

TESE DE DOUTORADO
N° 586

**CARACTERIZAÇÃO DE DETALHE
DO PERFIL VERTICAL DE CONTAMINAÇÃO
EM UM AQUÍFERO CRISTALINO
FRATURADO E INTEMPERIZADO
JURUBATUBA - SÃO PAULO - SP**

Paulo Lojkasek Lima

Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo
Orientador

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização de detalhe do perfil vertical de contaminação em
um aquífero cristalino fraturado e intemperizado
Jurubatuba - São Paulo - SP**

PAULO LOJKASEK LIMA

Tese apresentada ao Programa de Recursos Minerais
e Hidrogeologia para obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de concentração: Hidrogeologia

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

SÃO PAULO
2018

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.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:
Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Lojkasek Lima, Paulo

Caracterização de Detalhe do Perfil Vertical de Contaminação em um aquífero cristalino fraturado e intemperizado Jurubatuba - São Paulo - SP / Paulo Lojkasek Lima; orientador Reginaldo Bertolo. -- São Paulo, 2018.

152 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) -- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2018.

1. Hidrogeologia. 2. Gerenciamento de áreas contaminadas. 3. Aquífero Fraturado. 4. Manto de Intemperismo. I. Bertolo, Reginaldo, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização de detalhe do perfil vertical de contaminação em um
aquífero cristalino fraturado e intemperizado
Jurubatuba - São Paulo - SP**

PAULO LOJKASEK LIMA

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Tese de Doutorado

Nº 586

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Dra. Alexandra Vieira Suhogusoff

Dra. Juliana Gardenalli de Freitas

Dr. Rodrigo César de Araújo Cunha

Dr. James King Henderson

SÃO PAULO
2018

*Ao meu querido e saudoso pai,
Ernesto Ronchini Lima,
pelo exemplo e inspiração*

Agradecimentos

Gostaria de registrar aqui meu agradecimento a todos que estiveram envolvidos no desenvolvimento desta tese e na minha vida ao longo deste percurso.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Reginaldo Bertolo, pela confiança e por ter embarcado nesta jornada à frente do projeto. Muito obrigado pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos e pela sua orientação, suporte e amizade ao longo de todo o percurso deste doutorado. Muito obrigado pelos conselhos que foram muito além deste doutorado e que trouxeram uma “luz” muito importante para o desenvolvimento de toda a minha família.

Gostaria de agradecer a Dra Beth L. Parker, da University of Guelph, Canadá, pela sua cooperação, por compartilhar seu conhecimento em campo e na interpretação dos dados, além de disponibilizar acesso às metodologias de trabalho empregadas neste doutorado, que são de sua autoria e de sua equipe de trabalho.

Ao meu amigo e mentor “isotópico”, Prof. Dr. Ramon Aravena, pela incansável cooperação ao longo dos anos e pelas valiosas discussões técnicas nesse trabalho.

Agradeço profundamente aos colegas de projeto, Daphne Pino e Silvia Ferreira, por estarem presentes em todas as etapas de campo, pelas horas extras de trabalho e por compartilharem seus conhecimentos. Foi um prazer trabalhar com vocês.

Aos amigos Paulo Casado e Juliana Camillo pelo incentivo no desenvolvimento do projeto, no suporte da logística e na condução do campo e na comunicação com o grupo de pesquisas de Guelph, e por me abrigarem em sua casa ao longo de uma pequena temporada em Waterloo. Ao amigo Carlos Maldaner, pelo auxílio ao longo de todo projeto, desde sua concepção. Ao amigo Lucas Andreatta pela ajuda dada na logística de preparação do campo, e por nos ensinar a pilotar o triturador hidráulico e de como remover o sistema FLUte Blank Liner.

Aos colegas, também parceiros de projeto, Marcos Barbosa, César Miyata, Milton Neto, Fabio Sartorio, Raphael Salaroli, Marcos Akira Ueda, pela ajuda nas atividades de campo e geração de dados.

Aos colegas Bruna Fiúme, José Angelo, Sérgio Barbosa, Sasha Hart, Aninha, Daniel Klein, Fernando Alves, Fellippe Avarino e Marcelo Sousa pela contribuição dada ao longo desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Ricardo Hirata e Dra. Amélia Fernandes, pelas discussões técnicas, conselhos e pelas pizzadas de final de ano. Aos funcionários do CEPAS: Paulinho, pelos apoios de campo, Eli e Lúcia Helena, pelo apoio na logística de laboratório e pela realização das análises de água.

Aos amigos da CETESB, Eng. Rodrigo de Araújo Cunha e Eng. Vicente de Aquino Neto, pelo apoio dado ao longo dos anos e pelo incentivo na realização deste projeto.

À empresa Ergomat por ter disponibilizado a área para realização desta pesquisa. À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Geociências da USP, por fornecer toda a base necessária ao desenvolvimento do Doutorado. Agradeço também à University of Guelph e ao Grupo G-360, por me receber como aluno visitante, permitindo o uso de toda a infra-estrutura disponível. À Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo (FUSP), pela bolsa de Doutorado e pela gestão dos recursos destinados a essa pesquisa. À FINEP e à FAPESP pelos recursos para desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos Geol. Fernando de Medeiros Ferraz e Geol. Nilton Jorge Miyashiro, da empresa Engesolos, por terem realmente “vestido a camisa” do projeto. Suas idéias e colaborações foram fundamentais no

desenvolvimento e na melhoria da qualidade técnica das etapas de campo. Estendo um muito obrigado a toda equipe de sondagem, pelo trabalho exemplar, sempre com muita boa vontade e responsabilidade.

A Maria Gorecka e Cinthuja Leon, pela condução das análises químicas de rocha e pela constante simpatia e prestatividade. Ao Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, ao Eng. Alexandre Musselli e aos Técnicos Reginaldo Passos e Fabio de Oliveira, pelas discussões e realização das análises físicas de rocha. Agradeço as empresas Analytical Technology, Westbay, Ag Solve e FLUTE pela parceria no fornecimento de serviços e equipamentos. Ao Laboratório Isotope Tracer Technologies pela condução das análises isotópicas de rocha e água subterrânea. À Dra. Marilda Vianna, pelas constantes oportunidades dadas para meu desenvolvimento e de minha família. Ao Osmar Gomes e ao CEPEMA-USP, pelo treinamento e apoio em campo com o DPIL.

À empresa Arcadis, em especial aos colegas Rodrigo Santini, Raoni Zeitune, Kamylla Silva, Fernanda Vieira, Lucas Jardim, Felipe Silveira, Eduardo Nassar, Flávio Gutierrez e Luiz Carlos Guimarães, pelas oportunidades e constantes trocas de experiência. Ao Eng. Nelson Nefussi e Eng. Marina Fernandes pelas oportunidades e confiança em meu trabalho. Ao amigo, Geol. Samuel Sussumu e a empresa Multiambiente, pelas oportunidades de trabalho e pela confiança.

Ao amigo Matthew Mitrovich e família por nos receberem tão bem em sua casa durante a curta temporada no Canadá. Aos amigos Marcelo Braga e família e Fábio Juliani e família, pela amizade e por estarem presentes nos bons momentos e nas dificuldades. Ao amigo Bruno Puerto Carlin e família, pela amizade, parceria e pelo convívio familiar sempre muito positivo.

Aos meus tios-avós Jan e Margaret Steiner, pelo carinho e incentivo dado para iniciar o doutorado, mesmo distante. Aos meus irmãos e suas famílias pelo incentivo e pela convivência sempre muito positiva. Aos meus sogros e cunhados por estarem sempre próximos, nos apoiando e torcendo por nós. Aos meus pais, Ernesto Ronchini Lima e Vanda Lojkasek Lima pela minha criação e oportunidades de educação.

À minha esposa, Juliana Baitz Viviani Lima e meus filhos, Lucas Viviani Lima e Ian Viviani Lima, por serem a sustentação de minha vida. Meu eterno amor e gratidão a vocês.

RESUMO

Áreas industriais caracterizadas pela presença de contaminação por solventes organoclorados, podem, por vezes, apresentar contaminação em níveis aquíferos mais profundos, suportados por rochas metamórficas do embasamento cristalino, impactando a potabilidade do recurso hídrico subterrâneo. Métodos de investigação ambiental tradicionais, que embasam a criação de modelos conceituais e a remediação em fontes de contaminação em aquíferos porosos e rasos, não são normalmente aplicáveis no contexto de investigação de rochas fraturadas, que podem se apresentar em diferentes graus de intemperismo. Portanto, a criação de modelos conceituais de aquíferos fraturados intemperizados passa primeiramente pelo desenvolvimento de métodos de campo. O presente trabalho propõe a adequação e aplicação, de forma inédita na literatura nacional e internacional, do método denominado “*Discrete Fracture Network Approach*” (DFN), que compreende a utilização de tecnologias avançadas de investigação e de monitoramento da água subterrânea em rochas fraturadas, em uma área contaminada cujo arcabouço compreende rocha cristalina intemperizada, e que está localizada na região do Canal do Jurubatuba. O objetivo deste trabalho foi o de estabelecer o modelo conceitual da contaminação presente em um aquífero cristalino intemperizado a partir da aplicação em campo do método DFN, visando o entendimento, em nível de detalhe, das interações e mecanismos de transporte existentes entre os diferentes horizontes de intemperismo da rocha e os contaminantes organoclorados presentes. A metodologia proposta mostrou-se bastante aplicável e eficaz na elaboração do modelo conceitual no contexto geológico local. A utilização da amostragem de rocha em alta resolução permitiu definir a presença de PCE em valores de saturação residual, em zonas discretas do perfil vertical avaliado, preferencialmente associados ao contato litológico entre os litotipos encontrados ao longo dos horizontes de Solo de Alteração e Rocha Alterada Mole. Estas localidades abrigam 99% da massa de etenos-totais, tornando esse horizonte conceitualmente o alvo de ações de remediação. Na zona de transição entre a Rocha Alterada Mole e a Rocha Alterada Dura, definida pelo impenetrável ao método de perfuração, não foi verificada uma descontinuidade vertical da contaminação presente na matriz da rocha, indicando sua capacidade de armazenamento de massa. Ao longo do horizonte de Rocha Alterada Dura também é notada uma boa capacidade de atenuação natural do Tetracloreto (PCE) em fase dissolvida via degradação biótica. Neste trecho, apesar da massa de etenos-totais representar, neste caso, apenas 1,0% da massa total, as interações via difusão reversa entre o contaminante presente na matriz da rocha e em fase dissolvida pode gerar uma manutenção contínua do fluxo de massa vertical da contaminação para níveis mais profundos. Portanto, a caracterização adequada da porção de Rocha Alterada Dura é também parte fundamental do modelo conceitual e no direcionamento e definição de estratégias de remediação.

Palavras-chave: Aquífero Fraturado, Manto de Intemperismo, *Discrete Fracture Network*, Modelo Conceitual, Tetracloreto (PCE), Análise Isotópica de Compostos Específicos

ABSTRACT

Industrial areas characterized by the presence of contamination by chlorinated solvents can sometimes present impacts at deeper aquifer levels, supported by metamorphic rocks of the crystalline basement, impacting the potability of the deep groundwater resource. Traditional environmental research methods, usually applied in the development of conceptual models and remediation of source zones in porous and shallow aquifers, are not normally applicable in the context of fractured bedrock investigation. These rocks may present different levels of weathering. Therefore, the development of conceptual models of weathered fractured bedrock aquifers should initially consider the development of field methods. The adaptation of the "Discrete Fracture Network Approach" (DFN) is proposed in this thesis, as an innovative way in the national and international literature. This method includes the use of advanced investigation technologies in the characterization of a contaminated weathered crystalline bedrock aquifer, located in the region of the Jurubatuba Channel. The objective of this research is to apply the DFN method for establishing a detailed conceptual model, with respect to the processes related to contaminant migration and interaction within the bedrock matrix under different weathering horizons. The proposed methodology was very applicable and had a good efficiency for building the local conceptual geological model. The high-resolution rock sampling and analysis indicated the existence of PCE in concentrations related to residual NAPL saturation at discrete zones along the profile. These zones are mainly related to the lithological contacts and interfaces among the saprolite and the soft weathered bedrock. Those interfaces comprise 99% of the total ethenes mass and therefore, conceptually indicate remedial target zones. The soft and hard weathered-bedrock transition zone, defined by the refusal depth for advancing hollow stem augers drilling methods, does not indicate a sharp decrease in the contaminant pattern within the bedrock matrix. This indicates that a contaminant storage capacity of the bedrock remains beyond this interface. A natural attenuation capacity related to biological degradation of the dissolved PCE was also observed along the vertical profile of the hard weathered-bedrock. In this horizon, even though the total mass represents only 1% of the total amount, contaminant back-diffusion can sustain dissolved concentration over time and maintain the continuous vertical mass flux into deeper parts of the aquifer. Therefore, the appropriate characterization of the hard weathered-bedrock horizon is also a key aspect in the conceptual model and in the definition of remedial strategies.

Key words: Fractured Bedrock Aquifer, Weathered bedrock, *Discrete Fracture Network*, Conceptual Model, Tetrachloroethylene (PCE), Compound Specific Isotope Analysis

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
1. <i>Introdução e Justificativa</i>	1
2. <i>Objetivos</i>	2
3. <i>Fundamentação Teórica</i>	3
3.1. Contexto Geológico Regional	3
3.1.1. <i>Embasamento Cristalino</i>	3
3.1.2. <i>Bacia Sedimentar de São Paulo</i>	4
3.2. A Hidrogeologia da Bacia de São Paulo	4
3.3. Solos Residuais - Aspectos Geológicos, Geotécnicos e Hidrogeológicos	8
3.4. Transporte de Contaminantes em Rochas Cristalinas Fraturadas	14
3.5. Mecanismos de Degradação	18
3.6. Análise Isotópica de Compostos Específicos (Compound-Specific Isotope Analysis- CSIA)	22
3.7. Método Discrete Fracture Network (DFN Approach).....	27
3.7.1. <i>Análise de Testemunhos de Rocha</i>	28
3.7.2. <i>Selagem Temporária do Furo de Sondagem e Perfilagens Geofísicas e Hidráulicas</i>	29
3.7.3. <i>Monitoramento de Carga Hidráulica e Concentração em Poços de Monitoramento em Alta Resolução</i> 29	
3.8. O Caso de Contaminação na Região do Jurubatuba	30
4. <i>Materiais e Métodos</i>	32
4.1. Escolha da área experimental	32
4.2. Sondagens de Investigação e Amostragem de Solo e Rocha	32
4.2.1. <i>Descrição de testemunhos de sondagem e coleta de amostras de solo e rocha</i>	38
4.2.2. <i>Análise Laboratorial - Compostos Orgânicos Voláteis</i>	43
4.2.3. <i>Análise Laboratorial – Compound Specific Isotope Analysis</i>	44
4.2.4. <i>Análise Petrográfica de Amostras de Solo e Rocha</i>	45
4.2.5. <i>Obtenção de Parâmetros Físicos das amostras de solo e rocha</i>	46
4.3. Conversão de Unidades de Concentração e Cálculos de Particionamento de Massa de Contaminantes	47
4.4. Instalação do FLUTE Blank Liner.....	49
4.5. Realização de ensaio Direct Push Injection Logging (DPIL)	50
4.6. Definição dos perfis construtivos de poços CMT e Westbay	52
4.7. Remoção do FLUTE Blank Liner	52
4.8. Instalação de Poços de Monitoramento Multiníveis	52
4.8.1. <i>Poço de Monitoramento CMT</i>	52
4.8.2. <i>Instalação de Poços de Monitoramento Westbay</i>	55
4.9. Medições de Carga Hidráulica.....	58
4.10. Campanhas de Amostragem de Água Subterrânea	59
5. <i>Resultados Obtidos</i>	63
5.1. Caracterização Geológica de Detalhe.....	63
5.2. Ensaio Granulométricos e Análises Físicas de rocha	73
5.3. Análise da Condutividade Hidráulica Horizontal Relativa	76
5.4. Resultados Analíticos das Amostras de Rocha	77
5.5. Medições de Carga Hidráulica.....	88
5.6. Resultados Analíticos de Água Subterrânea.....	91
5.6.1. <i>Anomalia Hidroquímica no Poço CMT</i>	91
5.6.2. <i>Condição Redox do Aquífero</i>	93
5.6.3. <i>Concentração de Compostos Orgânicos Voláteis</i>	96
5.6.4. <i>Análise Isotópica de Compostos Específicos (CSIA)</i>	99
5.7. Comparação dos Resultados Analíticos e Isotópicos de Rocha e Água Subterrânea	107

6. Discussão dos Resultados.....	111
7. Conclusões.....	115
8. Referências Bibliográficas	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa Geológico da Região Metropolitana de São Paulo, com destaque para o embasamento cristalino (CPRM, 2006 apud Monteiro, 2016)	3
Figura 2. Modelo Hidrogeológico Conceitual do Sistema Aquífero Cristalino (modificado de Hirata & Ferreira, 2001) ...	5
Figura 3. A Hidrogeologia da Bacia do Alto Tietê (Hirata & Ferreira, 2001).	7
Figura 4. Classificação de perfis de Intemperismo para regiões tropicais (Vaz, 1996)	9
Figura 5. Detalhe da foliação remanescente em solo residual do Complexo Embu (Cecilio, 2009).....	11
Figura 6. Detalhe da distribuição de macroporos (V) em meio a minerais alterados (Cecilio, 2009).....	11
Figura 7. Distribuição global de rochas cristalinas alteradas (Taylor & Howard, 2000).	12
Figura 8. Modelo conceitual de contaminação de aquífero raso oriunda de um vazamento de DNAPL (Bertolo et al., 2017)	14
Figura 9. Variação da altura relativa do NAPL e da abertura de fraturas para fluídos com diferentes tensões interfaciais e densidades (McWorther & Kueper apud Pankow & Cherry, 1996)	15
Figura 10. Modelo Conceitual para rochas com diferentes porosidades da matriz (modificado de Cherry, 1999).	17
Figura 11. Descloração redutiva de etenos-clorados (modificado de USEPA, 1998).....	20
Figura 12. Variação da concentração e da assinatura $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da distância, considerando dois cenários de degradação (Aravena, 2007).	24
Figura 13. Assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ de PCE, TCE e 1,1,1-TCA produzidos por diferentes indústrias (Warmerdan et al., 1995)	26
Figura 14. Perfil de concentração ($\mu\text{g/g}$) de PCE, TCE, cis-1,2-DCE e $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de PCE e TCE medidos e modelados (linhas contínuas) em um testemunho de argila (modificado de Wanner et al., 2016)	27
Figura 15. Método “Discrete Fracture Network” (DFN) (modificado de Parker et al., 2011).....	28
Figura 16. Zonas de restrição e controle para captação e uso da água subterrânea (CBH-AT, 2011).....	30
Figura 17. Localização da área de estudo (círculo vermelho) (Google Maps)	32
Figura 18. Perfil esquemático do furo de sondagem.....	34
Figura 19. Sonda utilizada na perfuração	34
Figura 20. Localização das sondagens MP-01 e MP-01A	35
Figura 21. Detalhe do amostrador tipo shelby	36
Figura 22. Detalhe do amostrador pitcher modificado, onde se observa o sistema de camisa interna e a coroa diamantada	36
Figura 23. Detalhe das diferenças entre as coroas utilizadas nessa etapa de perfuração e da campanha anterior	37
Figura 24. Detalhe do extrator manual.....	37
Figura 25. Visão geral das estações de tratamento dos testemunhos	38
Figura 26. Estúdio fotográfico de campo.....	39
Figura 27. Estação de descrição litológico-estrutural de testemunhos e coleta de amostras.	39
Figura 28. Coleta de amostras de solo e rocha.....	40
Figura 29. Triturador (crusher) da terceira estação.....	40
Figura 30. Esquema do triturador hidráulico (modificado e simplificado de Hurley, 2003).....	41
Figura 31. Esquema do método analítico Compound Specific Isotope Analysis - CSIA (Aravena, 2008).....	45
Figura 32. Detalhes da instalação do FLUTE blank liner	49
Figura 33. Esquema da ferramenta Direct Push Injection Logger (DPIL) (Modificado de Dietrich et al., 2008).....	50
Figura 34. Curva de Calibração de Campo para cálculo da Resistência do Tubo.....	51
Figura 35. Utilização do sistema FLUTE Green Machine (Pino, 2017)	52
Figura 36. Sistema CMT ainda embalado (Pino, 2017)	53
Figura 37. Montagem dos canais CMT (Pino, 2017)	53
Figura 38. Porta de monitoramento e centralizador	54
Figura 39. Composição Final do poço CMT.....	54
Figura 40. Perfil Construtivo do poço CMT e sua localização.	55
Figura 41. Perfil construtivo do sistema Westbay para o poço MP-01.....	56
Figura 42. Detalhes da porta de medição do sistema Westbay (Pino 2017).....	57
Figura 43. Seções montadas do sistema Westbay, ordenadas e tendo seus comprimentos medidos	57
Figura 44. Equipamentos para monitoramento da carga hidráulica	59
Figura 45. Equipamento para amostragem de água subterrânea com o sistema Westbay	61
Figura 46. Perfil Estratigráfico - MP-01.....	64
Figura 47. Perfil Estratigráfico - MP-01A.....	64
Figura 48. Detalhamento da camada encontrada entre 4,5-6,0m de profundidade.	65
Figura 49. Muscovita alterada em meio a matriz quartzosa, com feições de oxidação (profundidade de 3,5m).....	65

Figura 50. Grãos angulosos de quartzo em matriz quartzosa fina, com feições de alteração (profundidade de 6,5m) ..	66
Figura 51. Detalhamento do contato entre grãos de feldspato, muscovita e quartzo.....	66
Figura 52. Detalhamento da camada encontrada entre 7,5-8,7 m de profundidade.....	66
Figura 53. Detalhamento da camada encontrada entre 9,6-10,4m de profundidade	67
Figura 54. Detalhamento da camada encontrada entre 10,8-12 m de profundidade.....	68
Figura 55. Detalhamento da camada encontrada entre 13,5-14,6 m de profundidade	69
Figura 56. Detalhe da rocha granada-biotita-feldspato-quartzo gnaiss (MP-01 – 41,1-41,7 m)	70
Figura 57. Detalhamento da rocha granada-biotita-feldspato-quartzo gnaiss (MP-01A – 28,6-29,1 m)	70
Figura 58. Detalhamento da rocha pegmatito (MP-01 – 39,3-40,1m)	71
Figura 59. Detalhamento da sequência superior do horizonte de RAD	72
Figura 60. Comparação da Porcentagem de recuperação e RQD ao longo da seção vertical correspondente a zona de transição RAM e RAD	73
Figura 61. Variação granulométrica das amostras de rocha ao longo do perfil vertical - MP-01A	74
Figura 62. Variação da Porosidade Total Relativa da Matriz em função da Profundidade.	75
Figura 63. Variação da fração de carbono orgânico do solo em função da profundidade.....	76
Figura 64. Perfil vertical da variação da condutividade hidráulica horizontal relativa obtido no teste DPIL.	77
Figura 65. Perfil vertical da concentração de PCE e TCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) – MP-01 em função dos horizontes de intemperismo.....	78
Figura 66. Perfil vertical da concentração de cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE e 1,1-DCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) – MP-01 em função dos horizontes de intemperismo.	79
Figura 67. Perfil vertical da concentração de VOCs Totais ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida – MP-01) e os resultados de condutividade hidráulica horizontal relativa para diferentes vazões de injeção (L/h).....	80
Figura 68. Perfil vertical da concentração de PCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida - MP-01A) em função da porosidade da matriz e dos horizontes de intemperismo	81
Figura 69. Perfil vertical da concentração de TCE e cis-1,2-DCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) - MP-01A.....	83
Figura 70. Perfil vertical da concentração de trans-1,2-DCE e 1,1-DCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) - MP-01A....	84
Figura 71. Perfil vertical da distribuição de VOCs totais ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) e da proporção de VOCs - MP-01A em função da litologia e dos horizontes de intemperismo.....	85
Figura 72. Perfil vertical da distribuição da concentração do poro (porewater concentration) de PCE (mg/L) e comparação com o limite de solubilidade do PCE a 25° e o perfil vertical da saturação (%) de PCE-NAPL	86
Figura 73. Concentração da água do poro para TCE e cis-1,2-DCE (mg/L) em profundidade.	87
Figura 74. Distribuição da massa de VOCs Totais (g) ao longo da seção vertical, considerando um volume de 1m^3 e a proporção de distribuição da massa em função dos horizontes de intemperismo e litologia	88
Figura 75. Variação Temporal de Carga Hidráulica.....	90
Figura 76. Avaliação da anomalia hidroquímica detectada no CMT em comparação aos demais pontos de monitoramento (campanha de 2016).....	92
Figura 77. Avaliação dos parâmetros Redox - poços convencionais e CMT – Campanhas de 2016 e 2017.....	94
Figura 78. Avaliação dos parâmetros Redox – Poço Westbay – Campanhas de 2016 e 2017.....	96
Figura 79. Variação da Composição Molar (%) e da Concentração de VOCs Totais (mg/L) para os poços de monitoramento convencionais (PM-11A e PM-11B) e o CMT– Campanhas de 2016 e 2017	97
Figura 80. Variação da Composição Molar (%) e da Concentração de VOCs Totais (mg/L) para o poço de monitoramento Westbay– Campanhas de 2016 e 2017	98
Figura 81. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para os poços convencionais (PM-11A, PM-11B) e o poço CMT para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2016	100
Figura 82. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para os poços convencionais (PM-11A, PM-11B) e o poço CMT para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2017	102
Figura 83. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para o poço Westbay para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2016.....	104
Figura 84. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para o poço Westbay para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2017.....	105
Figura 85. Análise da fração molar de PCE em função da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ -PCE (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE (‰) para as campanhas de amostragem de água subterrânea de 2016 e 2017	106
Figura 86. Avaliação conjugada das assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ de PCE para as campanhas de amostragem de água subterrânea de 2016 e 2017.....	107

Figura 87. Assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de VOCs em rocha e variação da proporção (%) de VOCs detectados nas amostras de rocha	108
Figura 88. Análise Comparativa entre as Assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ -PCE (‰) detectadas em água subterrânea e nas amostras de rocha ao longo da profundidade.....	110
Figura 89. Análise Comparativa entre as Assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ -PCE (‰) e concentrações de PCE (mg/L) detectadas as amostras de água	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Limite de Detecção das análises de rocha (μg Composto/L Metanol)	43
Tabela 2. Sumário das amostras para análises petrográficas em solo residual/solo de alteração.....	46
Tabela 3. Relação das amostras de solo e rocha para análises dos parâmetros físicos.	47
Tabela 4. Detalhes construtivos do poço Westbay WB	58
Tabela 5. Concentração (mg/g) de TOC nas amostras de solo/rocha e bentonita	93

ANEXOS

<i>ANEXO 1. RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE ROCHA.....</i>	<i>125</i>
Anexo 1.a - Resultados Analíticos dos Brancos de Equipamento – MP-01.	126
Anexo 1.b - Resultados Analíticos dos Brancos de Viagem – MP-01.....	127
Anexo 1.c - Resultados Analíticos dos Brancos de Metanol de alta pureza para preservação das amostras – MP-01	128
Anexo 1.d - Resultados Analíticos dos Brancos de Metanol de lavagem- MP-01	129
Anexo 1.e - Resultados Analíticos de todos os Brancos realizados- MP-01A.....	130
Anexo 1.f. Resultados Analíticos das Amostras Duplicatas- MP-01 e MP-01A	131
Anexo 1.g. Laudos Analíticos ($\mu\text{g/g}$) das amostras de rocha – MP-01	132
Anexo 1.h. Laudos Analíticos ($\mu\text{g/g}$) das amostras de rocha – MP-01A	140
Anexo 1.i. Dados isotópicos das amostras de rocha – MP-01A.....	142
<i>ANEXO 2. RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....</i>	<i>143</i>
Anexo 2.a. Limites de Quantificação e Metodologias de Análise de água subterrânea	144
<i>ANEXO 3. SUMÁRIO DOS PARÂMETROS FÍSICOS DE SOLO E ROCHA.....</i>	<i>151</i>
Anexo 3.a. Sumário dos Pâmetros Físicos de Solo e rocha – MP-01A.....	152

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), as rochas granito-metamórficas do embasamento cristalino sustentam um recurso hídrico valioso, que é explorado via poços tubulares profundos. Estes poços por vezes são abertos em rocha ou com seções filtrantes de dezenas de m, normalmente posicionadas ao longo dos sistemas de fraturas que interceptam estas rochas. Tais poços normalmente estão localizados em zonas industriais e a água subterrânea explorada é utilizada como parte do processo industrial ou para consumo humano. Estas áreas industriais podem estar contaminadas e os impactos detectados em zonas aquíferas mais rasas, podem, por vezes também ser detectados em níveis aquíferos mais profundos, associados ao aquífero cristalino, comumente denominado “aquífero fraturado”. Dentre os diferentes contaminantes detectados nestas áreas industriais destacam-se os compostos organoclorados, cujas características de transporte permitem sua migração vertical para horizontes mais profundos, e cujos padrões de referência para potabilidade são bem restritivos devido suas toxicidades.

