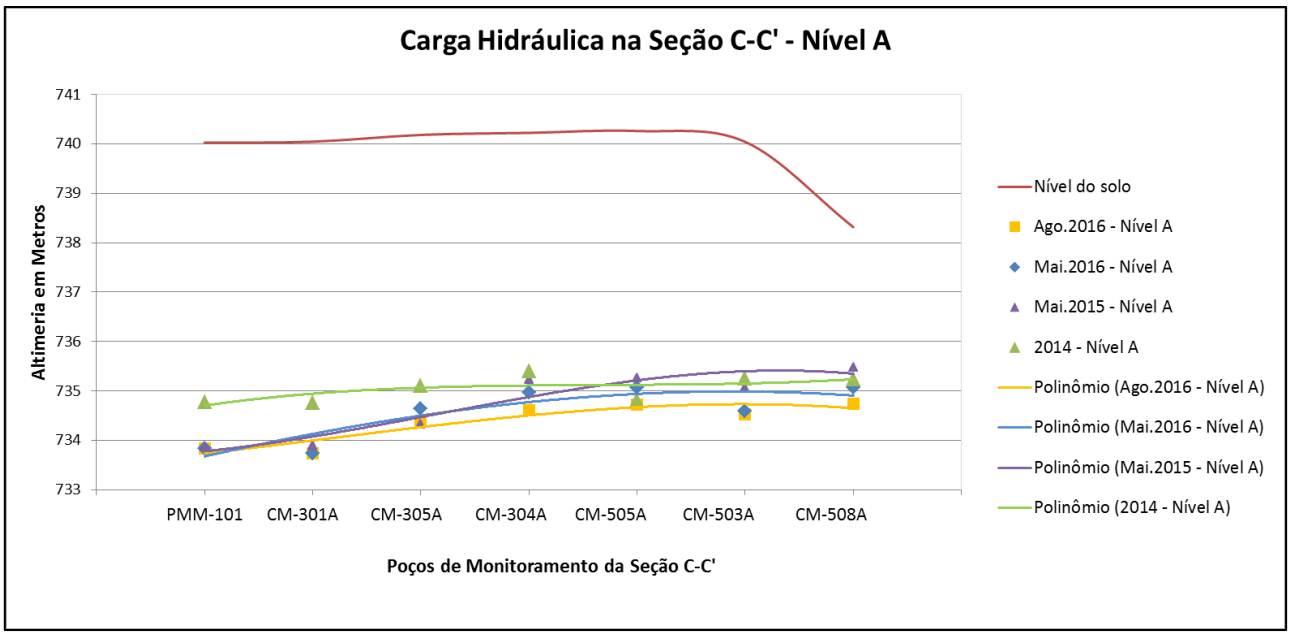


Figura 59 - Comparação do nível d'água longitudinal na seção C-C' – nível A

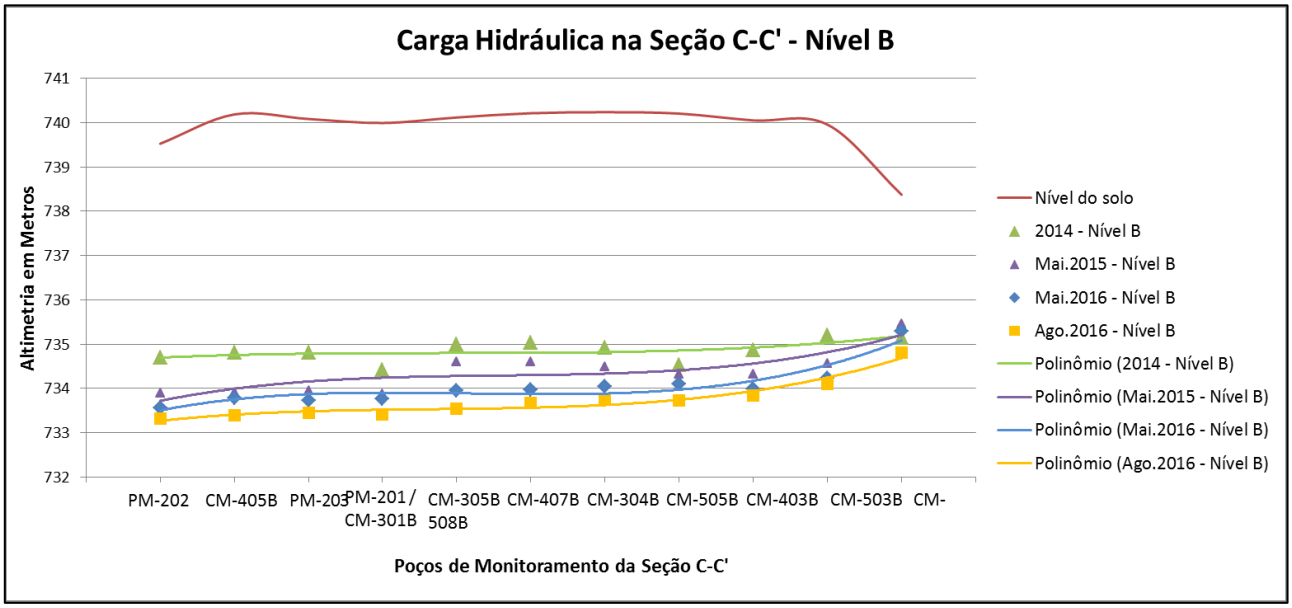


Figura 60 - Comparação do nível d'água longitudinal na seção C-C' – nível B

As Figuras 59 e 60 mostram tendência de aprofundamento do nível d'água dos poços instalados na região próxima à obra do Piscinão, coincidindo com o avanço das obras e justamente no sentido do fluxo de água subterrânea na área de estudo. Todavia, os dados mais recentes referem-se a período de seca (agosto de 2016), enquanto as demais campanhas foram realizadas após o período de chuvas. A tendência de aprofundamento do nível d'água poderia, no caso da última campanha, também estar sendo influenciada pela sazonalidade e não só pela escavação.

Para uma avaliação mais aprofundada desses dados, deveriam ser verificadas informações referentes às obras de escavação e remoção de solos para construção do reservatório de controle de enchentes como, por exemplo, cronograma de obras e rebaixamento do lençol, as quais no entanto fogem do escopo deste trabalho.

Mais uma vez, fica evidente a necessidade de abordagem conjunta dos processos urbanos e que a remediação de áreas contaminadas é um problema de engenharia influenciado por condições de contorno não exclusivamente técnicas.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho analisou um estudo de caso de uma antiga área industrial localizada na Vila Carioca, na Região Metropolitana de São Paulo, contaminada por cloreto de vinila em fase dissolvida, na qual foram aplicadas as técnicas de remediação por oxidação química *in situ* por meio da injeção de ozônio em água subterrânea com extração de vapores.