Os aquíferos fraturados são reconhecidamente caracterizados como meios de elevada heterogeneidade hidrogeológica. Além da dificuldade de se estabelecer as condições de fluxo e transporte de contaminantes em fraturas, o desenvolvimento de um manto de intemperismo, comumente recobrimo as rochas do embasamento cristalino da RMSP, também confere a estas rochas uma característica única, já que suas propriedades físicas, mineralógicas, químicas e geotécnicas originais não são inteiramente preservadas. As condições de fluxo e armazenamento da contaminação passam a ser controladas pela dupla porosidade potencialmente existente nas rochas alteradas, tornando sua caracterização diferenciada, quando comparadas a rochas cristalinas sãs e rochas sedimentares ou sedimentos.

A construção de um modelo conceitual de contaminação robusto em aquíferos desenvolvidos em manto de intemperismo de rocha pode ser, portanto, tecnicamente desafiador e custoso. Métodos de investigação, que tradicionalmente suportam a criação de modelos conceituais em áreas fontes em aquíferos porosos, por vezes não são aplicáveis, principalmente devido às capacidades de avanço das manobras de perfuração. Os denominados “métodos de investigação em alta resolução”, pilares na aquisição de dados de investigação de detalhe em aquíferos porosos, têm como premissa principal a utilização do avanço hidráulico do ferramental de aquisição de dados em campo. No caso da presença de solos mais compactados ou a alternância centimétrica de solos moles ou duros, características comumente encontradas em solos residuais, a utilização destas tecnologias se torna mais restrita.

Assim, a criação de modelos conceituais em aquíferos fraturados impactados passa primeiramente pelo desenvolvimento de métodos de campo, que permitam caracterizar e coletar amostras de solo e rocha em diferentes níveis de alteração intempérica e instrumentar o aquífero para coleta de amostras de água subterrânea de forma adequada.

O método denominado “*Discrete Fracture Network Approach*” (DFN) obedece a um procedimento desenvolvido na Universidade de Guelph (Canadá), que compreende a utilização de tecnologias avançadas de investigação e de monitoramento da água subterrânea. Este método foi originalmente desenvolvido para a criação de modelos conceituais de aquíferos fraturados suportados em rochas sedimentares.

O presente trabalho propõe a adequação do método DFN, desenvolvido originalmente para aquíferos sedimentares, para propiciar a coleta de dados em aquíferos contaminados em rocha cristalina intemperizada. A adequação do método foi feita de forma inédita na literatura nacional e internacional, e permitiu a criação de um modelo conceitual de detalhe para uma área localizada na região do Canal do Jurubatuba.

A Região do Canal do Jurubatuba é reconhecidamente uma área complexa em termos ambientais, que apresenta problemas de contaminação em porções aquíferas profundas, associadas ao embasamento cristalino, onde dezenas de poços de abastecimento encontram-se interditados pelo Poder Público.

Espera-se que, desta forma, os resultados desta pesquisa possam servir de referência e fundamento metodológico para criação de modelos conceituais em áreas geologicamente similares à estudada.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a adequação e aplicação do método DFN para sua utilização em aquíferos cristalinos intemperizados, e o modelamento conceitual da contaminação em uma área localizada na região do Canal do Jurubatuba, São Paulo, a partir da aplicação em campo deste método. Este modelo visa estabelecer o entendimento, em nível de detalhe, das interações e mecanismos de transporte existentes entre os diferentes horizontes de intemperismo da rocha e os contaminantes organoclorados presentes.

São objetivos específicos deste trabalho:

- Caracterizar em detalhe a contaminação ao longo do perfil estratigráfico em uma área reconhecidamente impactada utilizando a metodologia DFN; e
- Caracterização dos mecanismos de interação e transporte dos compostos eteno-clorados nas porções de rocha alterada e de rocha sã.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Contexto Geológico Regional

A Geologia da RMSP é representada por três grandes compartimentos, sendo em ordem estratigráfica da base para o topo, o embasamento cristalino pré-cambriano, depósitos sedimentares cenozoicos, descritos a seguir.

3.1.1. Embasamento Cristalino

Segundo Campos Neto (2000), a geologia do embasamento cristalino da Região Metropolitana de São Paulo é composta por rochas do terreno Apiaí, Complexo Embu e da *Nappe* Socorro-Guaxupé. A estruturação regional NNE-SSW observada na RMSP é condicionada por sistema de falhas transcorrentes (Hasui *et al.* 1975). Os autores indicam que a bacia sedimentar de São Paulo é delimitada a norte pela faixa formada pelas falhas de Taxaquara e Jaguarí, a sul apresenta contato irregular com seu embasamento e a leste e oeste, seus limites são condicionados por elevações do embasamento.

Segundo Hasui & Sadowski (1976), o embasamento da Bacia é basicamente constituído por rochas metamórficas e ígneas, associadas ao Complexo Embu e aos Grupos São Roque e Serra do Itaberaba, além de intrusões de rochas granitóides (Figura 1).

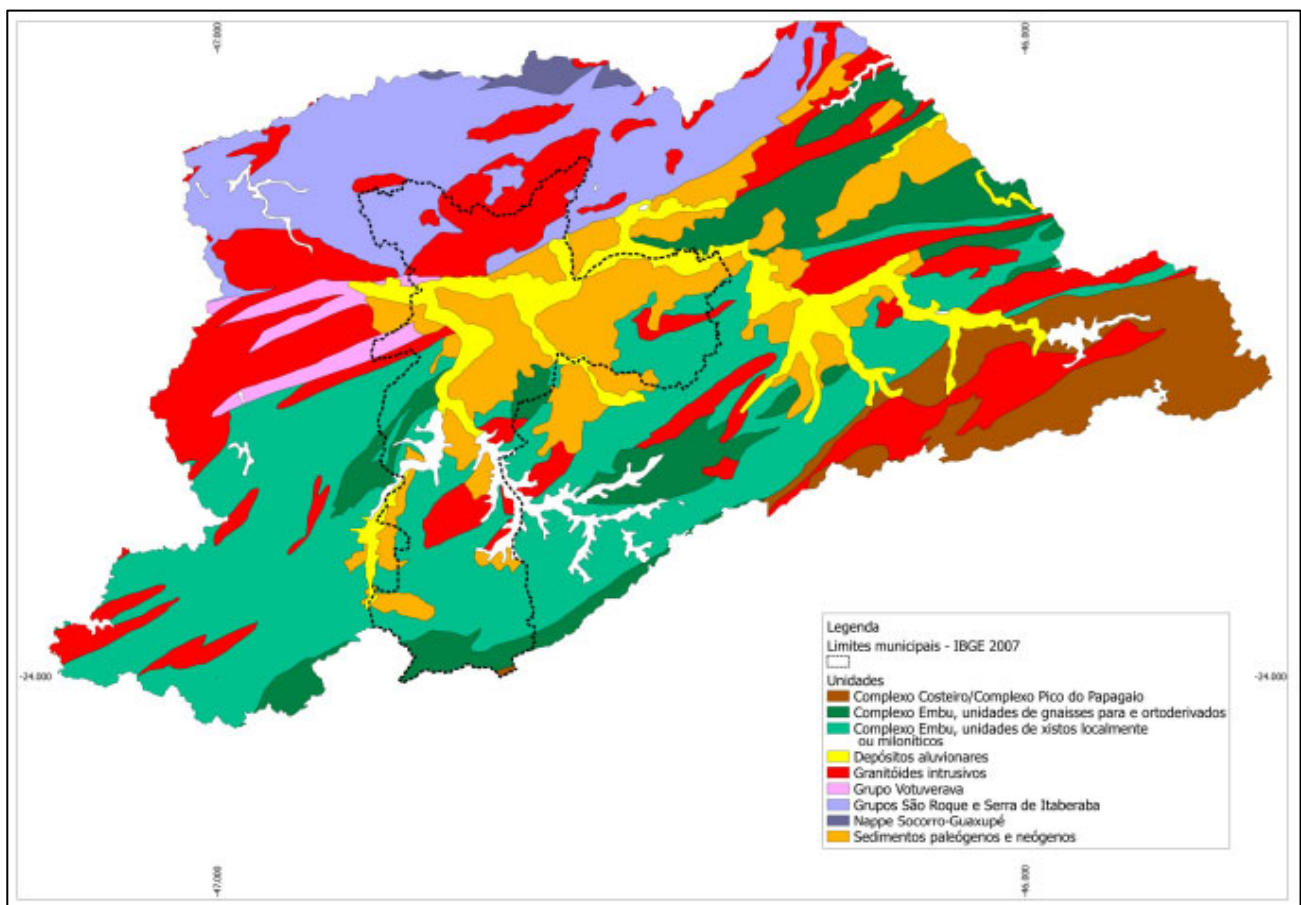


Figura 1. Mapa Geológico da Região Metropolitana de São Paulo, com destaque para o embasamento cristalino (CPRM, 2006 apud Monteiro, 2016)

Segundo Juliani (1992), o Complexo Embu é a principal unidade na qual se assenta a Bacia de São Paulo, compondo-se de três unidades:

- Unidade Redenção da Serra: granada-sillimanita-biotita gnaisses, e biotita gnaisses tonalíticos a granodioríticos, intercalado com anfibolitos, rochas cálcio-silicáticas, quartzitos, quartzitos cálcio-silicáticos e possíveis gonditos.
- Unidade Rio Paraibuna: mesmos tipos petrográficos da unidade redenção da Serra.
- Unidade Rio Una: xistos, quartzitos, quartzitos cálcio-silicáticos e mais raramente rochas cálcio-silicáticas.

Vieira (1996) realizou petrografia de rochas oriundas do Complexo Embu, a partir de testemunhos de sondagens da região da Represa Billings e do Projeto Juquiá. Segundo o autor, os litotipos predominantes nos testemunhos de sondagem da região da represa Billings são descritos como biotita quartzo xistos/gnaisses com granada (tidas como rochas originais não metassomatizadas) e biotita quartzo xistos/gnaisses com granada muscovitizados e/ou fibrolitizados. Ainda segundo Vieira (1996), entre o material recuperado no projeto Juquiá foram identificados: biotita xistos/biotita gnaisses (semelhantes às rochas tidas como originais na Represa Billings); biotita xistos/biotita gnaisses muscovitizados e biotita xistos/biotita gnaisses sillimanitizados/fibrolitizados (+/- turmalinizados).

3.1.2. Bacia Sedimentar de São Paulo

A Bacia de São Paulo é uma das unidades integrantes do Rift Continental do Sudeste do Brasil – RCSB (Riccomini 1989), que engloba mais outros nove embaciamentos, alojados em uma faixa estreita, de orientação geral ENE, entre as cidades de Curitiba (PR) e Barra de São João (RJ), com cerca de 900 km de extensão (Riccomini & Coimbra, 1992).

Os sedimentos das Formações Resende, Tremembé e São Paulo, reunidas no Grupo Taubaté, recobertos discordantemente pela Formação Itaquaquecetuba compõem as coberturas Paleogênicas e Neogênicas na RMSP, os quais encontram-se sotopostos por sedimentos neocenozóicos (Riccomini, 1989).

3.2. A Hidrogeologia da Bacia de São Paulo

Os sedimentos da Bacia de São Paulo e embasamento cristalino sotoposto, constituem dois sistemas aquíferos distintos que compõem a unidade hidrogeológica da Bacia do Alto Tietê – BAT.

Segundo Hirata & Ferreira (2001), a BAT é uma unidade hidrológica que engloba os domínios do Bacia Sedimentar de São Paulo e das Rochas Cristalinas pré-cambrianas, que a circundam.

Os autores subdividiram estes dois sistemas aquíferos (cristalino e sedimentar) em outras quatro unidades, como descrito a seguir. Tais sistemas, até então, eram anteriormente agrupados simplesmente como aquíferos Cristalino e Sedimentar (DAEE 1975).

O Sistema Aquífero Cristalino (SAC) é formado pelos granitos e rochas metamórficas relacionados ao Complexo Embu e aos Grupos São Roque e Serra do Itaberaba. As unidades constituintes do SAC seriam o Aquífero de Rochas Metassedimentares e o Aquífero de Rochas Granitóides (Hirata & Ferreira 2001). A primeira unidade é relacionada às rochas intemperizadas que conformam um aquífero de porosidade intergranular, de natureza livre e bastante heterogêneo, com espessuras de até 50 m. A segunda unidade é associada ao aquífero cristalino propriamente dito, cuja porosidade e fluxo são vinculados a estruturas rúpteis (fraturas e falhas abertas) das rochas. Segundo os autores, esta unidade é de natureza livre a semiconfinada, com forte heterogeneidade e anisotropia. A Figura 2 apresenta o modelo conceitual proposto pelos autores.

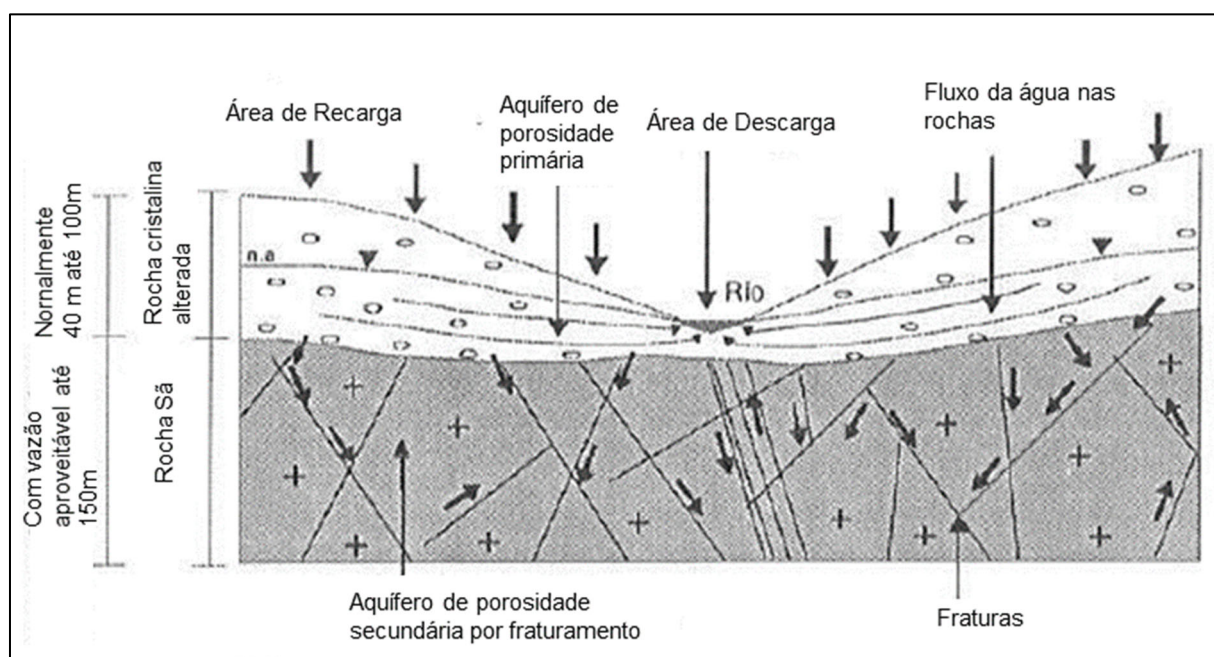


Figura 2. Modelo Hidrogeológico Conceitual do Sistema Aquífero Cristalino (modificado de Hirata & Ferreira, 2001)

Segundo este Modelo Conceitual, a unidade aquífera associada à rocha cristalina alterada possui uma componente de fluxo horizontal, em direção a zonas de descarga superficiais e uma componente vertical, servindo como zona de recarga do aquífero cristalino sotoposto. A comunicação hidráulica entre os aquíferos se dá por meio de sistemas de fraturas ou falhas subverticais abertas. Por sua vez, estes sistemas rúpteis se intercomunicam com outros sistemas hidráulicamente ativos, permitindo o fluxo da água subterrânea.

As características hidráulicas da porção intemperizada do SAC foram estudadas por Rebouças (1992), que mostra que a condutividade hidráulica é função do nível do perfil de alteração da rocha e varia de muito baixa (1×10^{-6} a 1×10^{-7} m/s), no terço superior do perfil de alteração, a muito alta (1×10^{-3} a 1×10^{-4} m/s) na zona de transição entre a rocha relativamente alterada e a rocha sã.

Segundo Hirata & Ferreira (2001), o Sistema Aquífero Sedimentar (SAS) é definido pela Formação São Paulo e a Formação Resende. Sabesp-Cepas (1994) atribuem para o SAS uma porosidade efetiva (S_y) média de 6%, e DAEE (1975) valores de transmissividade médios de 50

m²/dia, variando de 15 a 70 m²/dia. As formações neocenozóicas, Tremembé e Itaquaquetuba, não definem unidades aquíferas devido à sua pequena expressão em área. A Figura 3 apresenta a distribuição dos Aquíferos ao longo da Bacia do Alto Tietê.

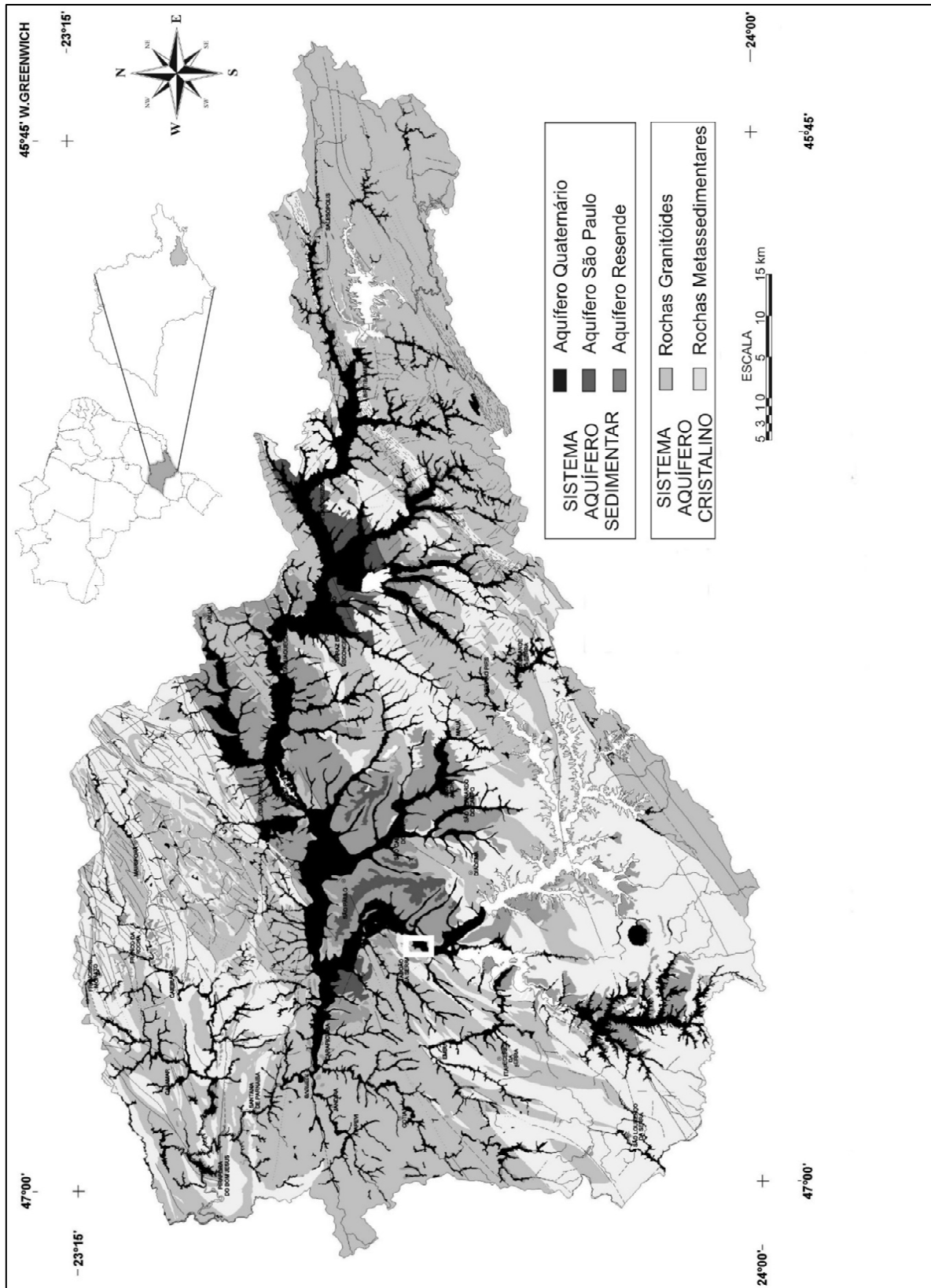


Figura 3. A Hidrogeologia da Bacia do Alto Tietê (Hirata & Ferreira, 2001).

3.3. Solos Residuais - Aspectos Geológicos, Geotécnicos e Hidrogeológicos

Segundo Vaz (1996) os solos são produzidos através de dois processos geológicos, dos quais o mais comum é o processo de intemperismo químico, através da desagregação e decomposição “in situ” da rocha subjacente, dando origem aos denominados solos residuais. O segundo processo de formação de solos envolve a erosão, transporte e deposição de materiais na superfície, produzindo solos transportados. Estes dois processos são universais, diferenciando-se, nos climas tropicais, pela ação mais pronunciada do intemperismo químico, que se expressa pela espessura de solos residuais. O autor afirma que a formação desses solos é condicionada principalmente pela característica da rocha matriz, que define a composição mineralógica do solo resultante, e pelo clima, que exerce influência na espessura e nos horizontes de solo existentes.

Segundo o autor, a dificuldade de se apresentar uma padronização classificatória desse material, se dá pela forte heterogeneidade geológica e pela variação das propriedades geomecânicas deste material.

Vaz (1996) apresenta em seu trabalho uma proposta de classificação do perfil de intemperismo para regiões tropicais (Figura 4), com horizontes de solo e rocha definidos a partir de métodos de escavação e perfuração. A subdivisão desses horizontes é feita associando-se critérios pedológicos e o grau de alteração da rocha.

Conforme o autor, a base do perfil de solo residual corresponde ao limite de perfuração a trado manual ou ao limite de penetração de ensaios SPT nas sondagens à percussão. Esse limite entre os horizontes do solo e a rocha geralmente é gradual, sendo que matacões e fragmentos de rocha ou minerais podem ser encontrados dentro do solo residual.

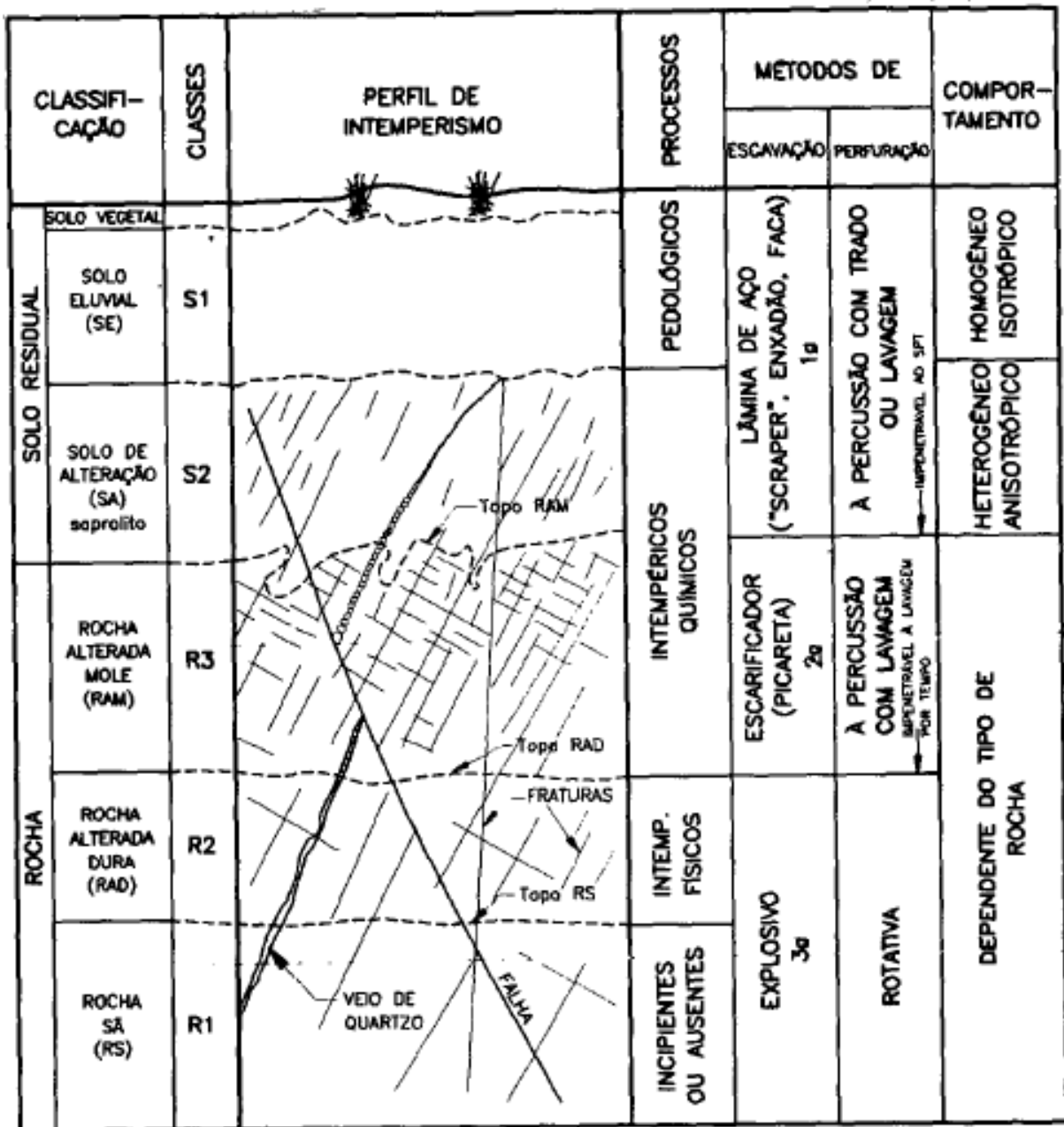


Figura 4. Classificação de perfis de Intemperismo para regiões tropicais (Vaz, 1996).