O sistema de injeção de ozônio era composto por 3 geradores de ozônio e 33 poços de injeção com profundidades entre 11 e 14 metros. Já o sistema de extração de vapores atuava por meio de 31 poços de extração instalados na zona não saturada, acima do nível d'água local. A localização dos poços de injeção de ozônio e extração de vapores considerou a localização dos *hot spots* da contaminação por cloreto de vinila. Este sistema de remediação combinado ficou em operação na área de estudo entre abril de 2015 e novembro de 2017.

Foram realizadas 6 campanhas de monitoramento com amostragem de água subterrânea pelo método da baixa vazão, sendo uma delas realizada em período anterior à remediação (*baseline*) e as demais realizadas 3, 6, 10, 13 e 16 meses após o início da remediação. As concentrações do contaminante foram medidas em 86 poços de monitoramento localizados na área de estudo. Os parâmetros físico-químicos foram avaliados em 14 desses poços, selecionados de acordo com sua localização na área de estudo e proximidade com poços de remediação (injeção de ozônio e extração de vapores) e denominados pontos de controle,

Foi possível notar uma tendência geral de aumento nos parâmetros ORP e OD, comportamento coerente com o esperado para oxidação química por ozônio, de acordo com a literatura consultada. Esta constatação indica que o ozônio atingiu o meio subsuperficial em toda a profundidade desejada e que houve oxidação química no subsolo, uma vez que os pontos de controle estão distribuídos por toda a área contaminada.

A avaliação das concentrações do cloreto de vinila ao longo do tempo não mostrou tendência de redução das plumas de contaminação e da massa de contaminantes na área de estudo, embora o poder oxidante do ozônio em solventes organoclorados seja reconhecido na bibliografia. Observou-se nos primeiros meses uma redução das concentrações e tamanho das plumas, seguida, no entanto, por um aumento nas concentrações e nas plumas nas campanhas seguintes, com novo decréscimo na quinta campanha. A massa calculada do contaminante

mostrou a mesma tendência: redução inicial, aumento posterior ao longo de tempo e diminuição na última campanha.

A análise conjunta dos resultados indica a necessidade de revisão do modelo conceitual da área de estudo, com foco em duas hipóteses para explicar o comportamento observado:

(1) Investigar a existência de uma fonte primária na área, principalmente relacionada à massa de contaminante retida nas zonas de baixa permeabilidade ou volatilizada, através de técnicas de investigação de alta resolução. Recomenda-se a investigação e monitoramento das contaminações por organoclorados (sobretudo cloreto de vinila) na fase de vapor na área de estudo, uma vez que não há nenhuma informação disponível sobre contaminações nesta fase e que o contaminante alvo (CV) é altamente volátil.

(2) Investigar o aporte de contaminação proveniente de áreas vizinhas, A indústria abarcava área maior do que a de estudo, sendo possível que outros focos externos estejam contribuindo para a contaminação da área, e contaminantes possam estar sendo carregados pelas águas subterrâneas em direção ao rio.

Além disso, foi construído no período de dezembro de 2012 e dezembro de 2017 um reservatório para controle de cheias da região, localizado a 100 metros de distância a jusante da área de estudo. De acordo com informações do próprio DAEE, foram escavados e retirados 138,3 mil metros cúbicos de material contaminado não identificado, até 23 metros de profundidade. A partir do estudo do fluxo da água subterrânea em três níveis de profundidade e dos níveis de d’água dos poços de monitoramento, constatou-se a movimentação das plumas de fase dissolvida da água subterrânea na área estudada com fluxo preferencial na direção das obras do reservatório, e aprofundamento do nível d’água dos poços instalados na região mais próxima à obra do reservatório, coincidindo com o avanço das obras.

Conclui-se que o ozônio atingiu o subsolo em toda a área e que oxidou parte dos contaminantes. Porém, é necessário investigar todas as fases do subsolo e possíveis localizações das fontes para obter um modelo conceitual robusto, considerando as heterogeneidades da área.

Conclui-se também que é imprescindível um planejamento regional conjunto de investigação e remediação para áreas contaminadas em regiões urbanas complexas, que abrigaram zonas industriais e foram, posteriormente, desmembradas com mudança do uso do solo, para minimizar dificuldades durante o processo de remediação de áreas individuais.

Outros processos urbanos, tais como escavações, rebaixamentos de nível d'água, construções e desmatamentos, também devem ser levados em consideração para a remediação de áreas contaminadas, uma vez que a realidade é dinâmica. A realização de obras de grande porte com interferência no uso e configuração do terreno tem impactos significativos nos solos e águas subterrâneas de áreas urbanas complexas. Estas obras, dependendo de sua localização e contexto, deveriam observar seu entorno imediato, em um raio de influência a ser determinado.

Áreas urbanas com diferentes usos e ocupação do solo e alterações ao longo do tempo, como a do estudo de caso avaliado, deveriam ter uma gestão conjunta, tanto das ações de investigação como de remediação, de forma a evitar que discussões e litígios sobre os responsáveis pela contaminação retardem ainda mais o processo de remediação e reabilitação das áreas. Cabe observar que os processos de remediação de áreas contaminadas por organoclorados são conhecidamente difíceis e custosos, com prazos extensos para sua conclusão. Grandes áreas metropolitanas com intenso histórico de ocupação industrial e mudanças de uso do solo ao longo de tempo tornam o problema mais crítico e atual.