Segundo o autor, o Solo Eluvial (Classe S1) é caracterizado pela ausência de estruturas reliquias da rocha formadora e pela textura mais homogênea e argilosa. Possui predominantemente argilominerais e quartzo. Futai *et al.* (2013) classificam esse horizonte como solo residual maduro.

O horizonte S2 é denominado de Solo de Alteração (SA) e corresponde à camada onde os processos pedogênicos são incipientes ou limitados. Trata-se de um horizonte heterogêneo em relação à textura, cor e composição mineralógica, devido à manutenção do arranjo mineralógico original e à presença de estruturas reliquias, tais como xistosidade e fraturas ainda presentes nesse horizonte. Tais estruturas condicionam a forte anisotropia deste horizonte. Mineralogicamente é composto por argilominerais neoformados e minerais de rocha em processo de alteração química. Minerais com mais resistência contra a ação intempérica, como o quartzo,

por exemplo, encontram-se mais fragmentados. Outros autores o denominam como solo residual jovem (Futai *et al.*, 2013).

Vaz (1996) classifica o horizonte R3 (rocha alterada mole - RAM) como sendo aquele perfurável à percussão. O autor destaca como característica desse horizonte sua espessura variada no perfil de intemperismo e que os minerais presentes encontram-se fortemente alterados.

O horizonte de R2 (rocha alterada dura - RAD) corresponde ao impenetrável ao método de perfuração a percussão com lavagem, sendo necessária a perfuração com método rotativo com coroa diamantada. Nesse horizonte, minerais descoloridos são observados normalmente ao longo do plano de fraturas hidraulicamente ativas.

A Classe R1 corresponde ao horizonte de rocha sã e difere-se do RAD basicamente devido à ausência de feições de alteração mineralógica. Por fim, o autor destaca que zonas de transição estão presentes em todas as interfaces dos horizontes e que, pela maioria das vezes, são pouco espessas, não precisando de parâmetro específico para classificação. Em alguns casos não usuais, o contato entre as zonas é brusco. A exceção é feita na interface entre o RAM e o RAD, onde são frequentes zonas de transição espessas, muitas vezes contendo matacões e intercalações de materiais em diferentes estágios de alteração.

Futai *et al.* (2013) apresentam uma compilação de informações quanto à característica geotécnica de solos residuais em áreas ao longo da RMSP e do interior do estado de São Paulo. Os autores indicam uma forte variação nos resultados provenientes de ensaios granulométricos e na obtenção de índices físicos e parâmetros de permeabilidade, compressibilidade e resistência efetiva em corpos de prova correlatos a solos residuais. Ainda ressaltam a heterogeneidade marcante dos solos residuais, a partir da análise comparativa dos parâmetros avaliados. Segundo eles, a análise dos dados de forma isolada, proveniente de um único ensaio, não deve ser assimilada como indicativo de comportamento médio ou representativo da camada analisada. Dessa forma, salienta-se que os parâmetros físicos e suas correlações devem ser utilizados com cautela em projetos, por terem sido concebidos a partir de informações escassas que não representam a totalidade dos solos residuais da RMSP.

Além disso, relatam que as alterações físico-químicas dos minerais e a lixiviação dos materiais assim formados aumentam a porosidade do solo residual. Os diferentes graus de intemperismo da rocha são responsáveis pela diferenciação da microestrutura existente no solo, sendo ela, de modo geral, menos preservada em solos maduros ou mais intemperizados. Todavia, os autores ressaltam que o efeito da cimentação por depósito de óxidos de ferro, processo conhecido como laterização, é acentuado em horizontes superficiais, acima do lençol freático. Deste modo, solos residuais mais maduros podem apresentar cimentação entre partículas, alterando a estrutura física do solo.

Segundo os autores, as propriedades geotécnicas de um solo residual podem ser influenciadas pela estrutura existente entre as partículas do solo. Assim, a avaliação exata dessas propriedades é fortemente controlada pela qualidade da amostragem dos corpos de prova em campo. A perda

de estruturação e das características originais do material amostrado pode chegar a ser completa no caso de remoldagem da amostra.

Cecilio (2009) apresenta a realização de ensaios geotécnicos em amostras de um solo residual jovem de biotita-gnaiss do Complexo Embu, coletadas na frente de escavação do túnel Caxingui-Morumbi, da Linha 4-Amarela do Metrô-SP, na zona oeste da cidade de São Paulo. Ensaios granulométricos nas amostras de solo residual indicam a predominância das frações silte, areia fina e areia média no solo analisado. Os métodos utilizados incluíram difração de raios x, microscopia ótica e microscopia de varredura eletrônica (MEV) para caracterização mineralógica e microestrutural da matriz dos blocos de solo residual. A análise microscópica permitiu identificar a presença de texturas reliquias preservadas, tais como foliação (Figura 5), o reconhecimento de feições de milonitização textural, além da presença de macroporos constituindo a textura do solo analisado (Figura 6).

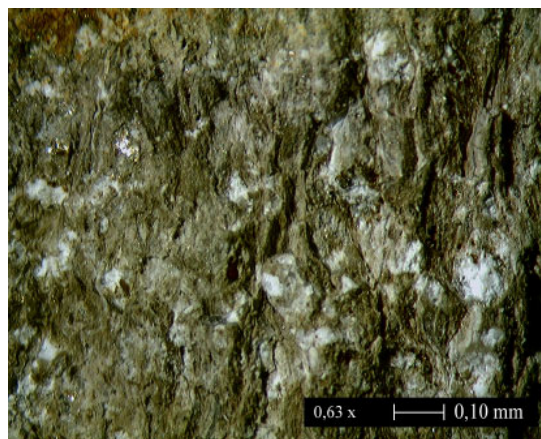


Figura 5. Detalhe da foliação remanescente em solo residual do Complexo Embu (Cecilio, 2009)

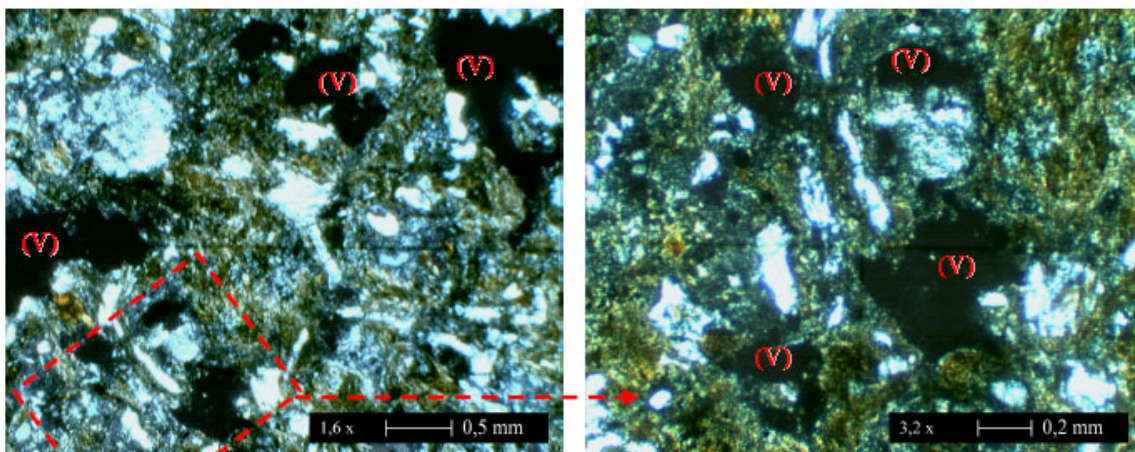


Figura 6. Detalhe da distribuição de macroporos (V) em meio a minerais alterados (Cecilio, 2009)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu ao autor identificar a presença de microporos e o arranjo estrutural de argilominerais, sendo evidenciado um baixo volume de vazios. Foi ressaltada a ausência de cimentação entre as partículas de argilominerais, sendo a

microestrutura do solo analisado formada pelo empilhamento de placas micáceas, interconectadas por conglomerações argilosas.

Do ponto de vista hidrogeológico, os aquíferos presentes em rochas cristalinas alteradas possuem espessura de dezenas de metros e estendem-se por regiões de baixa latitude das Américas, África e Ásia (Figura 7, Taylor & Howard, 2000).

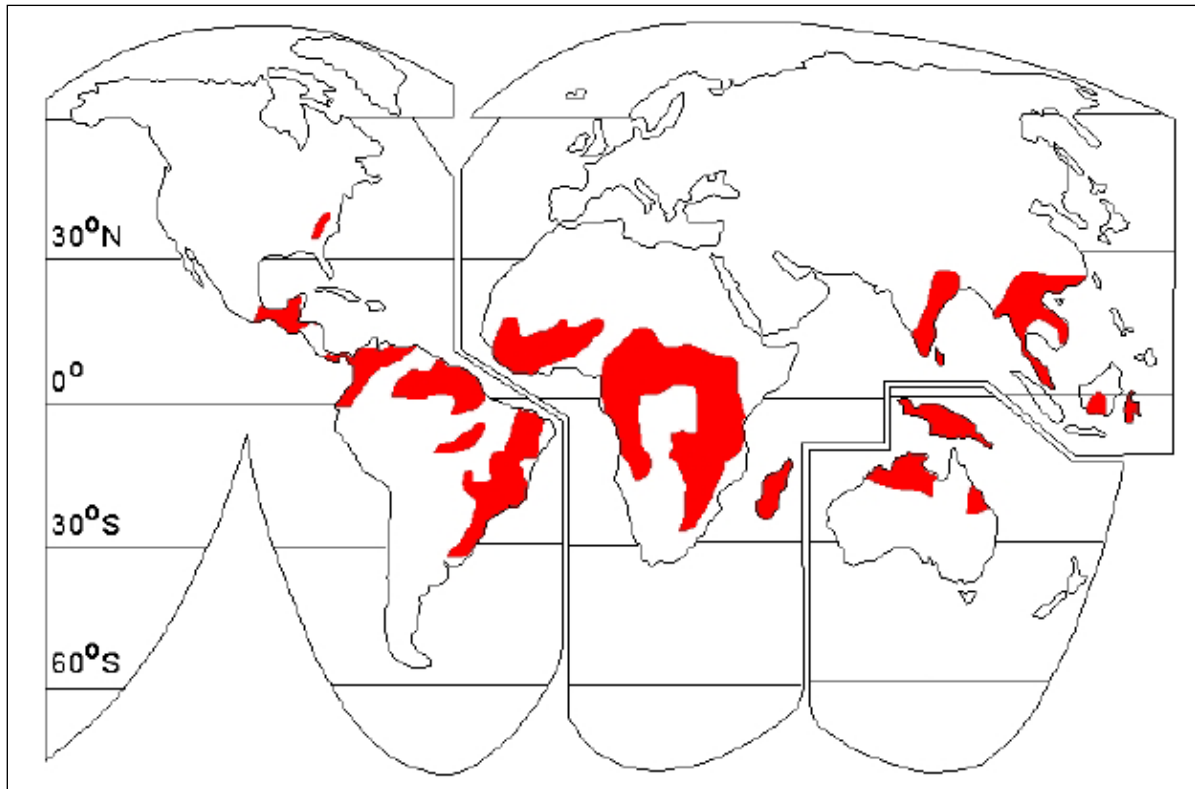


Figura 7. Distribuição global de rochas cristalinas alteradas (Taylor & Howard, 2000).

Taylor & Howard (2000) e Taylor (2001) apresentam a caracterização hidrogeológica de um aquífero desenvolvido na porção alterada de granitos e gnaisses em Uganda (África). Esses estudos compreenderam a realização de testes de bombeamento, análises granulométricas, testes de *slug* e uso de traçadores conservativos como ferramentas de investigação, sendo reportados valores de condutividade hidráulica horizontal variando entre $3,5 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-5}$ m/s.

No Brasil, Cavalcante (1990), através da análise de dados de testes de bombeamento em poços tubulares, determinou valores de condutividade hidráulica para a porção saturada do manto de intemperismo presente nos gnaisses e xistos de Atibaia (SP). O autor concluiu que a porção mais alterada, onde as estruturas da rocha matriz são pouco preservadas, apresentou valores de condutividade hidráulica variando de 1×10^{-7} a 1×10^{-6} m/s e a porção parcialmente alterada, que manteve as estruturas reliquias preservadas, apresentou valores de condutividade hidráulica de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} m/s. Pede (2004) apresenta a caracterização da condutividade hidráulica horizontal da porção saturada de dois domínios hidrogeológicos do embasamento cristalino alterado na RMSP, sendo um relacionado às rochas metassedimentares e outro às rochas gnáissicas. A condutividade hidráulica de ambos os domínios foi determinada através da realização de ensaios

hidráulicos tipo *slug test* num total de 63 poços de monitoramento. Os dados obtidos indicaram maiores valores de condutividade hidráulica nas porções mais rasas dos horizontes de intemperismo de rochas gnáissicas, sendo reportados valores médios de $7,51 \times 10^{-6}$ m/s (método de interpretação segundo Hvorslev) e de $2,34 \times 10^{-5}$ m/s (método de interpretação segundo Bouwer & Rice).

Monteiro (2016) apresenta a caracterização hidráulica de um solo residual e do aquífero fraturado sotoposto em uma área com a presença de intrusões graníticas do Complexo Embu. Valores de condutividade hidráulica horizontal variando de 1×10^{-7} a 1×10^{-6} m/s foram obtidos para solos residuais maduro e jovens e de 1×10^{-8} a 1×10^{-6} cm/s para o saprolito. Um ensaio de bombeamento em um poço de monitoramento instalado na porção superior do aquífero fraturado resultou na presença de um rebaixamento de até 20 cm em piezômetros instalados na zona de contato solo/rocha, concluindo a existência de conexão hidráulica entre os horizontes de solo e rocha.

Além dos aspectos hidrogeológicos e geotécnicos discutidos acima, são raros os estudos acadêmicos que apresentam perfis de contaminação em escala de detalhe, especialmente sendo o manto de intemperismo o meio físico de interesse. Nesse cenário, destaca-se, como ponto cientificamente importante, a avaliação do potencial de armazenamento do contaminante em rochas em diferentes estágios de intemperismo e o impacto deste processo, em termos de persistência temporal da contaminação.

Os estudos focados na caracterização de aquíferos relacionados ao manto de intemperismo, normalmente associam-se a relatórios técnicos desenvolvidos por empresas de consultoria ambiental, que muitas vezes não são publicados. Os modelos conceituais de contaminação desenvolvidos nesses trabalhos são normalmente derivados de métodos tradicionais de investigação, focados na execução de sondagens para amostragem de solo, na avaliação da qualidade água subterrânea, a partir da instalação de poços de monitoramento convencionais e pela execução de testes hidráulicos.

Hart *et al.* (2007) publicaram um dos poucos estudos de caso no Brasil de testes piloto para remediação de área industrial localizada sobre o manto de alteração do embasamento cristalino do Complexo Embu. A espessura do manto de alteração na região do estudo, associado ao Complexo Embu, varia entre 6 e 15 m, sendo reportado um valor médio de porosidade da matriz de 38%, o qual decai em profundidade. Valores de porosidade da matriz de aproximadamente 3% são reportados próximos da zona de transição entre o saprolito e a rocha sã e de 1% dentro da porção superficial do maciço rochoso.

3.4. Transporte de Contaminantes em Rochas Cristalinas Fraturadas

Segundo Pankow & Cherry (1996), os solventes organoclorados são classificados como fase líquida não aquosa mais densos que a água (DNAPL - *dense non-aqueous phase liquid*). Segundo os autores, o processo de migração vertical desses compostos em meio poroso (zona vadosa e ao longo do aquífero) é basicamente controlado pelos equilíbrios existentes entre a pressão hidrostática do NAPL e a pressão capilar existente no poro. Quando a pressão do corpo contínuo de DNAPL é superior à pressão existente no poro, o NAPL migra, expulsando o ar ou água presente no poro. Esta migração vertical cessa caso seja encontrada uma barreira geológica que dificulte o avanço vertical da coluna de NAPL ou caso haja interrupção da pressão hidrostática, devido à redução de massa ou via exaustão de fonte primária.

Desta forma, conforme apresentado por Pankow & Cherry (1996), devido à limitada capacidade de retenção desses produtos em aquíferos porosos e granulares (que normalmente encontram-se sobrepostos aos aquíferos fraturados), volumes significativos de DNAPL podem migrar verticalmente e se acumular no topo da superfície da rocha na forma de bolsões ou “piscinas” (Figura 8).

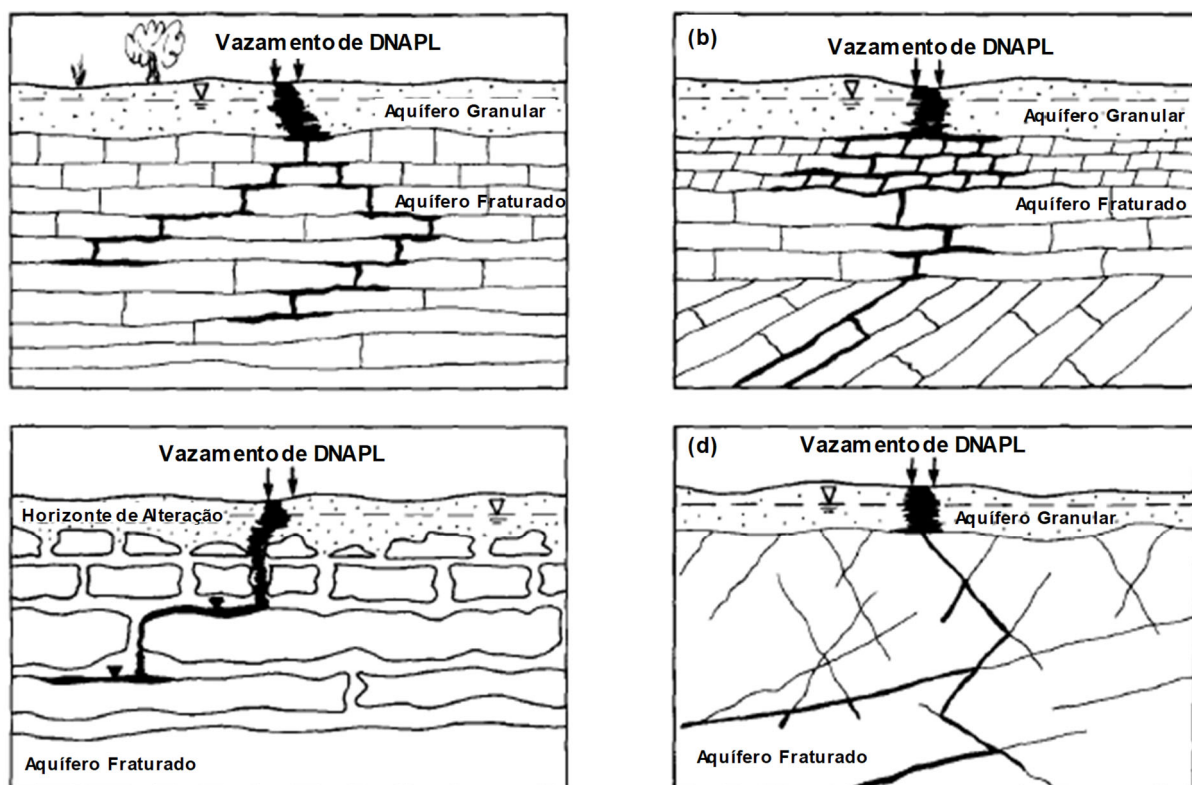


Figura 8. Modelo conceitual de contaminação de aquífero fraturado oriundo de um vazamento de DNAPL (Modificado de Pankow and Cherry, 2017)

Estes autores apresentam conceitualmente os mecanismos e processos de DNAPL em aquíferos fraturados. O mecanismo de entrada do DNAPL em uma determinada fratura é em função do gradiente de pressão existente entre a base da “piscina” de DNAPL e na entrada da fratura. A partir da derivação das equações apresentadas pelos autores, a altura mínima requerida para que

o DNAPL invade uma determinada fratura, é diretamente proporcional às tensões interfaciais existentes entre o DNAPL e a água, e inversamente proporcional à diferença entre as densidades dos fluidos e a abertura hidráulica das fraturas. A Figura 9 apresenta a variação da altura relativa de DNAPL e da abertura de fraturas para fluidos com diferentes tensões interfaciais e densidades.

Os casos A e B representam o composto Tetracloroetano (PCE), com densidade de 1620 kg/m^3 e com tensões interfaciais de 0.045 N/m (A) e 0.009 N/m (B). Os casos C e D representam um composto com densidade de 1100 kg/m^3 e tensões interfaciais de DNAPL-água de 0.045 N/m e 0.009 N/m .

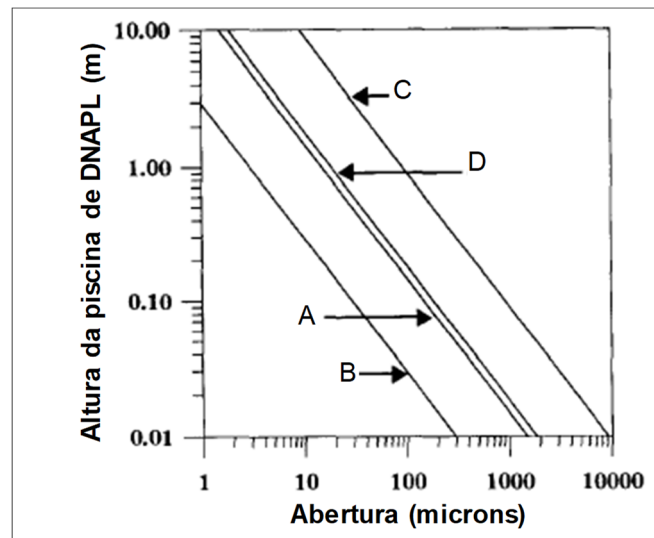


Figura 9. Variação da altura relativa do NAPL e da abertura de fraturas para fluidos com diferentes tensões interfaciais e densidades. Modificado de Pankow & Cherry (1996)

Kueper & McWorther (1991) apresentam a equação (1), correlacionando a altura necessária de DNAPL para invasão de uma fratura, em função da abertura hidráulica fratura.

$$H_D = \frac{2\sigma \cos \theta}{(\rho_N - \rho_W)ge} \quad (1)$$

Onde,

H_D = altura vertical do DNAPL acumulado (L)

σ = tensão interfacial do DNAPL-água (N.L^{-2})

ρ_N = densidade do DNAPL (M.L^{-3})

ρ_W = densidade da água (M.L^{-3})

θ = ângulo de contato dos fluidos (adimensional)

g = aceleração da gravidade (L.T^{-2})

e = abertura hidráulica da fratura (L)

Nota-se, portanto, que quanto maior a abertura hidráulica de uma fratura, menor a coluna necessária para que o DNAPL entre na fratura. Segundo os autores, uma vez que a pressão de

entrada da fratura é vencida, o DNAPL tende a migrar preferencialmente por fraturas maiores, onde a pressão capilar é menor. A partir desse ponto, o caminho de migração do corpo contínuo de DNAPL ao longo do sistema de fraturas se dá em função das propriedades do meio geológico (porosidade, tortuosidade, fração de carbono orgânico, geometria e espaçamento, abertura e conectividade do sistema de fratura), das propriedades do fluido (DNAPL simples ou com multicomponentes, densidade e viscosidade do DNAPL, tensão interfacial DNAPL-água, solubilidade em água) e do gradiente de potencial hidráulico. Caso a fonte de vazamento seja interrompida, gerando também a interrupção das pressões contínuas existentes, o DNAPL torna-se imóvel, como fase residual.

Parker *et al.* (1994) indicam que a dissolução contínua de DNAPL é controlada pela solubilidade efetiva dos compostos que compõe a mistura do NAPL. Em sistemas de fraturas de rochas cristalinas não intemperizadas, há a formação de fase dissolvida ou plumas de contaminação, que podem ser transportadas ao longo do sistema de fraturas interconectadas via mecanismos de advecção e dispersão mecânica. Por sua vez, os autores indicam também que no caso de rochas mais porosas, por exemplo, o efeito do particionamento da contaminação presente na fratura para a matriz da rocha que compõe o arcabouço aquífero pode causar uma rápida exaustão do NAPL presente na fratura. Esse fenômeno é causado pela difusão molecular. Adicionalmente, devido ao grande aporte de massa na matriz da rocha, a contaminação pode persistir durante muito tempo após a exaustão do NAPL, já que a massa presente na matriz pode agora migrar preferencialmente para a fratura via difusão reversa (*back diffusion*).

Pankow & Cherry (1996) apresentam a diferença entre os modelos conceituais de contaminação de fase dissolvida esperados para diferentes tipos de aquíferos em rocha fraturada, sendo a porosidade da matriz da rocha o fator determinante no potencial de retenção de massa no arcabouço geológico e no retardamento da migração de uma pluma de contaminação ao longo da fratura, devido às interações com a matriz (Figura 10). Em rochas com baixos valores de porosidade de matriz, como o caso de aquíferos formados em rochas cristalinas não intemperizadas, o fluxo de massa de contaminantes ocorre via advecção e dispersão mecânica ao longo das fraturas, onde também ocorre o armazenamento. Nesse cenário, o mapeamento da geometria estrutural, do grau de abertura e interconexão do sistema de fraturas devem ser o alvo dos trabalhos de caracterização de fluxo e transporte de contaminantes.

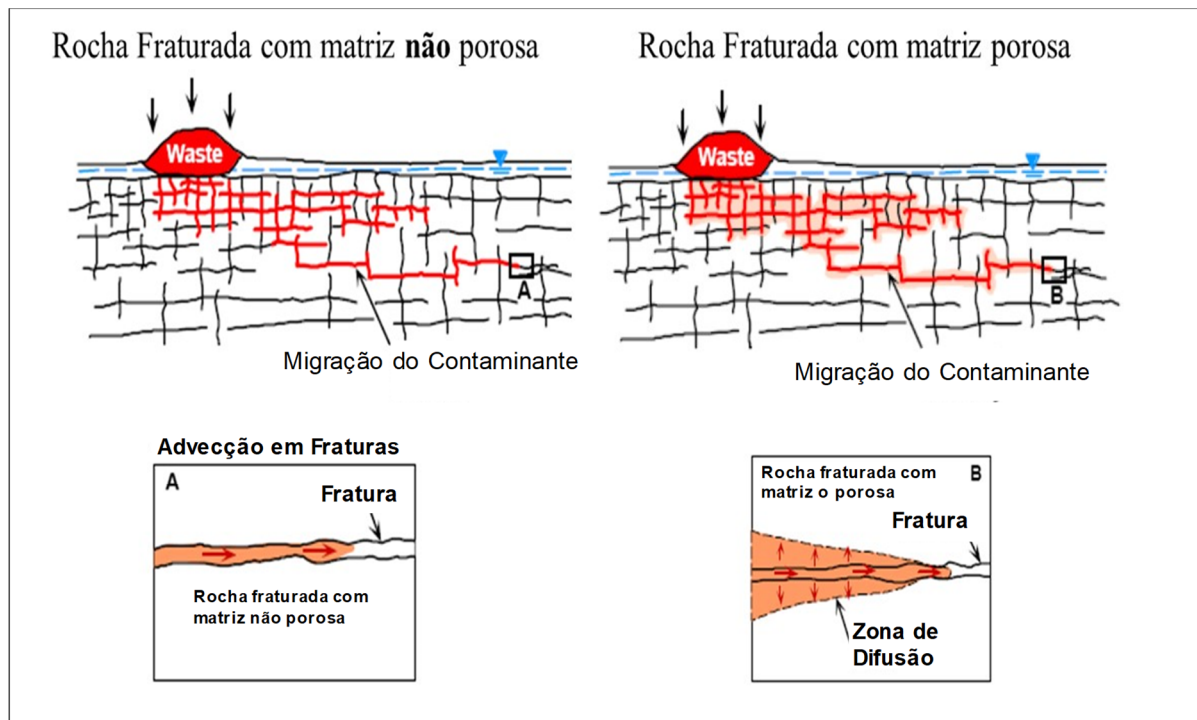


Figura 10. Modelo Conceitual para rochas com diferentes porosidades da matriz (modificado de Cherry, 1999).

No caso de aquíferos formados em rochas sedimentares, que possuem valores de porosidade de matriz mais elevados (Domenico & Schwartz, 1998), o mecanismo de difusão molecular passa a controlar o particionamento da contaminação para dentro da matriz. Nesse cenário, os autores ressaltam que o entendimento do sistema de fraturas e do sistema da matriz são fundamentais para elaboração de modelos conceituais apropriados.

O efeito da dispersão mecânica e da difusão molecular em rochas cristalinas em diferentes escalas é apresentado por Becker & Shapiro (2000) e Shapiro (2001), a partir do resultado derivado de testes de injeção de traçadores e pela análise da concentração de trítio (^3H) e diclorodifluorometano (CFC-12) na água subterrânea. Nas áreas de estudo, o contexto geológico é caracterizado pela presença de xistos intercalados a granitos, sendo reportados valores de porosidade da matriz entre 1 a 2%. Em testes de injeção de traçadores realizados em escala de metros, o efeito da difusão molecular não pôde ser observado, evidenciado pela disparidade entre os coeficientes de difusão efetiva modelados para ajuste das curvas de avanço e aqueles medidos em campo. Entretanto, com o aumento da escala, na ordem de km, o efeito da difusão molecular é observado, porém ainda menos expressivo em relação aos efeitos da advecção ou dispersão mecânica em fraturas mais ou menos transmissivas.

O potencial de retenção de massa ou armazenamento via difusão em zonas aquíferas associadas às rochas cristalinas foi estudado por uma série de autores (Skagius & Neretnieks, 1986 e Birgersson & Neretnieks, 1990) em países nórdicos e no Japão ao longo das décadas de 1980 e 1990. Tais estudos foram desenvolvidos como parte da viabilidade técnica para disposição de resíduos nucleares em zonas aquíferas profundas e apresentam o entendimento das potenciais interações dos contaminantes (radionuclídeos) com a matriz de rochas ígneas e metamórficas.

Esses autores baseiam-se em experimentos laboratoriais e de campo para obtenção de valores de porosidade da matriz e coeficientes de difusão de vários traçadores em rochas graníticas e outras rochas cristalinas e utilizam tais parâmetros para calibração de simulações numéricas de fluxo e transporte. No trabalho de Skagius & Neretnieks (1986), apesar de valores baixos de porosidade da matriz terem sido identificados (variando de 0,06 a 7,57%) em testemunhos de rochas ígneas e metamórficas, coletados em profundidades superiores a 100 m, os valores de difusividade efetiva observados nos traçadores são significativamente representativos e podem indicar potenciais de difusão de compostos para os microporos que compõe as rochas estudadas.

O modelo conceitual proposto sugere que, mesmo diante de baixos valores de porosidade de matriz para rochas cristalinas, espécies de radionuclídeos podem particionar para a matriz nessas rochas, em sistemas de microporos parcialmente interconectados, associados às microfraturas existentes no contato entre os minerais. Como resultado, observa-se um retardamento da migração de solutos, em função da interação com a matriz de rocha.

Além dos aspectos vinculados à retenção de compostos na matriz de rochas porosas via difusão molecular, há, no caso de compostos orgânicos, tais como os compostos organoclorados, outro mecanismo que envolve a partição dos compostos com a matriz da rocha ou a superfície do grão ou da fratura. Esse mecanismo de partição é denominado de adsorção (Pankow & Cherry, 1996). Assim, a adsorção destes compostos em aquíferos porosos é controlado pelo coeficiente de distribuição (K_d), calculado em função da quantidade ou fração de matéria orgânica (f_{oc}) presente no arcabouço geológico que compõe o aquífero e pelo coeficiente partição do carbono orgânico-água (K_{oc}) do composto. Portanto, a capacidade de adsorção de um determinado contaminante orgânico é diretamente associada à presença de matéria orgânica presente no aquífero. Com o efeito do processo de adsorção dos compostos na superfície dos sólidos, há uma redução da taxa de migração da pluma em relação aos mecanismos de advecção e dispersão, sendo este mecanismo de transporte denominado de retardação.

A matéria orgânica natural, potencialmente existente como preenchimento em superfícies de fraturas ou como parte da porosidade primária da rocha, exerce influência nas taxas de adsorção e conseqüentemente o aumento da retardação. Este mecanismo de adsorção é mais ativo em rochas sedimentares, em comparação a rochas ígneas e metamórficas, dado o processo de cristalização da matriz durante a formação destas rochas e a conseqüente redução da matéria orgânica presente. Conforme ITRC (2017), o mecanismo de retardação como resultado da adsorção de contaminantes ao longo dos planos da fratura e na matriz da rocha pode ser também controlado pela quantidade de argilominerais ou pela mineralogia da rocha ao longo da superfície da fratura.

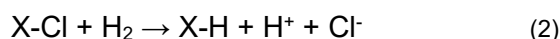
3.5. Mecanismos de Degradação

Wiedemeier *et al.* (1999) apresenta o mecanismo de degradação ou decaimento natural de plumas de contaminação de alguns solventes organoclorados (compostos eteno, etano e metano-

clorados). Tais mecanismos podem ser bióticos ou abióticos, podendo ocorrer tanto em aquíferos porosos como em aquíferos fraturados.

Os compostos eteno-clorados são relativamente oxidados devido à presença de constituintes eletronegativos. Assim sendo, em condições anaeróbias, eles são reduzidos, na forma de receptores de elétrons, em contato com um doador de elétrons. Nessa reação, um átomo de cloro é removido da molécula, sendo repostado por um átomo de hidrogênio. Quando esse processo é biológico, a reação é chamada de halo-respiração.

Durante esse processo, o hidrogênio produzido pela fermentação das bactérias é utilizado como doador de elétrons. Esse processo é baseado na reação de oxirredução generalizada (equação 2):



Onde,

X-Cl: Solvente clorado

A descloração redutiva sequencial é o mecanismo de degradação biótica mais comum, sendo o Tetracloroeteno (PCE) (Figura 11) inicialmente degradado para Tricloroeteno (TCE) e o TCE degradado para cis-1,2-dicloroeteno (cis-DCE), trans-1,2-dicloroeteno (trans-DCE) e 1,1-dicloroeteno (1,1-DCE).

Normalmente, o cis-DCE é o isômero dominante, sendo o trans-DCE e 1,1-DCE menos frequentes. Estes isômeros de DCE podem ser degradados para cloreto de vinila (CV), que finalmente pode ser degradado para produtos inertes (Bradley, 2000).

Segundo Bradley (2000), a descloração redutiva sequencial é a forma mais comum de degradação de compostos eteno-clorados e é direcionada pela presença de substratos orgânicos (receptores de elétrons), presença de micro-organismos e condições Redox apropriadas no aquífero. Segundo Wiedemeier et al. (1999), a descloração redutiva é intermediada especialmente por bactérias do gênero *Dehalococcoides*, dentre outras, que obtêm energia e biomassa a partir das reações de consumo.

Cada passo sequencial de descloração redutiva requer uma condição Redox diferente e, geralmente, condições mais redutoras são necessárias para degradação dos compostos mais leves. Durante esta reação sequencial, o PCE degrada para TCE em condições anaeróbias e o TCE é reduzido para DCE em condições ferro-redutoras. Em condições sulfato-redutoras e de metanogênese, cis-DCE é degradado para CV. A redução de CV para eteno é geralmente associada à presença de condições de metanogênese (Wiedemeier *et al.*, 1999 e Bradley, 2000).

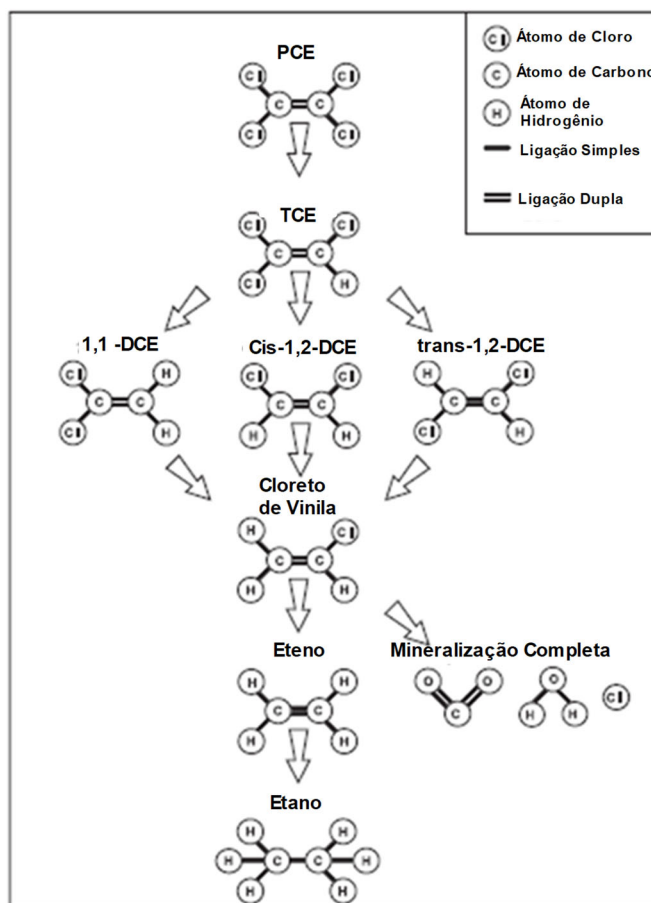


Figura 11. Descloração redutiva de etenos-clorados (modificado de USEPA, 1998)

Segundo Wiedemeier *et al.* (1999), os compostos organoclorados podem ser também degradados via cometabolismo aeróbio e anaeróbio e via oxidações aeróbia e anaeróbia. Tais reações são também catalisadas por micro-organismos.

Em áreas contaminadas, a abordagem tipicamente utilizada durante a modelagem conceitual de perfis de degradação envolve a caracterização dos dados geoquímicos ao longo do eixo longitudinal das plumas de contaminação em comparação com as assinaturas de *background*.

Estudos de microcosmos em laboratório também são comumente utilizados para demonstrar a capacidade de comunidades microbianas para degradar os contaminantes e para estimar as taxas de degradação, resultando em evidências diretas da ocorrência de biodegradação.

A estabilidade de plumas e a perda de massa de contaminantes ao longo do tempo são normalmente obtidas por meio da avaliação dos dados históricos do monitoramento da água subterrânea. No entanto, esses estudos, por vezes, não indicam necessariamente que os contaminantes estão sendo destruídos, uma vez que outros processos, tais como a dispersão e diluição, também podem atuar na redução das concentrações dos contaminantes (Wiedemeier *et al.*, 1999).

Em aquíferos fraturados, Bradley *et al.* (2009) apresentam um estudo de descloração redutiva em uma sequência de rochas sedimentares, a partir da comparação de testes de microcosmos nos quais foram utilizados testemunhos de rochas triturados, coletados em profundidades discretas e

os dados de campo, coletados em zonas de fraturas discretas via obturadores de pressão. Os autores indicam a presença de condições de biodegradação medidas em campo de forma compatível àquelas observadas em laboratório, permitindo consolidar, portanto, o modelo de atenuação natural existente na área de estudo.

A caracterização microbiológica em um aquífero em rocha sedimentar fraturada é apresentada por Lima *et al.* (2012), que detectaram a presença de micro-organismos *Dehalococcoides* e *Dehalobactéria* na matriz das rochas estudadas em até 64 cm distante da fratura. Os autores apontam que o conhecimento do efeito da biodegradação na matriz de rochas sedimentares com elevada porosidade é fundamental para criação adequada de um modelo de atenuação natural neste tipo de rocha.

Ferreira (2018) apresenta o potencial de biodegradação de etenos clorados na mesma área de estudo onde esta tese de doutorado foi desenvolvida. A autora também avaliou as taxas de degradação em ensaios de bancada em laboratório usando amostras de solo/rocha alterada e água subterrânea coletados na área de estudo, assim como a presença de biomarcadores moleculares. Segundo a autora, dentre os diferentes horizontes avaliados, o horizonte de RAD apresenta condições mais favoráveis para biodegradação de etenos clorados.

Conforme o trabalho apresentado por Vogel *et al.* (1987), além da degradação mediada por micro-organismos, os compostos organoclorados podem ser degradados abioticamente. Minerais ferro-sulfetados e o íon hidroxila (OH⁻) possuem reatividade quando em contato com tais compostos. Os autores indicam que os mecanismos de degradação abiótica e biótica podem possuir vias de degradação e subprodutos similares, dificultando sua distinção.

O mecanismo de degradação abiótica de PCE e TCE em contato com uma solução aquosa contendo sulfeto de ferro (FeS) é apresentado por Butler & Hayes (1999). Neste trabalho, os autores indicam a formação de Acetileno como subproduto principal da transformação abiótica de PCE e TCE. A formação de DCE e CV foi identificada, porém em menor escala em relação ao acetileno.

Lee & Batchelor (2002) simulam a degradação de PCE, TCE, cis-1,2-DCE e CV em um sistema de reator tipo batch contendo os minerais pirita (Fe²⁺S₂²⁻) e magnetita (Fe²⁺Fe₂³⁺O₄). Os compostos são transformados preferencialmente para Acetileno. Compostos intermediários, tipicamente associados a descloração reductiva via hidrogenólise (hydrogenolysis) foram também produzidos, porém em menor proporção. A cinética de degradação destes compostos ocorre inicialmente via adsorção em sítios reativos presentes na superfície dos minerais, seguido da posterior degradação dos compostos alvo segundo uma reação de decaimento de primeira ordem (mecanismo Langmuir-Hinshelwood), até o atingimento da perda de reatividade dos sítios.

Brown *et al.* (2007) discutem algumas das dificuldades em se distinguir entre as vias de degradação biótica e abiótica durante os estudos de monitoramento de atenuação natural em aquíferos com composição mineralógica rica em Ferro 2+ (magnetita e pirita). Os produtos abióticos típicos de degradação TCE são acetilenos, além de eteno e etano, nestes tipos de aquíferos. Porém, uma vez que o acetileno é muito reativo e eteno e etano são também formados durante a

descloração microbiana completa de TCE, o estabelecimento da via de degradação dominante não é facilmente determinado.

3.6. Análise Isotópica de Compostos Específicos (Compound-Specific Isotope Analysis- CSIA)

As Análises Isotópicas de Compostos Específicos (CSIA) são utilizadas em estudos ambientais sobre contaminação em outros países desde a década de 1990, tanto em escala de laboratório como em escala de campo. A aplicação de mais destaque do método é vinculada ao monitoramento da degradação natural de compostos organoclorados conforme os trabalhos apresentados por Sherwood Lollar *et al.* (1999), Hunkeler *et al.* (1999) e Bloom *et al.* (2000) e na diferenciação da origem de fontes e plumas de contaminação, conforme os trabalhos apresentados por van Warmerdan *et al.* (1995) e Benetau *et al.* (1996).

Além destas aplicações de destaque, o método CSIA pode ser também utilizado para monitoramento da eficácia de ações de remediação por Oxidação Química (ISCO) de compostos organoclorados em água subterrânea (Hunkeler *et al.*, 2003) e no mapeamento e monitoramento de fontes de vapores do solo (Hunkeler *et al.*, 2011).

Isótopos são definidos como átomos de um mesmo elemento que possuem diferentes quantidades de nêutrons no núcleo e, portanto, diferem entre si no número de massa. No estudo de contaminações de águas subterrâneas causadas por compostos organoclorados, os elementos químicos carbono (^{12}C e ^{13}C) e cloro (^{35}Cl e ^{37}Cl) são aqueles que possuem isótopos estáveis de maior interesse.

A análise de isótopos estáveis envolve a determinação da razão de dois isótopos presentes num mesmo composto em relação a um padrão. Para as análises isotópicas de carbono, é utilizado o padrão internacional "Vienna Pee Dee Belemnite" (VPDB). Para as análises de cloro, o padrão utilizado é referente ao Standard Mean Ocean Chloride (SMOC). Para as análises de hidrogênio, é usado o "Vienna Standard Mean Ocean Water" (VSMOW). Razões isotópicas são geralmente expressas pelo símbolo " δ ". Variações de isótopos estáveis de um meio considerado como padrão natural são expressas pela notação delta (δ) e o número é expresso em partes por mil (‰). Valores de δ podem ser calculados pela seguinte fórmula:

$$\delta = (R_s/R_r - 1) \times 1000 \quad (3)$$

onde:

R_s - razão isotópica ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$) da amostra (adimensional);

R_r - medida padrão relativa ao Vienna Peedee Belemnite (VPDB) para ^{13}C , Standard Mean Ocean Chloride (SMOC) para ^{37}Cl e Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) para ^2H (adimensional).

Conforme a equação acima, se nota que a premissa principal para aplicação de CSIA em estudos ambientais se dá pelo entendimento dos mecanismos ou processos que induzem o particionamento isotópico de um certo composto e de sua quantificação.

Diversos autores (Huang *et al.*, 1999; Hunkeler *et al.*, 2004; Slater *et al.*, 2000) demonstram que as razões isotópicas de carbono e cloro em compostos organoclorados se mantêm constantes durante mecanismos físicos tais como volatilização, dissolução e sorção.

Por outro lado, mecanismos de degradação biótica ou abiótica (incluindo processos de remediação tipo ISCO) induzem o fracionamento isotópico destes elementos em um determinado composto.

O fracionamento isotópico é definido pela equação de Rayleigh. Segundo esta equação, o fracionamento isotópico entre dois compostos (por exemplo, um reagente e o seu produto de degradação) numa reação pode ser expresso como fator de enriquecimento “ ϵ ” (‰) de acordo (USEPA, 2008):

$$\text{Carbono} = 1000 \cdot \ln \frac{\delta^{13}C_s + 1000}{\delta^{13}C_0 + 1000} = \epsilon \cdot \ln f \quad (4a)$$

$$\text{Cloro} = 1000 \cdot \ln \frac{\delta^{37}Cl_s + 1000}{\delta^{37}Cl_0 + 1000} = \epsilon \cdot \ln f \quad (4b)$$

Onde,

$\delta^{13}C_s$ e $\delta^{37}Cl$: são as razões isotópicas de carbono e cloro do reagente (adimensional) em um fator remanescente “f” (%); e

$\delta^{13}C_0$ e $\delta^{37}Cl_0$: são as razões isotópicas de cloro e carbono iniciais do reagente (adimensional).

O termo fator remanescente “f” refere-se à proporção molar remanescente do reagente durante a reação de degradação.

Experimentos de microcosmos executados para simulação da degradação biótica de TCE são apresentados por Hunkeler *et al.* (1999) e Bloom *et al.* (2000). Esses autores reportam um fator de enriquecimento para o isótopo de carbono de -4‰, variando de -6.6‰ a -2.2‰. O processo de descloração reductiva é acompanhado por um significativo fracionamento isotópico e durante este processo, os micro-organismos tendem a preferencialmente romper as ligações contendo os isótopos de carbono mais leves (^{12}C) em relação aos mais pesados (^{13}C). Conseqüentemente, o reagente torna-se gradativamente mais enriquecido em isótopos mais pesados, enquanto o produto gerado torna-se mais empobrecido, em relação ao reagente. Com o avanço do mecanismo de degradação, os próprios subprodutos também passam a ser degradados, tornando-se gradativamente mais enriquecidos nas frações mais pesadas. O produto final da reação deverá, porém, adquirir a assinatura $\delta^{13}C$ do composto original (Figura 12).

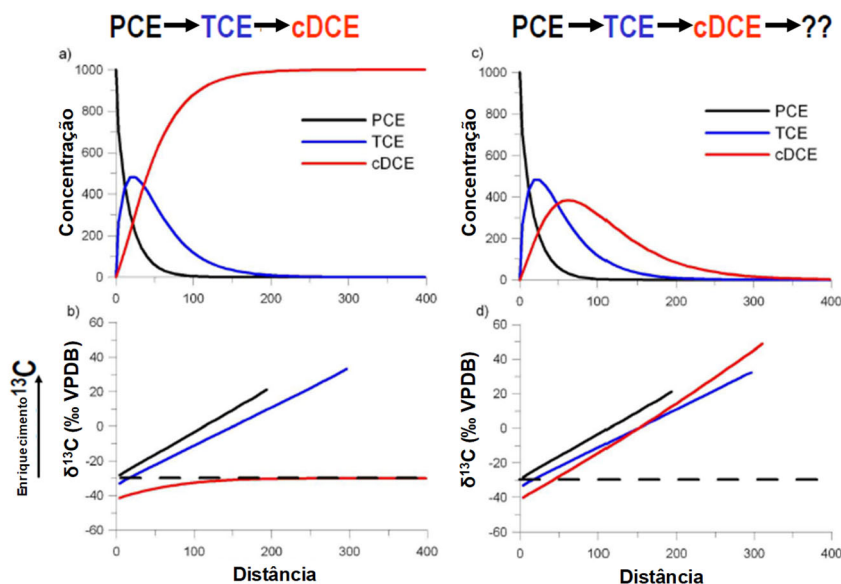


Figura 12. Variação da concentração e da assinatura $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da distância, considerando dois cenários de degradação (Modificado de Aravena, 2007).

Na Figura 12 observa-se o perfil teórico de variação da concentração e da assinatura isotópica do PCE (composto original) ao longo da distância em relação a uma área fonte (Aravena, 2007). Nos gráficos à esquerda (gráficos a e b), a reação de degradação do PCE se estende até a formação de cis-1,2-DCE. Nos gráficos à direita (gráficos c e d), a reação de degradação avança além da formação de cis-1,2-DCE.

Em (a), nota-se um declínio da concentração de PCE ao longo da distância, a formação de TCE, sua posterior degradação e a formação final de cis-1,2-DCE. Neste caso, o mecanismo de degradação é interrompido na formação de cis-1,2-DCE, havendo um equilíbrio entre a concentração molar inicial de PCE e final de cis-1,2-DCE. Isotopicamente, observa-se que a composição inicial $\delta^{13}\text{C}$ do PCE é de aproximadamente -30‰ . À medida que o PCE vai sendo degradado (ao longo da distância), um fracionamento de sua composição original ocorre, havendo um enriquecimento de sua assinatura até aproximadamente $+20\text{‰}$. O TCE inicialmente formado possui uma assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}$ mais empobrecida que o PCE original devido à elevada presença de ^{12}C em relação a presença de ^{13}C . À medida que a reação de degradação de TCE evolui para formação de cis-1,2-DCE, a sua composição se torna mais enriquecida. A assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}$ cis-1,2-DCE inicial é mais empobrecida em relação ao PCE e TCE inicial, porém, à medida que todo o PCE e TCE são degradados, um enriquecimento da assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}$ de cis-1,2-DCE ocorre, até se atingir a assinatura isotópica do PCE original. Neste exemplo, como a reação de degradação é interrompida na formação de cis-1,2-DCE, a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ final do composto (produto) é igual à composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ do composto original (reagente).

Nos gráficos c e d, observa-se que o processo de degradação avança além de cis-1,2-DCE, sendo o cis-1,2-DCE também degradado. Neste caso, há também o fracionamento isotópico do cis-1,2-DCE, sendo que sua composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ final é mais enriquecida que o composto original (PCE).

Ressalta-se que este mecanismo ocorre da mesma forma para os isótopos de cloro e hidrogênio, havendo unicamente variações na amplitude do fracionamento para cada isótopo e para cada composto.

Assim, conforme o exemplo discutido, com base na avaliação conjugada do perfil de concentração de uma determinada pluma de contaminação e nas assinaturas isotópicas dos compostos primários e seus produtos de degradação, ao longo da distância ou do tempo, é possível identificar a presença atuante do mecanismo de degradação biótica em uma determinada área, assim como sua extensão ou o grau de degradação. Caso a queda da concentração de um determinado composto ao longo do tempo ou da distância não seja acompanhada de seu enriquecimento isotópico, o mecanismo responsável pelo perfil de queda de concentração não pode ser relacionado à degradação. Nesse caso, outros processos, tais como diluição via recarga ou via dispersão hidrodinâmica podem ser atuantes e responsáveis pelo perfil de queda de concentração.

Os trabalhos apresentados por Hunkeler *et al.* (1999) e Sherwood *et al.* (2001) demonstram a aplicação de CSIA para entendimento do perfil de degradação biótica de compostos organoclorados em escalas de campo em aquíferos granulares. Os autores apresentam as condições de fracionamento e o fator de enriquecimento obtido para cada composto degradado. Liang *et al.* (2007) apresentam a aplicação do uso de CSIA para testes de degradação abiótica de solventes clorados via reações com minerais ferro-sulfetados em ensaios de bancada. Os autores sugerem que a degradação abiótica de PCE (-30,2 a -24,6 ‰) e TCE (-33,4 a -27,9 ‰) geram um fator de enriquecimento maior em relação aos valores tipicamente reportados para estudos de biodegradação.

Chatrand *et al.* (2005) apresentam a caracterização isotópica de compostos eteno clorados em um aquífero fraturado, utilizada para validação do cenário de degradação biótica em um teste piloto de bioestimulação e bioaugmentação. Os autores concluem, com base na análise conjugada dos dados de concentração, do potencial de Oxirredução do aquífero, da quantificação da concentração, do tipo de bactéria e do perfil isotópico, que os objetivos do trabalho de remediação em escala piloto foram atingidos.