De todo modo, sugere-se que as ações de remediação e monitoramento na área sejam mantidas, já que as obras do reservatório foram concluídas e o oxidante atingiu as profundidades desejadas. Entretanto, devido à possível existência de fontes ativas, recomenda-se também avaliar a implantação de barreiras permeáveis reativas ou barreiras impermeáveis nos limites da área.

Para prosseguimento da pesquisa, sugere-se melhorar o modelo conceitual da área de estudo, avaliando-se resultados e dados obtidos a partir das recomendações efetuadas (alta resolução e vapores).

8. BIBLIOGRAFIA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15.847: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga. 2010.

AFCEE – Air Force Center for Environmental Excellence. AFCEE Source Zone Initiative. 2007.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. ATSDR Case studies in environmental medicine: Vinyl Chloride toxicity. Clin. Toxicol, 28: 267-285. Estados Unidos da América, 1990.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for vinyl chloride - Update. US Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia, Estados Unidos da América, 2006. 3299 pp.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Draft Toxicological profile for trichloroethylene. US Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia, Estados Unidos da América, 2014. 472 pp.

BAEK, W.; LEE, J.Y. Source apportionment of trichloroethylene in groundwater of the industrial complex in Wonju, Korea: a 15-uear dispute and perspective. Water and Environment Journal 25 (2011) 336-344.

BANHIDI, M. Metal finishing 93 – pH and ORP. 544;546;548-550. 1995

BEAR, J. e IRMAY, S. Physical principles of water percolation and seepage. UNESCO, 1968. 465 p.

BHUYAN S.J. e LATIN, M.R. BTEX remediation under challenging site conditions using in-situ ozone injection and soil vapor extraction technologies: a case study. Soil and Sediment Contamination, 21: 545-556-2012.

CARR, S. A.; Baird, R. B. Mineralization as a mechanic for TOC removal: study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. Water Res Vol,34, n,16, pp 4036-4048, 2000.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: CETESB, 2007. In: Decisão de Diretoria nº103/2007/C/E de 22 de junho de 2007.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: CETESB, 2013. 389p.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Áreas contaminadas críticas – Bairro de Vila Carioca – Município de São Paulo – Ipiranga. De 22 de novembro de 2013. Disponível em: http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/bairro-de-vila-carioca-municipio-de-sao-paulo-ipiranga/. Consultado em 25/06/2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016 em substituição aos valores orientadores de 2014. São Paulo, 2016. 5 p. In: Decisão de Diretoria nº 256/2016/E de 22 de Novembro de 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Procedimento para a Proteção da Qualidade do solo e Águas Subterrâneas e Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental. São Paulo, 2017. 65 p. In: Decisão de Diretoria nº 038/2017/C de 07 de Fevereiro de 2017.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Texto Explicativo. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2018. Publicado em 2019.

CHAPMAN, S.W. e PARKER, B.L. Plume persistance due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid removal or isolation. Water Resource Research, Vol. 41, nº 12. 2005.

CHOI, H.; LIM, H. N.; KIM, J; HWANG, T. M.; KANG, J. W. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in situ chemical oxidation. Journal of Contaminant Hydrology 57(2002)81–98, 2002.

CHONG, A.D. e MAYER, K.U. Unintentional contaminant transfer from groundwater to the vadose zone during source remediation of volatile organic compounds. Journal of Contaminant Hidrology, 204 1-10. Agosto de 2017.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 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. Brasília, 2015. In: Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo. Piscinão Guamiranga – 70% das obras prontas. [Acesso em 01 de março de 2019]. Disponível em

<http://www.daee.sp.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1593:piscinao-guamiranga-70-das-obras-prontas&catid=48:noticias&Itemid=53>

DOHERTY, R.E. A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1. Historical background; carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. J Environ Forensics 1:69-81. 2000.

HENRY, S.M.; WARNER, S.D. Chorinated Solvent and DNAPL Remediation – Innovative Strategies for Subsurface Cleanup. American Chemical Society. Washington, DC. Estados Unidos da América. 2002

HSU, I. Y.; MASTEN, S. J. Modeling transport of gaseous ozone in unsaturated soils. Journal of Environmental Engineering 127:546–554, 2001.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. Engineering Issue: *In situ* Chemical Oxidation. 2006.