Adicionalmente ao entendimento do perfil de degradação de compostos organoclorados, os trabalhos desenvolvidos por van Warmerdan *et al.* (1995) e Benetau *et al.* (1996) indicam a viabilidade da aplicação de CSIA como mapeamento ou definição de assinatura isotópica (*fingerprint*) de fontes de contaminação. No trabalho apresentado por estes autores, se observa que alguns produtos puros produzidos por diferentes indústrias químicas, tais como PCE e TCE, possuem uma composição isotópica distinta para as assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ (Figura 13).

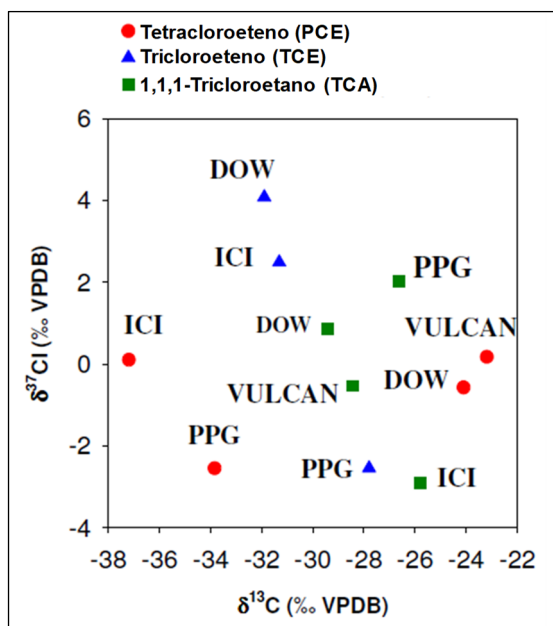


Figura 13. Assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ de PCE, TCE e 1,1,1-TCA produzidos por diferentes indústrias (Modificado de Warmerdan et al., 1995)

Vale ressaltar, conforme os resultados apresentados por Lojkasek-Lima *et al.* (2012), que a análise do mapeamento ou definição de assinatura isotópica (*fingerprint*) de fontes de contaminação em escala de campo deve ser precedida de um estudo de caracterização da atenuação natural da fonte e da pluma de contaminação e do fracionamento isotópico associado.

Além do fracionamento isotópico mediante os mecanismos de degradação acima descritos, estudos recentes indicam que o mecanismo de transporte de difusão molecular pode induzir algum fracionamento isotópico. Conforme o trabalho apresentado por Wanner & Hunkeler (2015) e Wanner *et al.* (2016), nos casos onde há o acúmulo de PCE e TCE como DNAPL residual na interface vertical com zonas de baixas permeabilidades, havendo o aporte de massa via difusão ao longo da seção vertical da camada, há também um mecanismo de fracionamento isotópico associado. Diferentemente do observado para o mecanismo de degradação, observa-se que a molécula do composto presente na zona de baixa permeabilidade (migração via difusão) possui uma composição isotópica mais empobrecida que o composto situado na interface (DNAPL). Nesse mecanismo de transporte, os isótopos mais leves da proporção $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ são preferencialmente transportados para dentro da camada de baixa permeabilidade via difusão, em relação aos isótopos mais pesados. Logo, como efeito desse processo, há uma assinatura $\delta^{13}\text{C}$ ou $\delta^{37}\text{Cl}$ mais empobrecida na zona de baixa permeabilidade em relação à interface (Figura 14). Este perfil de migração vertical de transporte é denominado de halo de difusão (Parker, 1996).

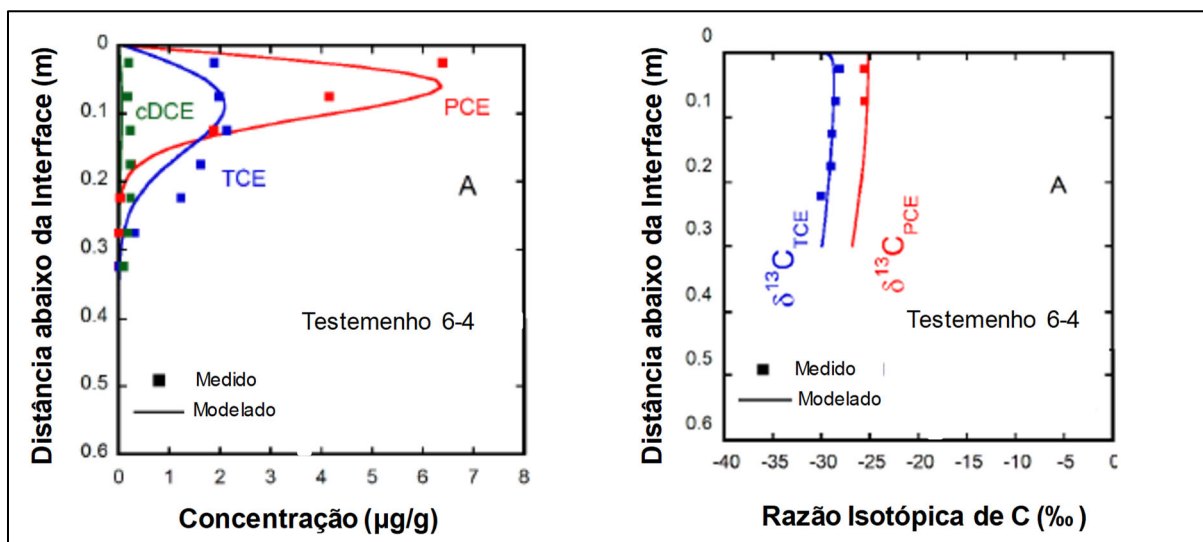


Figura 14. Perfil de concentração ($\mu\text{g/g}$) de PCE, TCE, *cis*-1,2-DCE e $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de PCE e TCE medidos e modelados (linhas contínuas) em um testemunho de argila (Modificado de Wanner *et al.*, 2016)

3.7. Método *Discrete Fracture Network* (DFN Approach)

O método *Discrete Fracture Network* - DFN (Parker, 2007) consiste em uma série de atividades consecutivas que visam a caracterizar o aquífero em detalhe (Figura 15). O método originalmente foi desenvolvido para criação de modelos conceituais em rochas sedimentares, onde o efeito da dupla porosidade (de fraturas e granular) favorece o particionamento e o armazenamento dos contaminantes na matriz da rocha.

Segundo Parker *et al.* (2007) o método combina a aplicação de dados de campo e modelos numéricos, servindo como base para tomadas de decisão a respeito da dinâmica de plumas e áreas fontes, avaliações de cenários de exposição e para estudo de alternativas e design de sistemas de remediação. As categorias principais que constituem o método são:

- i) Análise química de rocha e determinação de propriedades da matriz;
- ii) Utilização de *liners* para selagem temporária de furos de sondagem e análise de dados de transmissividade;
- iii) Realização de perfilagem de temperatura em alta resolução em furos selados (*liners*) para identificação de fraturas hidráulicamente ativas, sem o efeito de contaminação cruzada induzida pelo furo aberto;
- iv) Execução de perfilagens geofísicas para obtenção de dados geológicos e estruturais;
- v) Execução de ensaios hidráulicos com obturadores de pressão;
- vi) Instalação de poços multiníveis de alta resolução para monitoramento de carga hidráulica e amostragem de água subterrânea;
- vii) Armazenamento e gerenciamento de dados;
- viii) Modelagem de regimes estáticos e dinâmicos.

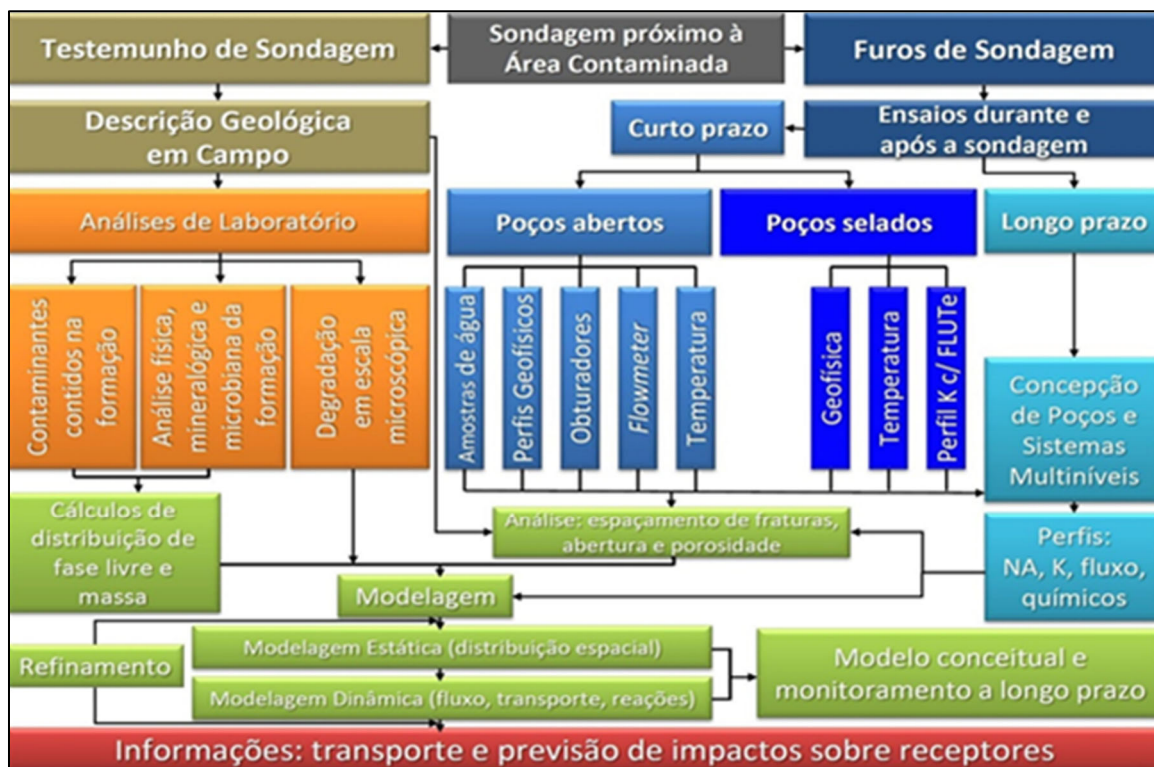


Figura 15. Método “Discrete Fracture Network” (DFN) (Traduzido de Parker et al., 2011)

3.7.1. Análise de Testemunhos de Rocha

A etapa inicial do método DFN ocorre a partir da perfuração com recuperação de testemunhos de sondagem e, concomitantemente, são descritas as litologias e as estruturas, bem como alteração da rocha, e precipitação de minerais secundários. Em laboratório, outras feições são analisadas (e.g. porosidade, umidade). Diversas amostras são selecionadas do testemunho para análises químicas, a fim de se determinar a distribuição do contaminante na matriz da rocha, e análises físicas para determinar suas propriedades hidráulicas. A amostragem é realizada com uma frequência média de 3 amostras por metro.

Alguns autores (Sterling, 1999; Meyer, 2005; Kennel, 2008) apresentam a aplicação desta etapa do método DFN para cálculos de distribuição massa de contaminantes orgânicos em diferentes contextos geológicos em rochas sedimentares. Os autores identificam que grande parte da massa remanescente de contaminação encontra-se dentro da matriz dos aquíferos investigados, com concentrações indicativas da presença de NAPL. Nestes trabalhos, os autores definem os horizontes de coleta de amostras sempre próximos (acima e abaixo) de fraturas ou de contatos litológicos, que possam representar diferenças nos valores de condutividade hidráulica horizontal.

Parker *et al.* (2010) apresentam o uso da coleta de amostras e da instalação de poços de monitoramento em alta resolução, para verificação da concentração de compostos organo-clorados em um aquítarde, que ocorre sotoposto a um aquífero granular arenoso impactado. Identificou-se que as persistências das concentrações encontradas na base do aquífero granular acontecem pela quantidade de massa ainda presente no aquítarde, que atua como fonte secundária ativa (via difusão reversa). Os autores sugerem através de modelos numéricos, que em áreas fontes, os

maiores níveis de concentração normalmente encontram-se nas interfaces de zonas mais e menos transmissivas, sendo a verificação dos contrastes de condutividade hidráulica horizontal, um dos pontos chave para estabelecimento de modelos conceituais em aquíferos granulares impactados.

3.7.2. Selagem Temporária do Furo de Sondagem e Perfilagens Geofísicas e Hidráulicas

Keller (2004) apresenta a utilização de FLUTE *liners* para impedimento da circulação de água dentro do furo de sondagem aberto, o que normalmente pode gerar contaminação cruzada (Sterling *et al.*, 2005). O autor desta que durante a instalação do *liner*, é possível realizar uma perfilagem hidráulica contínua do furo, controlando-se fatores vinculados a tensão e velocidade descendente do *liner*, a fim de determinar a transmissividade de porções discretas do aquífero.

Ainda no poço revestido são realizadas perfilagens de temperatura de alta resolução para detectar fraturas com circulação de água (Pehme *et al.*, 2007, 2010).

Por sua vez, no poço sem revestimento, são realizadas diversas perfilagens geofísicas como acústica, óptica, sônica, de calibre e gamma, além de testes hidráulicos com sistemas de obturadores de pressão (Quinn *et al.*, 2012).

Após as perfilagens geofísicas e testes hidráulicos, as zonas de interesse podem ser definidas para a instalação do sistema multinível de alta resolução. Este sistema permite monitorar as cargas hidráulicas e realizar amostragem de água subterrânea.

3.7.3. Monitoramento de Carga Hidráulica e Concentração em Poços de Monitoramento em Alta Resolução

Einarson & Cherry (2002) demonstram uma série de estudos de caso do uso de medições de carga hidráulica e concentração em zonas de monitoramento discretas para modelamento conceitual de aquíferos porosos, através da utilização de um sistema multinível tipo “Continuous Multichannel Tubing™ - CMT”. Nesse trabalho, os autores demonstram as vantagens do uso de dados hidráulicos provenientes de sistemas multiníveis de alta resolução em comparação a dados hidráulicos provenientes de sistemas multiníveis convencionais em estudos de contaminação de aquíferos.

O reconhecimento de unidades hidroestratigráficas em um aquífero em rocha sedimentar por meio da aplicação de medições de carga hidráulica em poços de monitoramento tipo Westbay é apresentado por Meyer *et al.* (2008). Foram utilizadas diversas zonas de monitoramento de carga hidráulica ao longo da seção vertical do aquífero monitorado e correlacionadas as variações verticais dos valores de carga hidráulica às informações provenientes de ensaios geofísicos e ensaios com obturadores de pressão para elaboração de um modelo conceitual de fluxo da área de estudo.

3.8. O Caso de Contaminação na Região do Jurubatuba

Conforme descrito por Bertolo (2017), a região do Canal do Jurubatuba apresenta uma situação bastante complexa em termos ambientais. Trata-se de uma região de uso predominantemente industrial desde a década de 1950, com intensa exploração de água subterrânea através de poços profundos e que hoje passa por uma forte transformação do uso do solo, para comercial e residencial. Várias das indústrias instaladas fizeram uso de solventes organoclorados em seus processos industriais e contaminações do solo e da água subterrânea ocorreram em vários locais em decorrência do manuseio não apropriado destas substâncias.

A associação da possível existência de fase livre densa não-aquosa nas áreas contaminadas com os fortes potenciais hidráulicos verticais descendentes provocados pelo intenso bombeamento dos poços de abastecimento, possibilitaram o transporte destas substâncias a profundidades de várias dezenas de metros no interior do aquífero fraturado da região. Como consequência, dezenas de poços de abastecimento registrados no DAEE apresentaram-se contaminados, tendo sido posteriormente interditados pelo Poder Público em meados da década passada (São Paulo, 2009; L'Apicciarella, 2009).

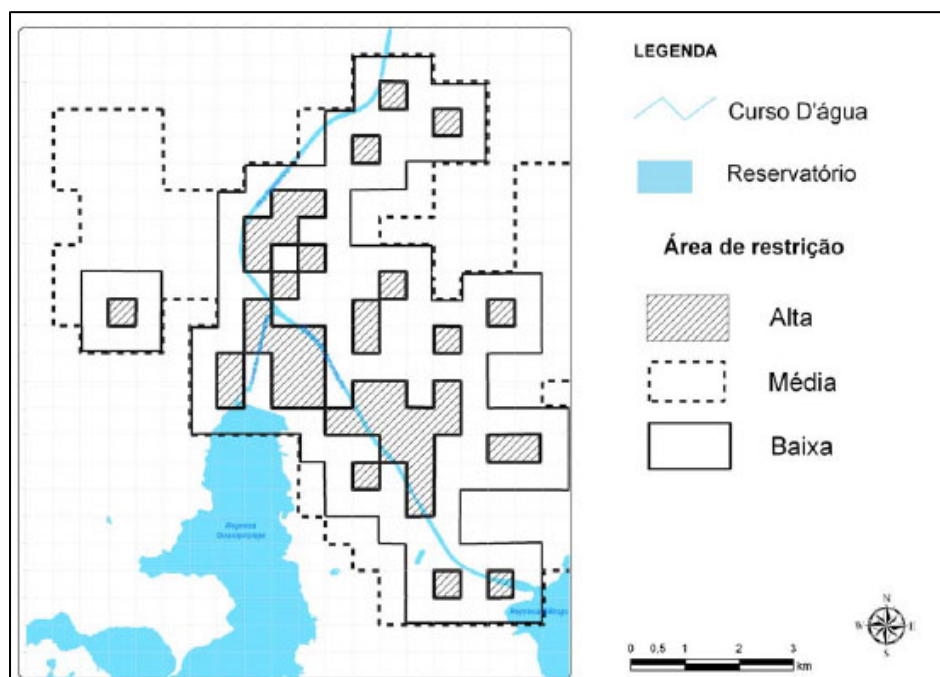


Figura 16. Zonas de restrição e controle para captação e uso da água subterrânea (CBH-AT, 2011)

A Deliberação CBH-AT nº 01, de fevereiro de 2011, conforme representado na Figura 16, estabelece três níveis de restrição: Zona de Alta Restrição (hachurada), com extensão de 10,75 km², Zona de Média Restrição (pontilhada), com extensão de 31 km², e Zona de Baixa Restrição (delimitada em linha contínua, em branco), com extensão de 18 km².

Conforme Bertolo (2017), a CETESB vem realizando o gerenciamento individual das áreas contaminadas junto aos responsáveis legais destas áreas, porém as investigações ambientais concentram-se nas porções rasas do aquífero sedimentar/manto de intemperismo e próximas das

áreas fontes reconhecidas. As investigações sobre a intensidade e extensão dos impactos no aquífero fraturado profundo são limitadas, até porque não se tem uma noção precisa das responsabilidades pela contaminação nessas profundidades, que pode ter ocorrido pela superposição de plumas originadas de diferentes áreas fontes. Esta complexa situação fez com que a CETESB classificasse a região de Jurubatuba como uma área contaminada crítica, demandando a necessidade de um procedimento de gerenciamento diferenciado para a definição de estratégias de intervenção, de comunicação de risco e de gestão da informação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Escolha da área experimental

A premissa principal para escolha da área experimental era, além do contexto geológico de interesse, que a mesma estivesse localizada próxima ou em uma área conhecida impactada por solventes clorados. Foram inicialmente estabelecidos contatos com três responsáveis legais por áreas contaminadas antes de ser definido o local de trabalho. A área de estudo situa-se na empresa Ergomat, onde poços de monitoramento existentes (Servmar, 2013) registraram concentrações do composto Percloroetileno (PCE) na ordem de mg/L em profundidades próximas de 15 m, onde ocorre a base do manto de intemperismo e o topo da rocha gnáissica (embasamento). A área está localizada na Rua Arnaldo Magniccaro, 364, Vila Gea (Figura 17) e faz divisa com outras 03 propriedades.

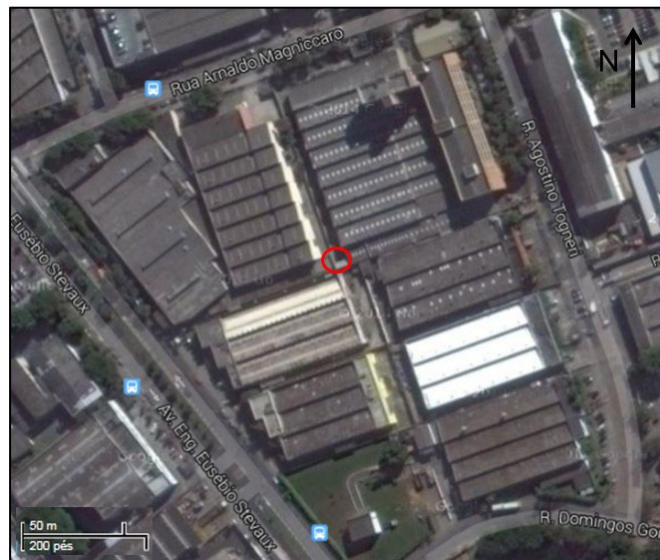


Figura 17. Localização da área de estudo (círculo vermelho) (Google Maps)

Uma vez definida a área de estudo, foi necessário ajustar os cronogramas de todas as equipes envolvidas nos trabalhos de campo, as quais incluíam, além de funcionários e alunos da USP, técnicos da Universidade de Guelph (Canadá) e a equipe de sondagem. Ademais, foi realizada a aquisição de diversos materiais permanentes e de consumo para as atividades de campo, inclusive a importação de equipamentos.

4.2. Sondagens de Investigação e Amostragem de Solo e Rocha

No período de 12 de janeiro a 20 de fevereiro de 2015, foi executada uma sondagem de investigação, denominada MP-01, para descrição litológica-estrutural de testemunhos e coleta de

amostras de solo e rocha para análises químicas e físicas. Todas as atividades de perfuração foram executadas pela empresa Engesolos Engenharia de Solos e Fundações Ltda (Engesolos).

Um sistema de trados ocos helicoidais (sistema *hollow stem auger*) de diâmetro 10" foi inicialmente utilizado para a perfuração dos sedimentos e rocha alterada até o limite de alcance do equipamento, correspondente ao topo da rocha alterada dura, atingido em 14,8 m. Este avanço foi feito utilizando um amostrador contínuo bipartido de 4" de diâmetro, com avanço interno ao sistema de trados ocos.

A partri de 14,80m (impenetrável), o sistema de perfuração foi modificado para o rotativo com a utilização de coroas diamantadas e barriletes simples no diâmetro de 6" (coroa SWF), até 16,2 m. Um revestimento de aço carbono de 5" de diâmetro foi instalado até 16,1 m para evitar desmoronamentos e para selagem da porção sobrejacente. O espaço anelar entre a perfuração e a coluna de revestimento foi selada usando-se uma mistura de cimento com bentonita e, após a cura da calda de cimento, prosseguiu-se com a perfuração em rocha por dentro do revestimento, no diâmetro de 4" (coroa HWM), até a profundidade de 60,13 m, com a utilização de barriletes do tipo duplo livre giratório, que permitem a recuperação contínua de testemunhos da rocha perfurada.

Ao término da perfuração, foi feito um acabamento do furo, sendo instalado um *cap* de pressão e uma cobertura em tampa metálica, rente à cota do chão, com cadeado.

A Figura 18 apresenta o perfil esquemático da sondagem realizada e a Figura 19 apresenta a sonda utilizada na perfuração. Durante toda a perfuração, buscou-se obter a maior recuperação possível de testemunhos, uma vez que estes são uma ferramenta essencial no método DFN.

Apesar dos esforços para atingir o máximo de recuperação de amostras e um RQD (Rock Quality Designation) (Deer *et al.*, 1967 *apud* ABGE, 1998) elevado, procedendo-se com a troca de diâmetros de barriletes e de amostradores, houve muita dificuldade em recuperar testemunhos no trecho entre 16,2 e 19,8 m, devido à alternância entre rochas alteradas moles e níveis mais resistentes (veios de quartzo).

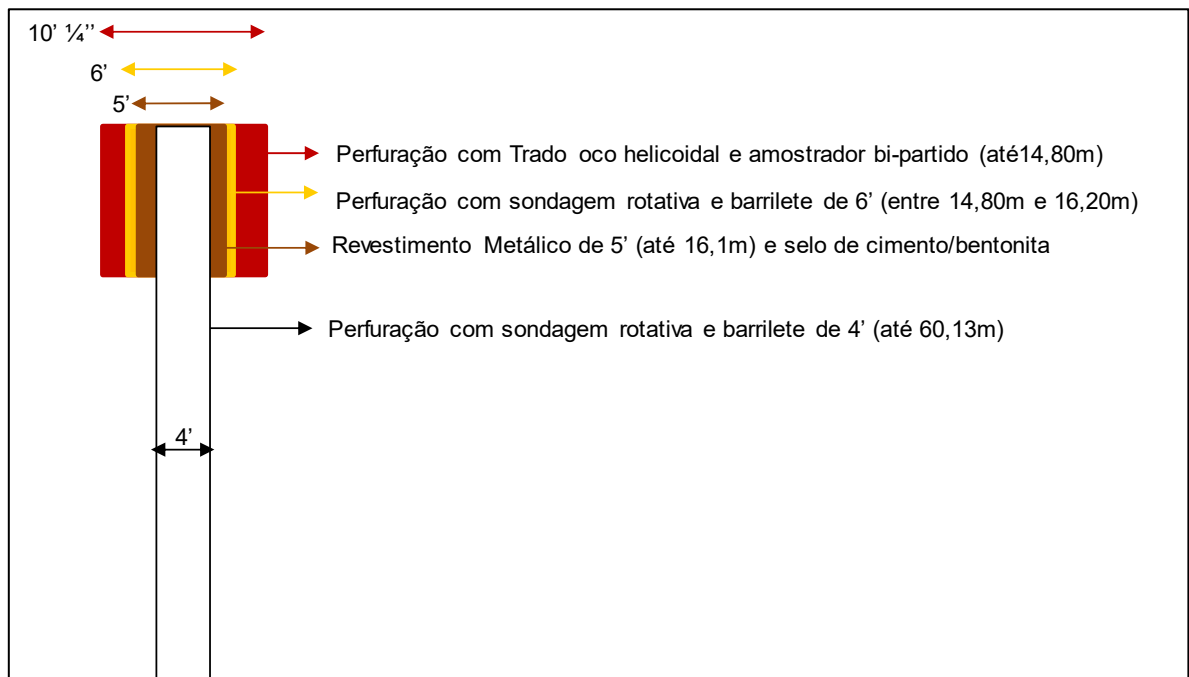


Figura 18. Perfil esquemático do furo de sondagem MP-01.



Figura 19. Sonda utilizada na perfuração

A baixa recuperação de testemunhos levou à necessidade da realização de uma nova atividade de perfuração, executada entre os dias 04 e 11 de novembro de 2016. O novo furo de sondagem, denominado MP-01A, foi locado a dois metros em relação ao furo MP-01. A Figura 20 apresenta a localização dos poços de monitoramento em escala de detalhe.

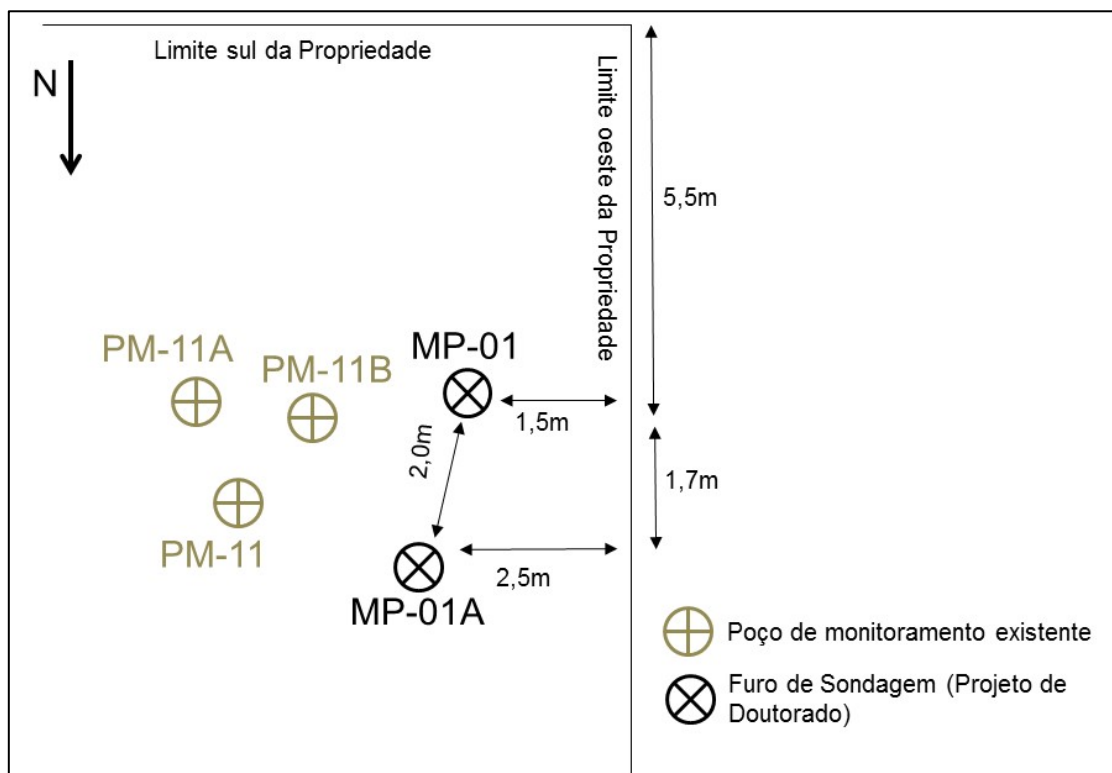


Figura 20. Localização das sondagens MP-01 e MP-01A

O objetivo da sondagem de investigação adicional foi coletar amostras de rocha alterada/rocha na zona de contato entre os horizontes de rocha alterada mole e rocha alterada dura, aumentando a resolução neste trecho, que não foi recuperado de maneira eficiente na primeira campanha de perfuração realizada. As amostras foram coletadas para análise de propriedades físicas, químicas (para Compostos Orgânicos Voláteis - via extração em metanol) e isotópicas (carbono e cloro - via extração em metanol).

Previamente à realização do trabalho de campo, foi desenvolvido, em parceria com a empresa de perfuração Engesolos, um sistema modificado de cravação para obtenção de amostras. Este sistema baseou-se na readaptação dos amostradores pitcher e barrilete duplo com coroa diamantada, comumente utilizados no mercado, assim como no sistema de circulação de água da perfuração usada para lubrificação e resfriamento da coroa, para atingir os objetivos deste projeto.

Originalmente, o amostrador pitcher possui uma coroa com dentes de vídea, a qual foi modificada para um sistema de coroa com dentes de diamante que facilitasse a perfuração de material mais duro. Adicionalmente, o barrilete duplo, utilizado na primeira campanha de perfuração, também teve o design de sua coroa de perfuração modificado. Nessa etapa de perfuração, modificou-se o espaçamento e a disposição dos orifícios de injeção/saída de água utilizada para resfriamento da coroa, para que o mesmo minimizasse o contato da água de circulação e a amostra de rocha. Além disto, a bomba pistão, anteriormente utilizada para circulação de água, foi substituída por uma bomba centrífuga, com o objetivo de diminuir a pressão de injeção e minimizar os impactos da água sob pressão em contato com o testemunho.

Um sistema de trados ocas helicoidais de diâmetro 8' foi utilizado para perfuração até a profundidade de 12 m, intercalando-se a cravação de um amostrador tipo shelby (Figura 21) e o amostrador tipo pitcher modificado (Figura 22) até a profundidade de 14,47 m. A partir desta cota, foi utilizado o barrilete duplo com a coroa modificada (Figura 23) com diâmetro de 4', até a profundidade final de 20 m. O furo foi revestido com revestimento H (notação geotécnica) até a cota de 14,60 m.



Figura 21. Detalhe do amostrador tipo shelby



Figura 22. Detalhe do amostrador pitcher modificado, onde se observa o sistema de camisa interna e a coroa diamantada



Figura 23. Detalhe das diferenças entre as coroas utilizadas nessa etapa de perfuração e da campanha anterior
(Etapa mais recente: parte de cima, coroa azul; etapa anterior: parte de baixo)

As amostras de rocha alterada coletadas nos amostradores shelby e pitcher eram extraídas em campo, por meio de um extrator manual (Figura 24), permitindo a retirada de amostras semi-indeformadas.



Figura 24. Detalhe do extrator manual

4.2.1. Descrição de testemunhos de sondagem e coleta de amostras de solo e rocha

Uma vez que o testemunho era retirado da sondagem, havia três estações pelas quais ele deveria passar (Figura 25): (i) descrição litológico-estrutural e coleta de amostras, (ii) estúdio fotográfico, e (iii) triturador de amostras.



Figura 25. Visão geral das estações de tratamento dos testemunhos (i) no gazebo azul, a estação de descrição e coleta de amostras, (ii) no primeiro gazebo branco, fechado por cortinas, o estúdio fotográfico, (iii) no segundo gazebo branco (aberto, ao fundo), o do triturador de amostras.

Os testemunhos de rocha eram inicialmente levados para a estação de descrição, onde eram embalados em papel alumínio para evitar a perda de compostos voláteis. Em seguida, eram encaminhados para a segunda estação, do estúdio fotográfico (Figura 26 a), a fim de ser feito um registro em alta definição do testemunho conforme ele foi coletado (Figura 26 b). O estúdio fotográfico era fechado por cortinas brancas a fim de homogeneizar a luz incidindo sobre o testemunho. Ademais, foram utilizadas cartas fotográficas de cores que possibilitam a posterior correção da luz das imagens.

Após serem tiradas as fotografias, os testemunhos eram levados novamente à primeira estação (**Figura 25**). A descrição dos testemunhos de sondagem era realizada em relação a aspectos estruturais, mineralógicos, aspecto textural e granulometria (**Figura 27**). Concomitantemente, eram selecionadas amostras para análise química de VOCs, coletadas com uma frequência mínima de 3 amostras por metro, incrementada sempre que necessário. A seleção de amostras para condução das análises químicas ocorreu preferencialmente nas zonas de contato litológico ou de variação granulométrica das rochas perfuradas e no topo ou na base de estruturas rúpteis que interceptavam os testemunhos. As amostras de solo selecionadas para as análises isotópicas foram definidas posteriormente em laboratório, como subálquotas do extrato de metanol usado para análise química da rocha.



Figura 26. Estúdio fotográfico de campo
 (a) Interior da segunda estação: estúdio fotográfico. Notam-se as cortinas brancas e o refletor para homogeneizar a luz incidente e o suporte para a bandeja de testemunho. (b) Fotografia de testemunho de sondagem retirada na estação do estúdio fotográfico.

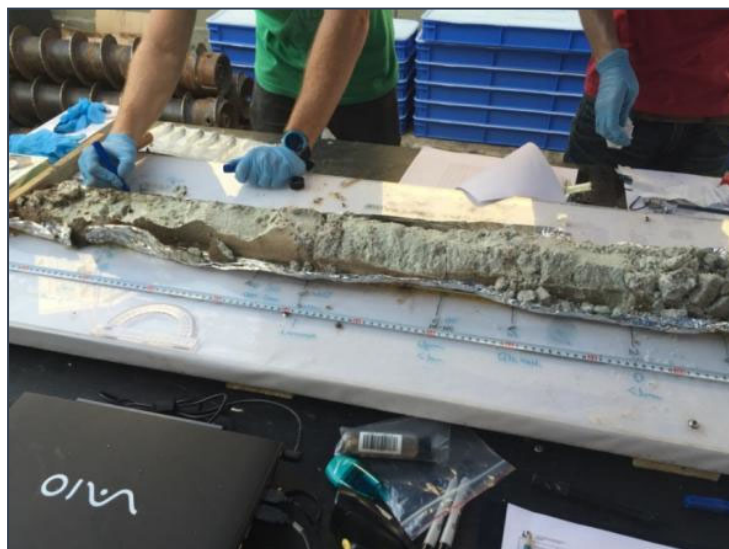


Figura 27. Estação de descrição litológico-estrutural de testemunhos e coleta de amostras.

As amostras de solo aluvionar e de solo residual/solo de alteração foram coletadas em seringas de 5 mL (Figura 28a) e depositadas em *vials*, com a utilização uma nova seringa a cada ponto amostrado. No caso das amostras de rocha, era necessário quebrá-las com uma marreta (Figura 28b) e posteriormente encaminhá-las para o triturador da terceira estação (Figura 29).

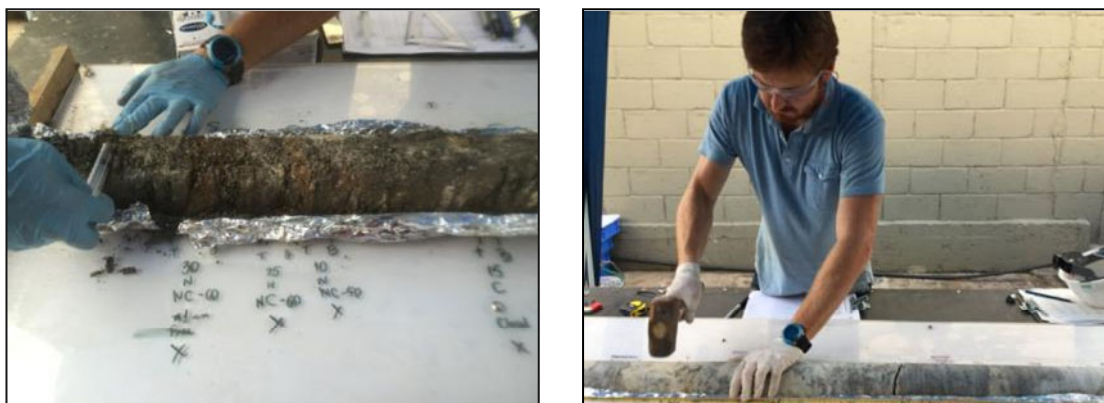


Figura 28. Coleta de amostras de solo e rocha
 (a) Coleta de amostras de solo de alteração com seringas e (b) de rocha com marreta.

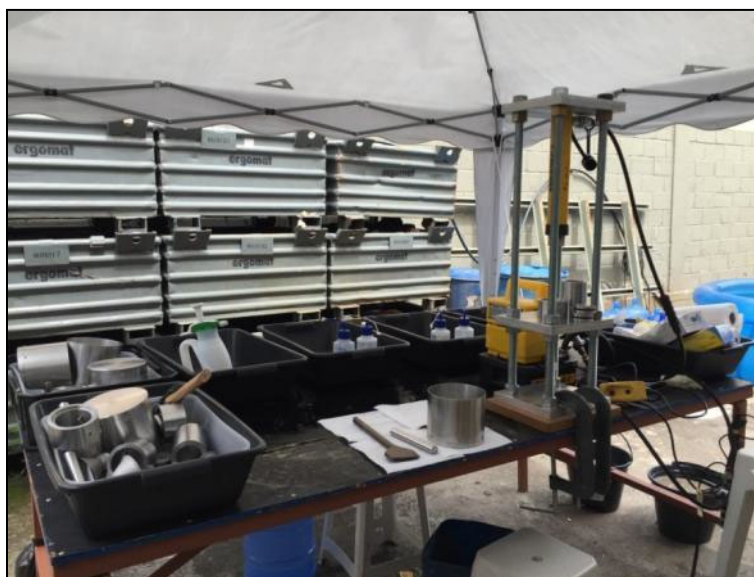


Figura 29. Triturador (crusher) da terceira estação
 À frente, na mesa, o recipiente e talhadeira para retirada das bordas das amostras e crusher com utensílios.
 Ao fundo, bandejas para as etapas de descontaminação das peças.

O triturador hidráulico utilizado (Figura 30) é descrito por Hurley (2003) e consiste em uma torre contendo um cilindro com aberturas dos dois lados em que se acoplam discos. A amostra a ser triturada é primeiramente fragmentada com auxílio de um martelo e de uma talhadeira de modo a se eliminar suas bordas, ou seja, a porção que entrou em contato com a máquina perfuradora. Desta forma, somente a porção interna da amostra é enviada para análise. A amostra é colocada dentro do cilindro e fica entre os dois discos. A trituração é muito rápida, durando somente alguns segundos. Após a trituração e com a ajuda de uma espátula, a amostra é então acondicionada dentro do *vial* contendo metanol (para análise da concentração em base úmida).

Foram utilizados 5 jogos de equipamentos durante a trituração de todas as amostras e após cada uso o jogo inteiro era lavado para evitar contaminação cruzada. A descontaminação era composta por 5 etapas: (1) pré-lavagem em balde com água; (2) lavagem com água contendo detergente; (3) lavagem com água destilada; (4) lavagem com metanol; (5) lavagem com água destilada e secagem.

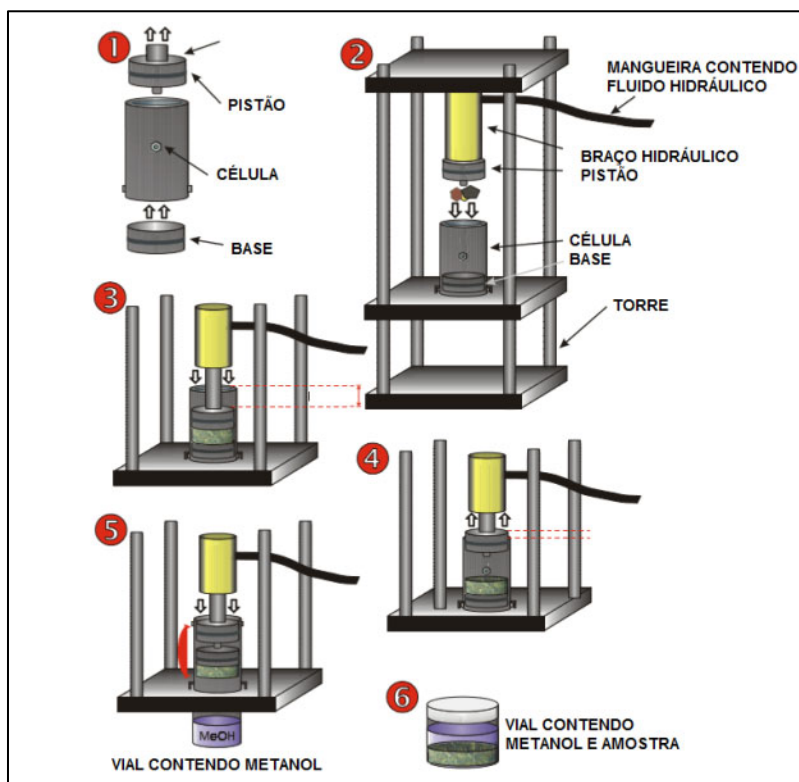


Figura 30. Esquema do triturador hidráulico (modificado e simplificado de Hurley, 2003).

Os recipientes em que se armazenaram as amostras eram compostos por *vials* de 40 mL contendo 15 mL de metanol de alta pureza (*purge and trap grade methanol* - MeOH) para preservação e extração. Estes *vials* foram previamente pesados vazios e com metanol. Após a coleta e inserção de aproximadamente 20g de solo/rocha, todas as amostras foram mantidas refrigeradas e posteriormente pesadas antes de serem encaminhadas para análises químicas de VOCs. Uma mesma balança foi usada durante todo o processo de condução de todas as pesagens. Os frascos eram pesados diariamente ao término das atividades de campo.

Após a coleta das amostras e da descrição litológico-estrutural, os testemunhos eram levados novamente à estação fotográfica, para que fosse registrada sua condição final. Estas atividades foram baseadas no relatório de procedimentos operacionais desenvolvidos pelo grupo de pesquisa da Universidade de Guelph, Ontario, Canadá (Parker *et al.*, 2008).

As amostras eram armazenadas em campo em caixas térmicas contendo gelo e, ao final do dia, eram transportadas para o Laboratório de Hidroquímica do Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (CEPAS, IGc- USP), onde permaneciam armazenadas em geladeira à temperatura de 3-4°C, até o encaminhamento para análise química no exterior.

Um total de 317 amostras ao longo do furo MP-01 e 84 amostras ao longo do furo MP-01A foram coletadas para análise específica de determinados Compostos Orgânicos Voláteis (Tetracloroetano – PCE; Tricloroetano- TCE; 1,1-Dicloroetano – 1,1-DCE; trans-1,2-DCE – t-DCE e cis-1,2-Dicloroetano). Todas as amostras foram encaminhadas para análise laboratorial na Universidade de Guelph, Ontário, Canadá. Os resultados foram encaminhados na forma de

planilhas, de forma eletrônica. O composto Cloreto de Vinila (CV) não pode ser analisado pelo laboratório, que alegou limitações quanto sua detecção.

Como parte do controle de qualidade do laboratório, foram executados os seguintes procedimentos para realização das análises químicas das amostras provenientes dos furos MP-01 e MP-01A:

- i) Branco de laboratório: consiste na análise de um *vial* contendo unicamente metanol de alta pureza, sendo a amostra analisada para verificação de contaminação cruzada. Como parte do controle, o laboratório analítico conduziu 61 amostras de branco de laboratório para o ponto MP-01 e 24 para o ponto MP-01A.
- ii) Método de adição padrão e adição padrão em duplicata: baseia-se na adição de uma concentração conhecida de um determinado composto e a avaliação do percentual de recuperação da amostra adicionada. Os resultados são comparados com a amostra sem adição de compostos e feito um cálculo de recuperação. Esse controle serve para eliminar/minimizar a interferência da matriz no procedimento analítico. A análise em duplicata consiste na determinação da precisão do método. Um total de 12 análises de adição padrão e respectivas duplicatas foram realizadas para o ponto MP-01A e uma análise de adição padrão foi feita para o ponto MP-01A.
- iii) Duplicatas do Laboratório: Trata-se da análise de dois extratos de metanol coletados de uma mesma amostra de metanol e rocha, de forma aleatória pelo laboratório. Foram analisadas 14 amostras em duplicatas como parte do controle do laboratório para o ponto MP-01.
- iv) Duplicatas de Campo: Trata-se da análise de rocha, a partir de duas amostras (identificadas de forma diferente) coletadas em um mesmo ponto. Foram coletadas três amostras (JB-00MP1-X-72/62; JB-00MP1-X-015/019 e JB-00MP1-X-110/114) duplicatas ao longo do furo MP-01 e uma amostra (JB-00MP1A-X-034/041) coletada junto ao ponto MP01A.

Para validação dos resultados das amostras duplicatas foi calculada a Diferença Percentual Relativa (RPD), como segue:

$$RPD = (X1-X2) / [(X1+X2) / 2] \times 100 \quad (5)$$

Sendo:

X1 = concentração da amostra original;

X2 = concentração da amostra duplicata

Os intervalos obtidos dentro da faixa de RPD de 20% foram considerados como satisfatórios.

Todos os resultados dos Brancos e Amostras de Controle de Qualidade são apresentados no ANEXO 1.

4.2.2. Análise Laboratorial - Compostos Orgânicos Voláteis

O escopo analítico das análises químicas compreendeu a quantificação dos seguintes compostos:

- Etenos Clorados: Tetracloroetano (PCE), Tricloroetano (TCE), cis-1,2-Dicloroetano (c-DCE), trans-1,2-Dicloroetano (t-DCE) e 1,1-Dicloroetano (1,1-DCE);
- Etanos Clorados: 1,1,2,2-Tetracloroetano (1,1,2,2-PCA), 1,1,2, -Tricloroetano (1,1,2-TCA), 1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCA) e 1,2-Dicloroetano (1,2-DCA);
- Metanos Clorados: Tetracloro de Carbono (CT), Diclorometano (DCM) e Clorofórmio (CF).

As análises de VOCs das amostras dos testemunhos das sondagens seguiram a metodologia *shake and flask*, descrita por Gorecka *et al.* (2001), onde um μL do metanol usado para extração (via contato do metanol com a amostra) dos contaminantes presentes nas amostras de rocha foi injetado diretamente no cromatógrafo a gás (GC) Hewlett Packard modelo 6890, equipado com uma coluna capilar Supelco (HP-1, 30 m x 0.32 mm x 5 μm , detector $\mu\text{-ECD}$, Hewlett-Packard). Para as análises, a coluna se manteve por 3 min à uma temperatura de 55°C, aumentada até 200°C a uma taxa de 10°C/min e finalmente se manteve aquecida a temperatura de 200°C durante 3 minutos. O transporte do material volatilizado foi via gás hélio de alta pureza, com uma vazão de 2,3 mL/min. O limite de detecção para cada composto analisado encontra-se na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Limite de Detecção das análises de rocha (μg Composto/L Metanol).

Composto	Limite de Detecção do Laboratório ($\mu\text{g/L}$)
PCE	0,1
TCE	0,1
cis-1,2-DCE	4,0
trans-1,2-DCE	3,0

Os resultados analíticos das amostras de rocha encaminhados pelo laboratório foram reportados em μg do composto/g de rocha, a partir da seguinte relação:

$$C_{\text{rocha}} = (C_{\text{metanol}} \times V_{\text{metanol}}) / M_{\text{rocha}} \quad (6)$$

Sendo:

C_{rocha} : Concentração total da substância de interesse na rocha ($\mu\text{g/g}$ rocha em base úmida);

C_{metanol} : Concentração da substância de interesse no metanol ($\mu\text{g/L}$ de metanol);

V_{metanol} : Volume de metanol no frasco (L); e

M_{rocha} : Massa (g) de rocha presente no frasco.

Os resultados das análises emitidas pelo laboratório para as amostras de solo coletadas junto aos pontos MP-01 e MP-01A indicaram unicamente a presença de clorofórmio em duas

amostras de Branco de Viagem (TB) associadas ao ponto MP-01A, indicando um potencial contaminação cruzada deste composto durante os procedimentos de envio das amostras. Aspectos vinculados à contaminação cruzada em amostras no laboratório não são descartadas, dada a presença de clorofórmio em brancos do laboratório.

As amostras de Branco de Equipamento (EB) não apresentaram concentrações dos compostos analisados em nenhum dos pontos de sondagem, indicando que todos os equipamentos usados para amostragem (seringas e componentes do triturador hidráulico) não induziram quaisquer contaminações cruzadas.

Por sua vez, análises das amostras de Branco de Metanol (MB) usados para preservação e extração das amostras indicaram a presença de traços de Diclorometano e Clorofórmio no início e no final das garrafas de metanol MB-14 e MB-15 para o furo MP-01 e a detecção de Clorofórmio nas amostras de metanol MB-01, MB-02, MB-04, vinculado ao furo MP-01A. Estes mesmos compostos foram também observados em todas as amostras de Branco de Metanol (WB), usados para lavagem dos equipamentos de trituração. Adicionalmente, PCE foi detectado nas amostras WB-04 (1,8-1,7 µg/L) e WB-10001 (1,7 µg/L), associados ao ponto MP-01.

Diante destes resultados, se excluiu a utilização das análises de clorofórmio e diclorometano, como compostos de interesse na área. Em relação ao PCE, apesar das concentrações encontradas, as ordens de grandeza quantificadas não foram consideradas como relevantes para o processo de contaminação cruzada.

Os resultados de todas as amostras de controle de qualidade são apresentados no ANEXO 1. Em relação às amostras duplicatas, os resultados comparativos das duplicatas coletadas junto aos pontos MP-01 e MP-01A estão apresentados no ANEXO 1. Os resultados das análises indicaram valores RPD variando, por vezes dentro dos limites aceitáveis (menores ou iguais a 20%). Esses resultados são indicativos de baixa precisão do método analítico na reprodutibilidade das análises. De forma geral, os controles de qualidade internos adotados pelo laboratório encontram-se satisfatórios, dentro dos erros aceitáveis.

4.2.3. Análise Laboratorial – Compound Specific Isotope Analysis

Foram encaminhadas 29 amostras de rocha para condução da Análise Isotópica de Compostos Específicos ($\delta^{13}\text{C}$ -PCE, $\delta^{13}\text{C}$ -TCE e $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE) para o laboratório Isotope Tracer Technologies, localizado na cidade de Waterloo, Ontário, Canadá. As análises isotópicas foram conduzidas diretamente nas alíquotas remanescentes de metanol, que foram primeiramente utilizadas para a análise de VOCs. A metodologia analítica empregada nessas análises é descrita em detalhe por Hunkeler *et al.* (1999). Conforme ilustrado na Figura 31, as amostras são injetadas (como headspace) em um cromatógrafo tipo GC-CF-IRMS (Deltaplus XL, Thermo Finnigan), o qual é usado para condução das análises de carbono. O Espectrômetro de Massa (IRMS) tem interface com um cromatógrafo Agilent 6890, conjugado com um cromatógrafo a combustão (Combustion III

- Thermo Finnigan). O cromatógrafo a gás é usado para separação dos diferentes compostos orgânicos, os quais passam posteriormente por uma combustão com gás CO_2 , sendo os produtos da combustão direcionados para o IRMS para quantificação e separação das proporções isotópicas.