HULING, S.G.; KO, S.; PIVETZ, B. Groundwater Sampling at ISCO Sites: Binary Mixtures of Volatile Organic Compounds and Persulfate. Groundwater monitoring & Remediation 31 issue 2. 72-79. 2011.

IG - Instituto de Geociências – USP. Mapa Geológico Região Metropolitana de São Paulo, 1998.

IPCS – INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Trichloroethylene – Environmental Health Criteria 50. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. Genebra, Suíça, 1985.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia para elaboração de Planos de Intervenção para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas. BNDS. 2014.

ITRC – INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL WORK GROUP. Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): Review of Emerging Characterization and Remediation Technologies. Junho de 2000. 79 p.

ITRC – INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL. Integrated DNAPL Site Strategy. Novembro de 2011. 209 p.

JOHNSON, P. C. Assessment of the contributions of volatilization and biodegradation to in situ air sparging performance. Environmental Science & Technology 32:276–281, 1998.

JUNG, H.; KIM, J.; CHOI, H. Reaction kinetics of ozone in variably saturated porous media. Journal of Environmental Engineering 130:432–441, 2004.

KUEPER, B. H.; STROO, H. F.; VOGEL, C. M.; WARD, C. H. Chlorinated Solvent Source Zone Remediation. ESTCP, Springer Science, New York, New York, United States of America, 2014.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environmental Science & Technology 37:1150–1158, 2003.

LAGE FILHO, F.A. (2016). Ozônio: generalidades, aplicabilidade, estado da arte. In: Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração. Eds.: Elidio Angioletto et al. Criciúma, SC: UNESC, 2016. 217 p.

LIU, C. e BALL, W.P. Back diffusion of chlorinated solvente contamination from a natural aquitard to a remediated aquifer under well-controlled field conditions: Predictions and measurements. Ground Water 40: 175-184. 2002.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio ambiente, Cubatão – SP, 2006. (Química Nova, Vol, 30, nº, 1, 198-205, 2007).

MAJOR, D.H.; HODGINS, E.H.; BUTLER, B.J. Field laboratory evidence of *in situ* biotransformation of tetrachloroethene to ethene and ethane at a chemical transfer facility in North Toronto. In: Hinchee RE, Olfenbuttel RF, eds. *On site bioreclamation: Process for xenobiotic and hydrocarbon treatment.* Columbus, Ohio; Battelle Memorial Institute, Boston, Massachusetts, Estados Unidos da América, 1991. Butterworth-Heinmann, pp. 147-171.

MCCARTY, PL. Biotic and abiotic transformations of chlorinated solvents in groundwater. Proceedings, Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater. 1996. EPA/540/R-96/509, pp 5-9.

ONU – Organização das Nações Unidas. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. 13 de outubro de 2015.

PANKOW, J. F.; CHERRY, J. A. Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in groundwater: History, Behavior and Remediation. Waterloo Press, Ontario, Canada, United States of America, 1996.

POZNYAK, T. I.; MANZO, A.; MAYORGA, J. L. Elimination of chlorinated unsaturated hydrocarbons from water by ozonation. Simulation and experimental data comparison. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 47, Núm. 1 (2003) 58-65, 2003.

SALE, T; NEWELL, C.; STROO, H.; HINCHEE, R. e JOHNSON, P. Frequently asked questions regarding management of chlorinated solvent in soils and groundwater. Developed for Environmental Security Testing and Certification Program (ER-0530). 2008.

SALE, T. e NEWELL, C.J. A guide for selecting remedies for subsurface releases of chlorinated solvent sites. ESTCP Project ER-05 30. Environmental Security Technology Certification Program, Washington DC. Março de 2011.

SÃO PAULO (Estado). Lei Estadual nº 13.577 de 08 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.

SÃO PAULO (Estado). Resolução da Secretaria de Meio Ambiente nº 100 de 17 de outubro de 2013. Regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se amostragem, objeto de apreciação pelos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA.