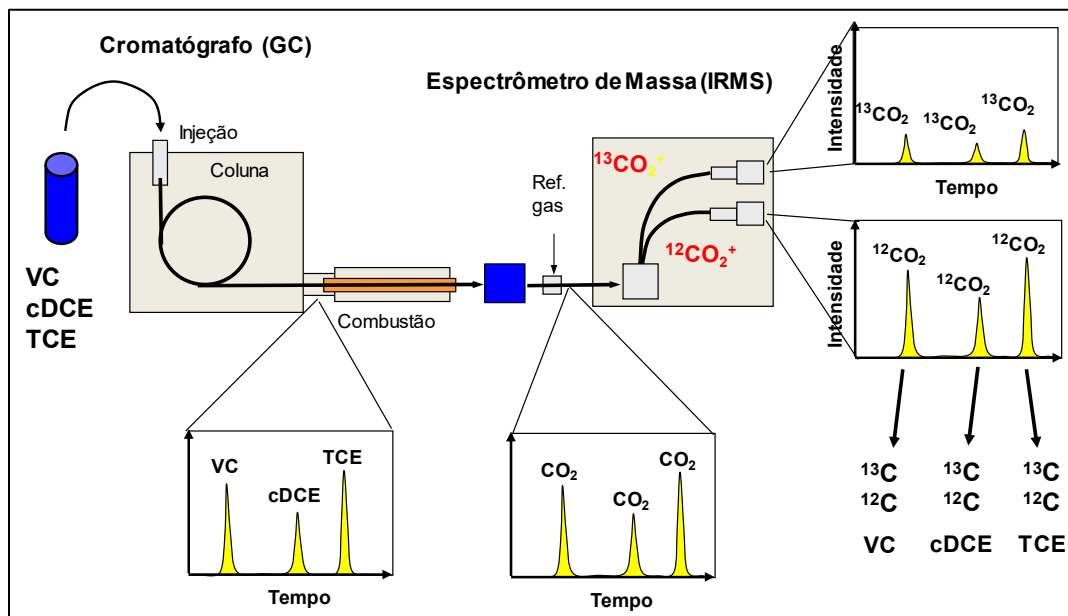


Figura 31. Esquema do método analítico Compound Specific Isotope Analysis - CSIA (Aravena, 2008)

4.2.4. Análise Petrográfica de Amostras de Solo e Rocha

Foram confeccionadas 15 lâminas delgadas com espessura de 3 μm da porção cristalina menos alterada da rocha e 14 lâminas da porção de rocha alterada/solo de alteração oriundas dos testemunhos de sondagem da perfuração MP-01A. As atividades de corte e laminação e análises microscópicas foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Um microscópio petrográfico (Olympus- modelo BX-50) foi utilizado para o levantamento petrográfico. Uma câmera digital (Olympus- modelo E 330) foi utilizada para registro fotográfico.

Os trechos para laminação foram escolhidos de modo a abranger as diferentes litologias identificadas em campo. A Tabela 2 apresenta um sumário da relação de amostras para realização das análises petrográficas.

Tabela 2. Sumário das amostras para análises petrográficas em solo residual/solo de alteração.

MP-01 (solo residual)		MP-01 (Rocha)	
ID Lâmina	Profundidade (m)	ID Lâmina	Profundidade (m)
JBT a	3,15	TF-JBT 3	15,5
JBT b	5,5	TF-JBT 7	19,1
JBT c	6,5	TF-JBT 8	20,07
JBT d	7	TF-JBT 9	20,47
JBT e	7,95	TF-JBT 10	20,9
JBT f	8,7	TF-JBT 12	24,33
JBT g	9,7	TF-JBT 13	24,6
JBT h	12	TF-JBT 14	25,25
JBT i	11,7	TF-JBT 15	28,06
JBT j	11,2	TF-JBT 16	28,86
JBT k	13,5	TF-JBT 18	39,5
JBT l	14,5	TF-JBT 19	39,9
Impenetrável ao Trado Oco Helicoidal		TF-JBT 20	41,6
		TF-JBT 21	45,6
		TF-JBT 22	55,44

4.2.5. Obtenção de Parâmetros Físicos das Amostras de Solo e Rocha

Dez amostras de solo foram selecionadas para realização de ensaios granulométricos, 20 amostras de solo e rocha foram encaminhadas para condução de análises de densidade aparente ou massa específica (base natural e seca) (g/cm^3) e massa específica dos grãos (g/cm^3) e 18 amostras conduzidas para a análise da fração de carbono orgânico do solo (g/kg solo). Todas as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas do Centro de Tecnologias Geoambientais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A Tabela 3 apresenta um sumário da relação de amostras e dos ensaios físicos realizados.

Em posse dos resultados, a porosidade total relativa da matriz foi estabelecida assumindo-se a relação entre a massa específica aparente do solo (base seca) e a massa específica de partículas do solo, conforme:

$$\varphi = 1 - (\rho_b/\rho_g) \quad (7)$$

Sendo:

φ : porosidade da matriz (%);

ρ_b : massa específica aparente seca (M/L^3);

ρ_g : massa específica de partículas (M/L^3);

Tabela 3. Relação das amostras de solo e rocha para análises dos parâmetros físicos.

MP-01		
Identificação da Amostra	Profundidade (m)	Análises Físicas
PP-01	5,15-6,20	Granulometria, Massa Específica dos Grãos, Fração de Carbono Orgânico
PP05	9,75	Granulometria, Massa Específica dos Grãos, Massa Específica do Solo e Fração de Carbono Orgânico
PP06	9,90	
PP07	10,80	
PP09	11,71	
PP10	12,24	
PP11	12,57	
PP12	12,88	
PP13	13,10	
PP14	13,20	
PP16	14,51	
PP17	14,80	Massa Específica do Solo
PP18	15,1	
PP19	15,53	Granulometria, Massa Específica dos Grãos, Massa Específica do Solo e Fração de Carbono Orgânico
PP20	15,81	Massa Específica dos Grãos e Massa Específica do Solo
PP21	16,07	Granulometria, Massa Específica dos Grãos, Massa Específica do Solo e Fração de Carbono Orgânico
PP22	16,67	
PP23	17,0	Massa Específica do Solo
PP24	17,25	Granulometria, Massa Específica dos Grãos e Massa Específica do Solo
PP25	18,0	Granulometria, Massa Específica dos Grãos e Massa Específica do Solo
PP26	18,35	Massa Específica do Solo
PP27	18,63	
PP28	18,8	Massa Específica dos Grãos e Massa Específica do Solo
PP29	19,37	Massa Específica do Solo

Granulometria: Procedimento IPT 3852 - "Análise Granulométrica Conjunta; **Massa Específica:** Procedimento IPT 3853 - "Massa Específica dos Grãos (Densidade de Partículas)" **Fração de Carbono Orgânico:** Procedimento IPT 11940 - "Análise de Fração de Carbono Orgânico do Solo"

4.3. Conversão de Unidades de Concentração e Cálculos de Particionamento de Massa de Contaminantes

Para vias de interpretação dos dados, a concentração total na rocha foi convertida para a concentração teórica de contaminantes presente no poro (*porewater concentration*), conforme Parker *et al.* (2003):

$$C_w = \frac{CT\rho_b}{R\emptyset} \quad (8)$$

Sendo:

- ρ_b : Densidade do solo (base úmida) (M/L³);
- CT: concentração da substância química de interesse no solo (M/M);
- R: Fator de Retardação (-);
- \emptyset : a porosidade total (-).

O fator de retardação pode ser calculado conforme Pankow & Cherry (1996):

$$R = 1 + \left[\frac{\rho_b}{\emptyset} \right] Kd \quad (9)$$

Sendo:

- ρ_b : Densidade do solo (base seca) (M/L³);
- \emptyset : a porosidade total (-); e
- Kd : Coeficiente de distribuição ou adsorção (M/L³).

E o coeficiente de distribuição ou adsorção é obtido conforme:

$$Kd = Koc \, foc \quad (10)$$

Sendo:

- Kd : Coeficiente de distribuição ou adsorção (M/L³);
- Koc : Coeficiente participação do composto e o carbono orgânico (L³/M);
- foc : Fração de Carbono Orgânico do Solo (-).

Adicionalmente aos cálculos de concentração de água do poro, a solubilidade efetiva do composto foi quantificada, sendo estimada através da seguinte equação:

$$Si^e = Xi Si \quad (11)$$

Sendo:

- Si^e : solubilidade efetiva do composto i (M/L³);
- Xi : fração molar do composto i na mistura do NAPL (-); e
- Si é a solubilidade do produto puro i (M/L³).

Neste trabalho, uma proporção molar de 100% de PCE foi assumida, mesmo na ausência da análise do composto original. Essa premissa foi adotada com base na análise de água subterrânea do poço de monitoramento PM-11A (Servmar, 2013), onde o PCE representa 99% da proporção molar de etenos totais existentes. Assim, a solubilidade efetiva adotada para o PCE foi 205 mg/L (CETESB, 2013) e para o TCE foi de 12,8 mg/L (1% de 1.280 mg/L - solubilidade do composto).

Nos casos onde o NAPL foi potencialmente encontrado (acima da solubilidade efetiva), a Saturação de NAPL (S_{NW}) foi calculada conforme:

$$S_{NW} = \frac{Ct \rho_b}{\rho_{nw} 10^6} \quad (12)$$

Sendo:

- S_{NW} : Saturação de NAPL;
- Ct : Concentração total do solo em base úmida (M/M);
- ρ_b : Densidade do solo (base úmida) (M/L³);
- ρ_{nw} : Densidade do NAPL (M/L³); e
- n : a porosidade total (-).

Neste trabalho foi assumida uma densidade de 1,6 g/cm³ para o NAPL, conforme Pankow & Cherry (1996).

4.4. Instalação do FLUTe Blank Liner

Em 27 de fevereiro de 2015, foi instalado o FLUTe blank liner (Keller *et al.*, 2004) no furo de sondagem MP-01. O liner, quando instalado, impede que a perfuração funcione como um duto que transporta a água de uma fratura para outra, inibindo a circulação natural da água dentro do furo e, portanto, bloqueando o espalhamento de contaminantes dissolvidos nas diferentes fraturas do aquífero. O liner é constituído por um tubo flexível de nylon revestido de uretano, o qual é inflado no furo pela adição de água no seu interior. A lenta descida do FLUTe liner para dentro do furo faz com que a água subterrânea ali presente seja gradualmente “expulsa” através das fraturas que interceptam o furo. Aproximadamente 2,5 h foram necessárias para instalação do liner, contadas a partir da injeção de água para dentro do furo. A Figura 32 ilustra a instalação do liner e o poço já com o sistema instalado.

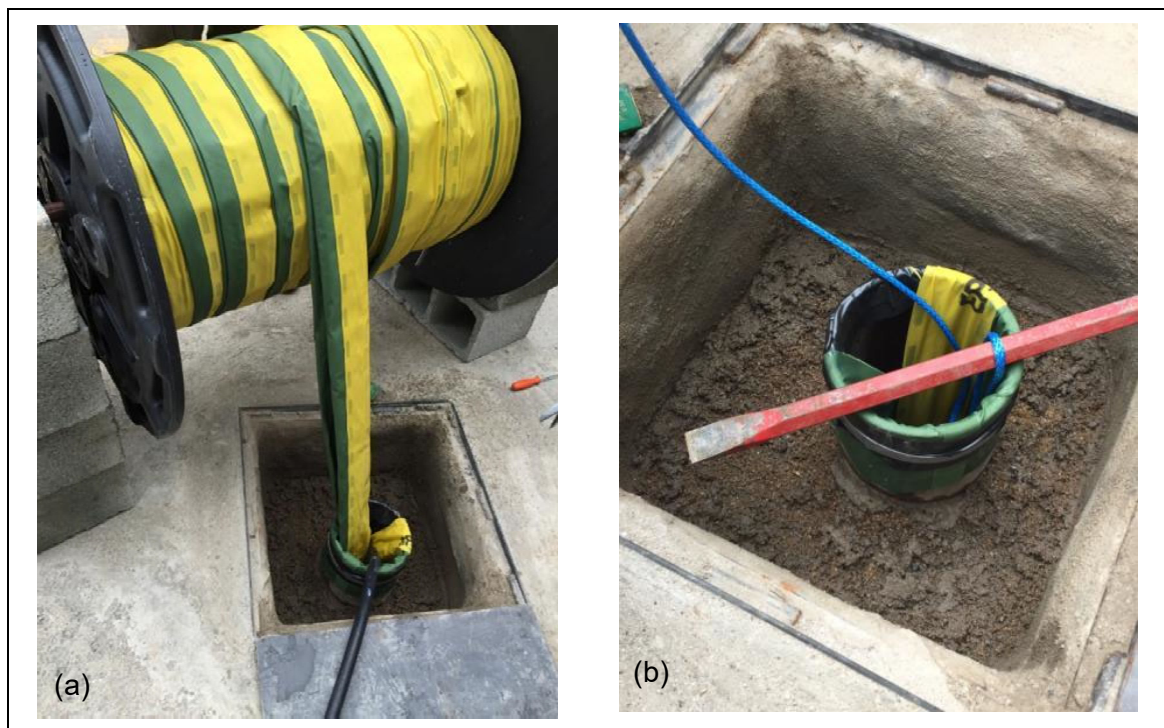


Figura 32. Detalhes da instalação do FLUTe blank liner

(a) Instalação do FLUTe blank liner. Sua descida é possibilitada pela pressão exercida pela água inserida por dentro do liner (mangueira preta) e pela consequente saída de água do furo pelas fraturas que o interceptam

(b) FLUTe instalado, preso no topo do revestimento com abraçadeira.

Durante o período de sete dias, entre o término da perfuração e a data de instalação do FLUTe foram realizadas perfilagens geofísicas de calibre, gama natural, imageamento óptico (OPTV) e acústico (ATV). Este escopo de trabalho faz parte de um outro projeto de doutorado, que se encontra em andamento, e que visa à elaboração do modelo estrutural e hidrogeológico da área de estudo. O furo MP-01A foi selado ao término de sua perfuração, não havendo instalação do FLUTe.

4.5. Realização de ensaio Direct Push Injection Logging (DPIL)

Entre os dias 05 e 06 de maio de 2016, foi realizado um ensaio DPIL (Dietrich *et al.*, 2008), para obtenção da condutividade hidráulica relativa ao longo da seção vertical do manto de intemperismo. Este ensaio foi realizado no intuito de se obter informações adicionais associadas à heterogeneidade hidrogeológica existente na área de estudo.

Segundo Dietrich *et al.* (2008), o DPIL é uma ponteira de pequeno diâmetro com um filtro curto (**Figura 32**), ligado à extremidade inferior de um tubo com uma ponteira que avança para dentro da subsuperfície por meio da cravação hidráulica da tecnologia de sondagem *direct push* (DP). À medida que a ferramenta avança, a água é continuamente injetada através do filtro, a uma taxa relativamente elevada para manter o filtro limpo. Ao atingir uma profundidade em que a informação sobre a condutividade hidráulica horizontal é desejada, o avanço da perfuração cessa e a pressão da água no tubo de injeção é medida em diferentes taxas de injeção, usando um transdutor de pressão e um controlador de fluxo na superfície.

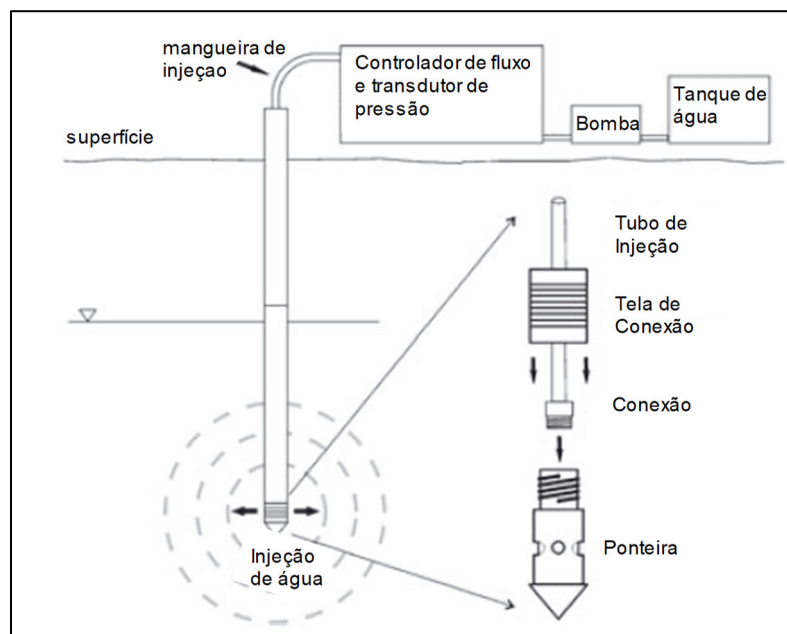


Figura 33. Esquema da ferramenta Direct Push Injection Logger (DPIL) (Modificado de Dietrich *et al.*, 2008).

Segundo Dietrich *et al.* (2008), a resistência total para a injeção de água (R_{total}) é definida:

$$R_{total} = p_{inj} / Q \quad (13)$$

Sendo:

R_{total} : Resistência total para injeção de água (kPa/L/h);

p_{inj} : Pressão de injeção (kPa); e

Q: Taxa de injeção (L/h).

A resistência total é uma função das condições no filtro e no interior do tubo de injeção. A fim de avaliar as condições no filtro, a influência do comportamento hidráulico no interior do tubo deve ser removida.

A resistência total pode ser expressa: como uma soma das resistências devido às condições no filtro (R_{filtro}) e da resistência devido ao fluxo no tubo (R_{tubo}):

$$R_{\text{total}} = R_{\text{tubo}} + R_{\text{filtro}} \quad (14)$$

Sendo:

R_{filtro} : Resistência do Filtro (kPa/L/h); e

R_{tubo} : Resistência no Tubo (kPa/L/h).

A resistência no filtro é inversamente proporcional à condutividade hidráulica dos estratos adjacentes ao filtro. Assim, utilizando esta resistência, uma relação pode ser calculada para servir como uma representação para K_r :

$$K_{\text{DPIL}} = 1 / (R_{\text{total}} - R_{\text{tubo}}) \quad (15)$$

K_{DPIL} : Condutividade hidráulica relativa (L/[h*kPa]);

R_{total} : Resistência total para injeção de água (kPa/L/h); e

R_{tubo} : Resistência no tubo (kPa/L/h).

Conforme a equação anterior, o cálculo da razão de K_{DPIL} requer que a resistência do tubo seja conhecida.

Neste trabalho, o regime de fluxo turbulento foi observado como sendo superior a 47 L/hora. Assim, conforme preconizado por Dietrich *et al.* (2008), uma linearização da relação entre a resistência do tubo e a taxa de fluxo foi utilizada para condições de turbulência, sendo:

$$R_{\text{tubo}} = aQ + b \quad (16)$$

Assim, a curva de calibração para obtenção da Equação acima foi calculada em campo (Figura 34), variando-se a vazão e a pressão de injeção para cálculo da resistência do tubo.

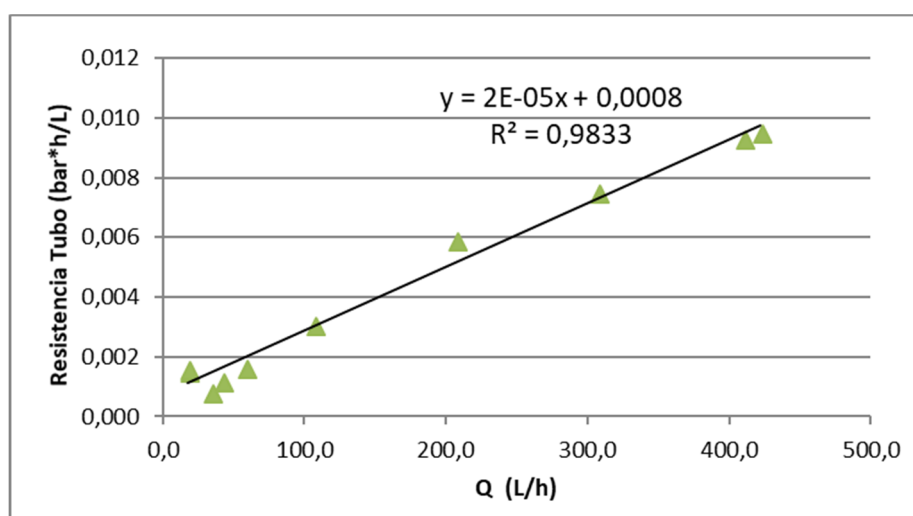


Figura 34. Curva de Calibração de Campo para cálculo da Resistência do Tubo

4.6. Definição dos perfis construtivos de poços CMT e Westbay

As posições das sete portas do sistema multinível tipo CMT foram definidas com base no perfil geológico e no perfil de concentração de contaminantes etenos clorados do poço MP-01 obtidos a partir da análise de amostras de rocha. Este sistema integra o monitoramento dos horizontes de solo de alteração e rocha alterada mole definido por Vaz (1996).

As profundidades das portas do sistema Westbay foram definidas principalmente com base em dados estruturais e de transmissividade obtidos a partir de levantamentos geofísicos (televisionamento ótico e acústico), na análise dos testemunhos de sondagem e por ensaios de transmissividade com o uso de obturadores de pressão (Pino *et al.*, 2016). Foram escolhidas as profundidades com fraturas mais transmissivas e com litologias mais propícias a transmitirem água.

4.7. Remoção do FLUTe Blank Liner

Conforme descrito por Pino (2017), o liner foi retirado do ponto MP-01 em 22 de janeiro de 2016, para posterior execução de ensaios hidráulicos. Esta atividade foi feita com o uso do equipamento FLUTe Green Machine (Figura 35). Cordas de ancoragem são presas ao liner e a uma âncora externa, enquanto o Green Machine auxilia a içar o liner para fora do furo. À medida que o liner é retirado, a água em seu interior é bombeada para fora. Uma bomba do tipo Grundfos a 150 Hz foi utilizada, cuidando-se para manter o nível d'água sempre constante a fim de manter a pressão dentro do liner, permitindo que a água subterrânea voltasse a ocupar o espaço no interior do furo.



Figura 35. Utilização do sistema FLUTe Green Machine (Pino, 2017)

4.8. Instalação de Poços de Monitoramento Multiníveis

4.8.1. Poço de Monitoramento CMT

O processo de instalação do sistema CMT ocorreu no período de 04 a 06/05/2016 e foi realizado em aproximadamente 1 metro à norte em relação do furo MP-01 e consistiu. A perfuração foi realizada usando-se um sistema de trados ocas helicoidais de diâmetro 8 1/4", acoplado a um

sistema mecanizado tipo Geoprobe, chegando a profundidade final de 14,8 m de profundidade. Esta profundidade é relativa à transição do RAM e do RAD. Ao término da perfuração, o furo foi continuamente limpo através de um sistema de bomba balde, mantendo-se o trado helicoidal no furo, como revestimento.

Concomitante a limpeza do furo, foi iniciada a preparação e montagem do CMT em superfície (Figura 36). As marcas indicativas das profundidades de interesse para as portas do CMT foram feitas diretamente no tubo. A ferramenta de corte padroniza as distâncias entre as aberturas laterais realizadas no tubo. Ela é acoplada na altura da marcação de forma a perfurar apenas o canal periférico de interesse.



Figura 36. Sistema CMT ainda embalado (Pino, 2017)

Após serem feitos os furos-guias em um dos canais, é realizado o corte manual para aumento do comprimento da seção filtrante da porta de monitoramento. Nessa abertura alargada, é inserido um plug para isolamento do canal, de forma a permitir a entrada de água apenas na profundidade escolhida (Figura 37).



Figura 37. Montagem dos canais CMT (Pino, 2017)

a: Abertura dos canais; b: Isolamento do canal com o plug e c: Detalhe da Porta de Monitoramento

A porção basal de cada um dos seis canais periféricos é fechada com plug na base, sendo apenas o canal central mantido aberto, por ser referente à sétima porta de monitoramento do CMT.

As portas de monitoramento periféricas e central (Figura 38a) são então revestidas por uma malha de aço inox para evitar a entrada de materiais finos. Também foram acoplados centralizadores de 4.4” ao longo do tubo (Figura 38b), projetados para favorecer a passagem de bentonita e pré-filtro no espaço anelar entre o tubo do CMT e o furo de sondagem.

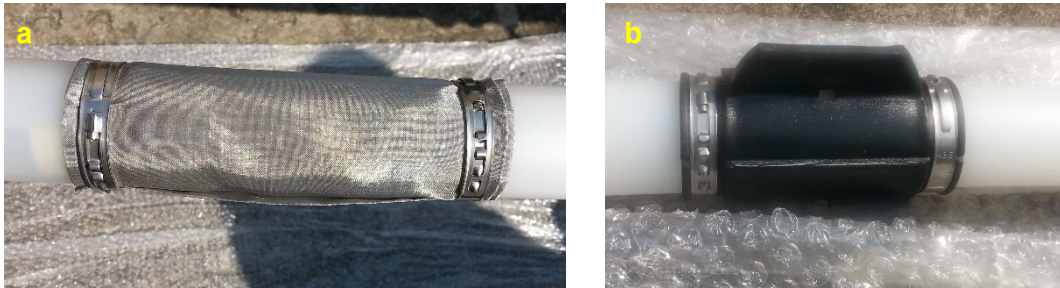


Figura 38. Porta de monitoramento e centralizador
a: Tela de aço inoxidável instalada e b: Centralizador instalado.

Após o término da preparação do tubo do CMT (Figura 39) e tendo como premissa a limpeza do furo, foi realizada a introdução do poço de maneira manual.

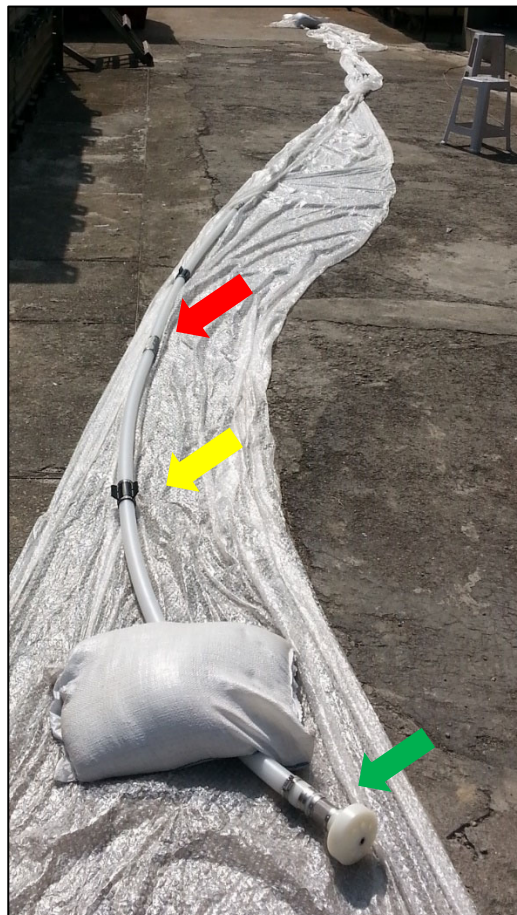


Figura 39. Composição Final do poço CMT
Seta Verde indica a porta 07, na seção basal do poço. Seta Amarela indica o centralizador e a Seta Vermelha indica a porta de monitoramento 06.

Depois do êxito na introdução do sistema, foram colocados manualmente e de maneira alternada níveis de pré-filtro (areia) nas profundidades das portas e níveis de bentonita nos

intervalos restantes, à medida que eram sendo realizadas manobras de remoção dos trados helicoidais. Para esse trabalho e visando evitar problemas na instalação, foi utilizada uma bentonita tipo pellets, denominada “Coated Bentonite Pellet TR-60 Pel Plug®”. Este material apresenta hidratação lenta, que previne a formação de vazios no selo de proteção entre as portas.

Este poço consiste em um tubo contínuo de polietileno de 1,7” de diâmetro (Figura 40), com seis canais periféricos e um central, com 0,37” de diâmetro, respectivamente, totalizando 7 portas de monitoramento.