SÃO PAULO. Prefeitura Municipal. Maior piscinão da cidade de São Paulo é inaugurado na Zona Leste. [Acesso em 02 de abril de 2019]. Disponível em: < http://www.capital.sp.gov.br/noticia/maior-piscinao-da-cidade-de-sao-paulo-e-inaugurado-na-zona-leste-1>

SIEGRIST, R. L., CRIMI, M., SIMPKIN, T. J. *In situ* Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. SERDP, ESTCP, Springer Science, New York, New York, United States of America, 2011.

SILVA, C. M. Desenvolvimento de procedimento experimental para oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloroetileno em fase dissolvida. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica / USP. São Paulo, 2015. 154p

SMITH, LR; DRAGUN, J. Degradation of Volatile Chlorinated Aliphatic Priority Pollutants in Groundwater. Environmental International, Vol. 10, pp. 291-298. 1984.

STEPHENS, R.D.; BALL, N.B. & MAR, D.M. A multimedia study of hazardous waste landfill gas migration. In: Cohen Y ed. Pollutants in a multimedia environment. New York, London, Plenum Press, pp 265-287. 1986.

STROO, H. F.; WARD, C. H. *In situ* Remediation of Chlorinated Solvent Plumes. SERDP, ESTCP, Springer Science, New York, New York, United States of America, 2010.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Health Assessment document for trichloroethylene. Washington, DC, Estados Unidos da América, Julho de 1985. (EPA/600/8-82/006F).

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Health and environmental effects profile for chloroethene, pp 1-176. Cincinnati, Ohio, Estados Unidos da América, 1985b. (EPA 600/x-85/374; PB88-174529).

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Standard Operating Procedures # 2046 – Slug tests. Estados Unidos da América, Março de 1994.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. BIOCHLOR – Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual. Janeiro de 2000.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide for corrective action plan reviewers, Chapter II – Soil Vapor Extraction, United States of America, 2004. (EPA/510/R-04-002).

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide for corrective action plan reviewers, Chapter XIII – Chemical Oxidation, United States of America, 2004. (EPA/510/R-04-002).

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Introduction to in situ bioremediation of groundwater. Office of Solid Waste and Emergency Response, Dezembro de 2013. (EPA/542/R-13-018).

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. High Resolution Site Characterization – Pragmatic Approaches to Remediation Sucess: Case Histories. EPA webinar. Fevereiro de 2018.

USGS – UNITED STATES GEOLOCY SURVEY. Dissolved oxygen solubility tables. Versão 3.6 de 27 de agosto de 2018. [Acesso em 17 de junho de 2019]. Disponível em: < https://water.usgs.gov/software/DOTABLES/>

VANDERKOOY, M.; McMASTER, M.; WEALTHALL, G; SEYEDABBASI, M.A.; SALE, T.C.; NEWELL, C.J. User's Guide for 14-Compartment Model, prepared for the Strategic Environmental Research and Development (SERDP) Program. Julho de 2014.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y9-017 – Execução e Avaliação do Teste Piloto do Sistema de Remediação. 2014a.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y9-011 – Investigação Ambiental Detalhada – Etapa 5. 2014b.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y9-013 – Plano de Intervenção e Concepção do Sistema de Remediação. 2014c.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-031 – 1º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2015.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-032 – 2º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2016a.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-035 – 3º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2016b.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-036 – 4º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2016c.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-037 – 5º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2017.

WEAVER, JW; WILSON JT, KAMPBELL, DH. Extraction of degradation rate constants from the St. Joseph, Michigan, trichloroethene site. Proceedings, Symposium of Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater. Washington, DC, Estados Unidos da América. 1996. EPA/540/R-96/509.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 215 – Vinyl Chloride. United Nations Environment Programme, International Labour Organization, World Health Organization e Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Genebra, Suíça, 1999.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Trichloroethene in Drinking-Water. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. Genebra, Suíça, 2005.

YAWS, C. L. Chemical Properties Handbook. McGraw-Hill, New York, New York, United States of America. 784p. 1999.