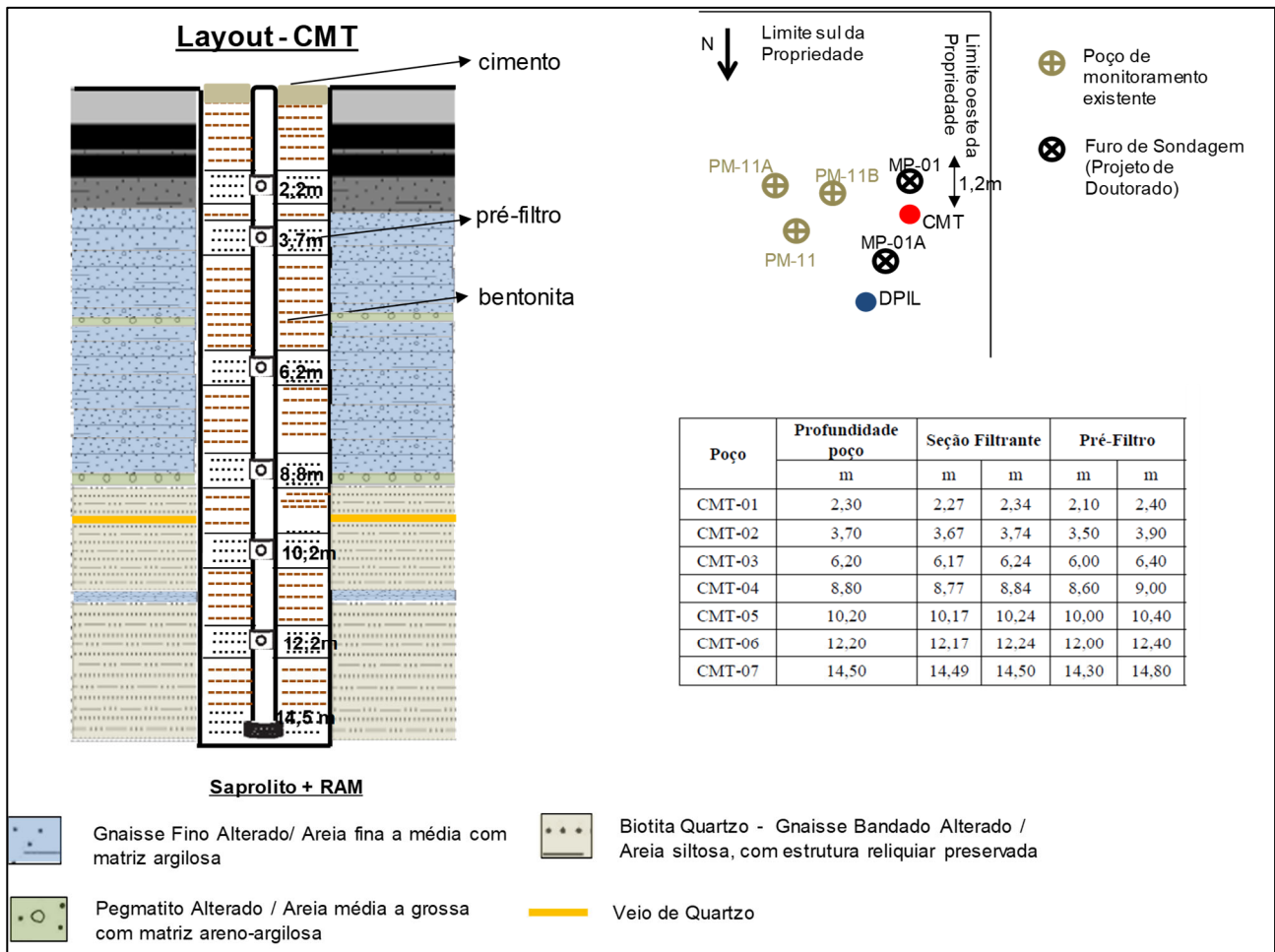


Figura 40. Perfil Construtivo do poço CMT e sua localização.

4.8.2. Instalação de Poços de Monitoramento Westbay

O sistema multinível tipo Westbay, instalado no furo de sondagem MP-01, é adquirido de maneira pré-montada, havendo a necessidade de estabelecer um design prévio (registro de instalação do poço) junto ao fornecedor. Tal design permite que o fornecedor precifique o projeto e encaminhe com antecedência (via exportação) os materiais necessários que serão utilizados na instalação do poço. Levando em consideração a posição das portas e os componentes necessários foi feito um perfil construtivo do poço (Figura 41), o qual mostra a posição de cada componente do sistema Westbay ao longo do perfil do poço.

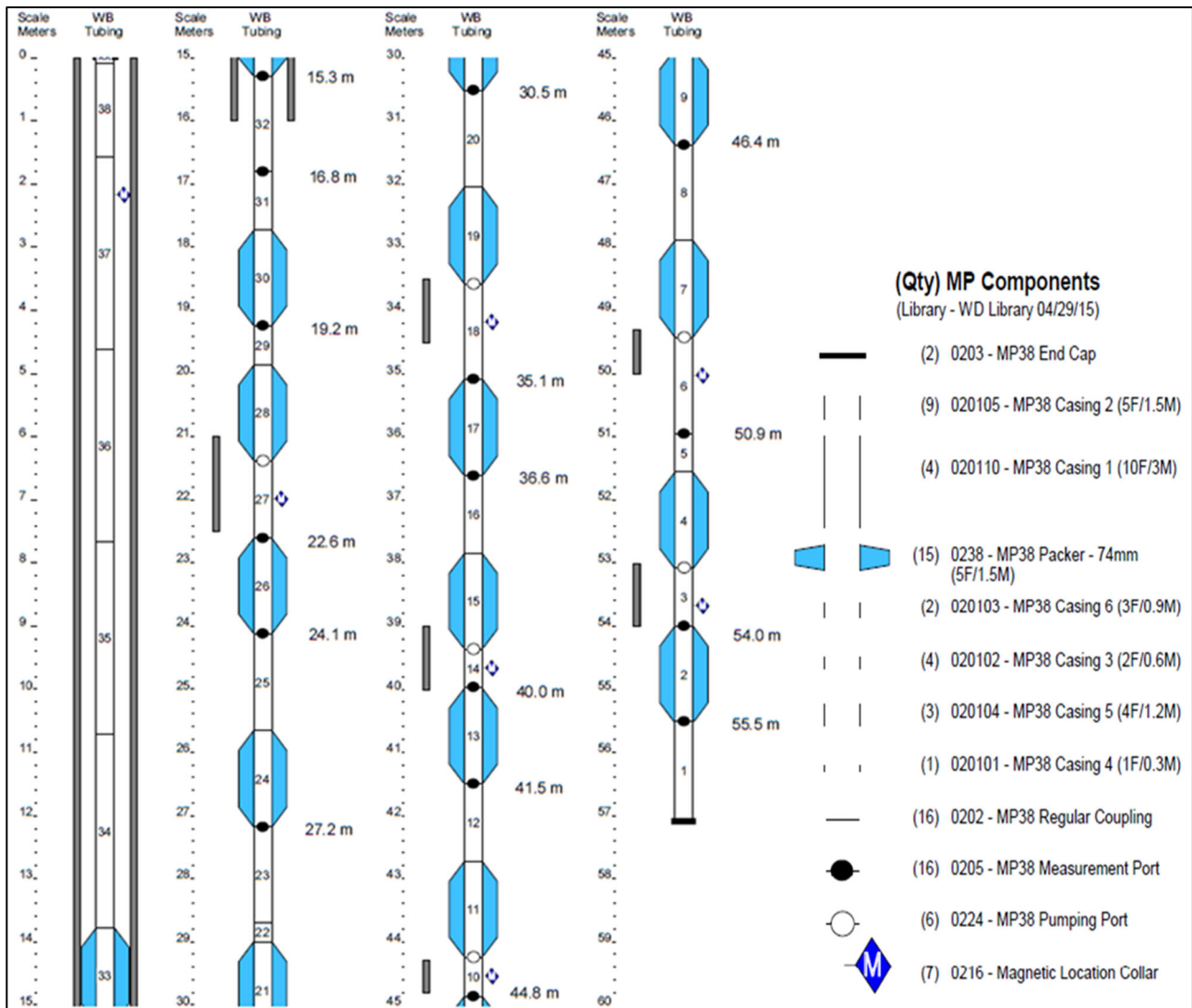


Figura 41. Perfil construtivo do sistema Westbay para o poço MP-01 (modificado do relatório de conclusão do poço MP-01 cujo código é WB923 e foi preparado pela Westbay Instruments). O círculo preenchido em preto indica a presença de porta de monitoramento e o círculo sem preenchimento indica a presença de porta de bombeamento.

Os principais componentes do sistema são: obturadores, revestimentos, colares magnéticos, porta de medição e porta de bombeamento.

Os obturadores são dispositivos dedicados, que são inflados com água e que isolam uma determinada profundidade ou intervalo, evitando a influência da água de outras profundidades. Os *revestimentos* são apenas junções utilizadas para conectar diferentes componentes do sistema e seus comprimentos podem variar de acordo com a posição desejada para as zonas de monitoramento.

Os colares magnéticos ou magnetômetros são traçadores da profundidade e normalmente se localizam abaixo de algumas portas de bombeamento. A porta de medição (Figura 42) corresponde aos intervalos do poço onde é possível se medir a carga hidráulica e coletar amostras de água subterrânea. Por sua vez, a porta de bombeamento é usada para realização de testes hidráulicos, vinculados ao bombeamento da água subterrânea.



Figura 42. A: Detalhe da porta de medição. A seta verde representa a localização da válvula para entrada de água. B: Conjunto sendo montado e instalado. A seta amarela representa a porta de bombeamento, seta vermelha o magnetômetro e a seta azul representa a porta de medição.

O processo de instalação do equipamento começa com o ordenamento de todos os componentes do sistema *Westbay* de acordo com o registro de instalação do poço. As posições dos componentes são checadas através dos seus números de série, os quais são anotados. O comprimento de cada seção montada do sistema (Figura 43) também é medida e anotada no registro de instalação do poço.

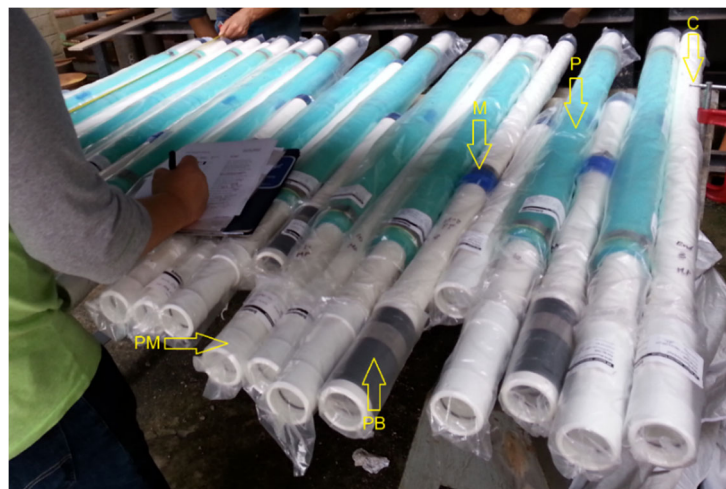


Figura 43. Seções montadas do sistema *Westbay*, ordenadas e tendo seus comprimentos medidos. Os obturadores são as feições em verde (P), os tubos cinza escuro são as conexões com portas para bombeamento (PB), as partes azuis escuro são onde estão os magnetômetros (M) e os tubos brancos variam de conexões com portas para medição (PM) a revestimentos (C) de diversos comprimentos.

O sistema então é montado descendo cada seção no furo e conectando sucessivos segmentos ao anterior, sendo conectado um de cada vez. No momento em que uma seção é instalada, seu número de série é checado e anotado novamente. Antes de descer uma seção, a

junta do acoplamento é submetida a um teste de pressão para verificar sua integridade, sendo o resultado do teste anotado no registro de instalação do poço. De tempos em tempos são adicionadas quantidades conhecidas de água limpa dentro do sistema sendo montado, a fim de diminuir sua flutuabilidade, o que facilita a descida de todo o sistema.

Após todo o sistema estar colocado no furo, uma bomba é usada na profundidade do obturador que se deseja inflar. Dois pequenos obturadores da bomba são inflados isolando o trecho que contém a válvula por onde o obturador de interesse será cheio. Quando a sua válvula de injeção é aberta, a água nela é injetada para o obturador de interesse, inflando-o. Os obturadores são inflados um de cada vez e todo o processo começa na parte inferior do furo até o topo. Ao término do enchimento dos obturadores dedicados, o poço é considerado como instalado.

O poço foi denominado de MP-01 (Westbay) foi instalado com 16 portas de Monitoramento, conforme as informações da Tabela 4 (Pino, 2017).

Tabela 4. Detalhes construtivos do poço Westbay WB

Nº zona	Nº da PM	Prof. PM (m)	Prof. PB (m)	Prof. CM (m)	Topo da zona (m)	Base da zona (m)
15	WB16	15.3	-	-	15.1	18.1
15	WB15	16.8	-	-	15.1	18.1
14	WB14	19.2	-	-	19.0	20.3
13	WB13	22.6	21.4	22.0	21.2	23.0
12	WB12	24.1	-	-	23.9	26.0
11	WB11	27.2	-	-	26.9	29.4
10	WB10	30.5	-	-	30.3	32.4
9	WB9	35.1	33.6	34.2	33.3	35.5
8	WB8	36.6	-	-	36.4	38.2
7	WB7	40.0	39.4	39.7	39.1	40.4
6	WB6	41.5	-	-	41.3	43.1
5	WB5	44.8	44.2	44.5	44.0	45.3
4	WB4	46.4	-	-	46.1	48.3
3	WB3	50.9	49.4	50.0	49.2	52.0
2	WB2	54.0	53.1	53.7	52.9	54.9
1	WB1	55.5	-	-	55.3	59.1

* PM: Porta de Monitoramento; PB: Porta de Bombeamento e CM: Magnetômetro

4.9. Medições de Carga Hidráulica

Foram realizadas medidas mensais de carga hidráulica tanto no CMT como no Westbay. Para tal, realizou-se um levantamento topográfico da superfície do tubo do Westbay e de cada canal do CMT.

Um medidor de nível d'água mini M102 da Solinst Canada Ltd, com fita de 25 m de comprimento e sonda com 10 mm de diâmetro por 70 mm de comprimento foi utilizado para medição dos canais do CMT. O monitoramento de cargas do Westbay foi feito com uma sonda que se acopla às portas de monitoramento, e permite sua abertura para medidas *in situ* (Figura 44a). Para controlar a descida do equipamento, é utilizado um tripé com contador de profundidade (Figura 44b). A leitura de dados é feita através do acoplamento da sonda à interface *MAGI - MOSDAX Automated Groundwater Interface* (Figura 44c), a qual envia os sinais para a execução de todas as tarefas da sonda: pouso na profundidade de interesse, acoplamento da sonda na porta de monitoramento para medição da pressão de fluido, posteriormente convertida em metros de coluna d'água. A MAGI também permite acionar a abertura e fechamento da válvula da sonda para a amostragem de água subterrânea.



Figura 44. Equipamentos para monitoramento da carga hidráulica
a: Sonda de Medição de Carga Hidráulica. b: Tripé com contador de profundidade e c: Equipamento MAGI

4.10. Campanhas de Amostragem de Água Subterrânea

Ao longo dessas atividades de campo foram amostrados seis profundidades do poço CMT (CMT-02, 03, 04, 05, 06 e 07), dezesseis profundidades do poço tipo Westbay (WB-01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16) e três poços de monitoramento convencionais previamente existente na área de estudo (PM-11, PM-11A e PM-11B). Em cada um dos pontos de amostragem foram coletadas amostras para compostos orgânicos voláteis (VOCs), carbono orgânico total (TOC), gases dissolvidos (eteno, etano e metano), metais totais (ferro e manganês), metais dissolvidos (ferro dissolvido e manganês dissolvido), sulfeto, cátions (cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônio), ânions (fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato), alcalinidade, Análise Isotópica de Compostos Específicos (CSIA) e parâmetros físico-químicos de campo.

Os parâmetros de campo analisados foram: potencial de oxirredução (ORP), potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE) e temperatura, os quais foram coletados através de um medidor multiparâmetro YSI Professional Pro e Aquaread, previamente calibrados.

As amostras de VOCs e gases foram acondicionadas em *via/s* de 40 ml, os quais possuíam preservação com ácido clorídrico (HCl). As amostras encaminhadas para análise de CSIA foram preservadas com NaOH. Ao término da coleta, essas amostras eram envolvidas com plástico-bolha e colocadas em um cooler com gelo.

As amostras de água para análise de metais dissolvidos e cátions foi filtrada antes da coleta, sendo utilizadas seringas descartáveis de 60 ml e filtros também descartáveis de 0,45 µm de porosidade. O processo consistia em encaixar o filtro na ponta da seringa, enchê-la com a água a ser coletada e empurrar o êmbolo da seringa para fazer a água passar pelo filtro. À medida que o filtro era saturado, este era descartado e trocado por um novo. As seringas também eram descartadas a cada nova profundidade ou novo poço de monitoramento amostrado. Cada frasco de 100 ml para análise de metais dissolvidos e cátions possuía preservação com ácido nítrico.

As amostras de água para análise de metais totais foram coletadas em frasco de 100ml preservados com HNO₃, já as amostras coletadas para a análise de sulfeto foram coletadas em frascos de 200ml preservados com acetato de zinco (ACZN). As amostras de água coletadas para análise de TOC, ânions e alcalinidade foram coletadas diretamente em frascos de 100ml.

As amostras de água eram colocadas em coolers com gelo e depois encaminhadas diariamente para o Laboratório de Análises Químicas - LAQUA (CEPAS/USP) para condução das análises de cátions, ânions e alcalinidade, para o laboratório Anatech - Analytical Technology, para as análises de VOCs, gases dissolvidos, metais totais, metais dissolvidos e sulfeto e para o laboratório do Semi-Industrial – Engenharia Química – USP para a análise de Carbono Orgânico Total (TOC).

As amostras de água subterrânea foram também encaminhadas para análises isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ -PCE, $\delta^{13}\text{C}$ -TCE, $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE, $\delta^{13}\text{C}$ -CV, $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE, $\delta^{37}\text{Cl}$ -TCE e $\delta^{37}\text{Cl}$ -cis-1,2-DCE. A metodologia analítica para $\delta^{13}\text{C}$ é descrita por Hunkeler & Aravena (2000). Shouakar-Stash *et al.* (2006) apresentam a metodologia analítica para as análises de $\delta^{37}\text{Cl}$.

Na primeira campanha de amostragem, a coleta de amostras do poço tipo *CMT* foi realizada por meio uma válvula de pé feita de aço inox e 6 tubos de polietileno de 1/4", cujos comprimentos variavam de acordo com a profundidade de cada canal do *CMT*. Após a purga do volume necessário (1 a 3 volumes do poço) e a recuperação de pelo menos 70% do volume da porta, a água era coletada. Na segunda campanha de amostragem, os poços *CMT* foram coletados usando-se uma bomba peristáltica. A modificação do método se deu pela praticidade do uso de bombas peristálticas em relação à válvula de pé.

A amostragem do poço tipo Westbay foi feita utilizando a sonda amostradora desse sistema, a qual foi acoplada 4 cânisters em série (Figura 45), cada um de 250 mL, que eram preenchidos com a água de determinada profundidade. O processo de amostragem é o mesmo da purga, porém,

a água em vez de descartada é coletada nos respectivos vials. Dependendo da produtividade da porta eram descidos menos cânisters, uma vez que nem todos seriam cheios, sendo necessário nesses casos, fazer várias manobras para poder coletar todas as amostras.

Antes de começar a amostragem em uma nova profundidade do sistema *Westbay*, a sonda amostradora, todos os cânisters e todas as conexões eram descontaminadas para evitar à contaminação cruzada de uma profundidade a outra. O processo de descontaminação (figura 16) consiste de 5 etapas: (1) lavagem com água contendo detergente, (2) lavagem com água, (3) lavagem com metanol, (4) lavagem com água e (5) secagem (papel toalha e ar livre). Todos os componentes passam pela primeira etapa, sendo inclusive utilizada uma bucha para auxiliar na lavagem, entretanto alguns componentes como as conexões não passavam pela terceira etapa, uma vez que possuem partes de borracha (*o-rings*) que poderiam ser danificadas pelo metanol. Depois de descontaminados e secos, todos os componentes do sistema eram novamente montados e acoplados ao guincho do tripé, sendo descidos para uma nova profundidade.



Figura 45. Equipamento para amostragem de água subterrânea com o sistema *Westbay*
a: Conexão em série dos cânisters e b: Local de Descontaminação de Equipamentos

Os poços de monitoramento PM-11A e PM-11B foram amostrados através do uso de uma bomba peristáltica e tubos de polietileno de 1/4", os quais possuem comprimentos diferentes de acordo com a profundidade de cada poço de monitoramento. O método de baixa vazão empregado consistiu no rebaixamento mínimo e controlado do nível d'água a uma vazão reduzida (entre 0,05 L/min e 1,0 L/min), acompanhado pelo monitoramento de parâmetros físico-químicos até sua estabilização, para assegurar a coleta de uma amostra representativa do aquífero (ABNT, 2010).

Os equipamentos não descartáveis foram descontaminados entre cada ponto de amostragem, com detergente não fosfatado Extran MA02 Neutro e água mineral de garrafão com baixo teor de sólidos dissolvidos.

Para validação dos dados analíticos foram verificados os laudos de ensaio de cada uma das amostras, atentando-se ao limite de quantificação (LQ) de cada substância, a taxa de recuperação de injeção padrão e os brancos de análise. As taxas de recuperação dos padrões de controle do Laboratório Anatech estavam dentro do intervalo considerado nos critérios de aceitação de cada parâmetro. No caso dos brancos de análise, não foram observadas concentrações acima dos limites de quantificação de nenhum dos componentes analisados. Levando em conta todas essas características, os dados analíticos foram considerados válidos.

A validação dos métodos de campo considerou a concentração das substâncias nos brancos de equipamento. Não foram observadas concentrações acima dos limites de quantificação de nenhum dos componentes analisados, o que valida os métodos de descontaminação de campo.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1. Caracterização Geológica de Detalhe

O contexto geológico de detalhe foi definido com base na descrição litológica dos perfis de sondagem dos pontos MP-01 (Figura 46) e MP-01A (Figura 47) e com base na análise de seções petrográficas dos testemunhos de sondagem. A Figura 47 também apresenta a projeção das fraturas que interceptam o furo de sondagem.

Do topo para base, as seguintes unidades geológicas foram classificadas:

i) **Unidade Antropogênica**

Foi observado uma cobertura de aterro com espessura de 0,80 m, composta por silte-argiloso, marrom.

ii) **Sedimentos Aluvionares**

Trata-se de uma sequência sedimentar, associada aos depósitos aluvionares do canal do Jurubatuba, sendo verificada a presença de uma argila orgânica, de coloração preta, sobreposta a uma camada de areia fina, com matriz argilosa, cinza escura, com porções de areia média-grossa na porção basal do horizonte. Este horizonte possui 2,0 metros de espessura (cotas 0,80-2,80 m) e encontra-se sobreposto, em contato erosivo, com o solo residual de rochas do Complexo Embu.

iii) **Solo Residual**

O solo residual caracterizado pelo horizonte de solo de alteração (SA) é composto por dois litotipos principais, que se encontram intercalados centimetricamente. No topo do perfil é encontrado um horizonte de areia fina a média, pouco siltosa, branca a bege, por vezes bastante oxidada. Este horizonte é classificado como sendo uma alteração de gnaiss leucocrático, com porções pegmatíticas associadas, ricas em quartzo e feldspato de granulação mais grossa.

Abaixo desta camada observa-se a presença de uma areia silto-argilosa, rica em biotita, com lentes arenosas (areia fina) milimétricas, de cor cinza esbranquiçado. Este material é classificado como sendo uma alteração de um biotita quartzo-gnaiss.

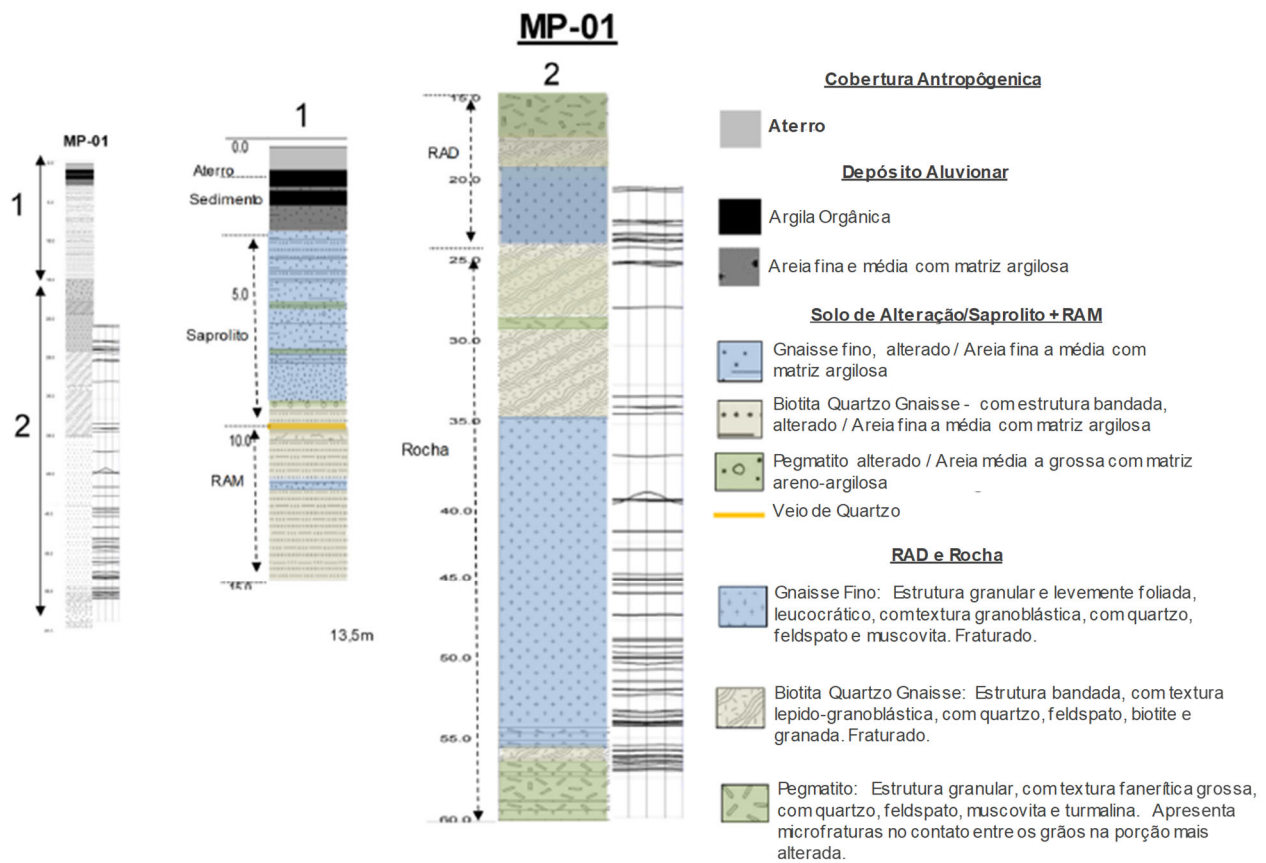


Figura 46. Perfil Estratigráfico e Estrutural - MP-01A * Nota-se a projeção de fraturas (predominantemente de baixo ângulo) observadas ao longo do perfil estratigráfico..

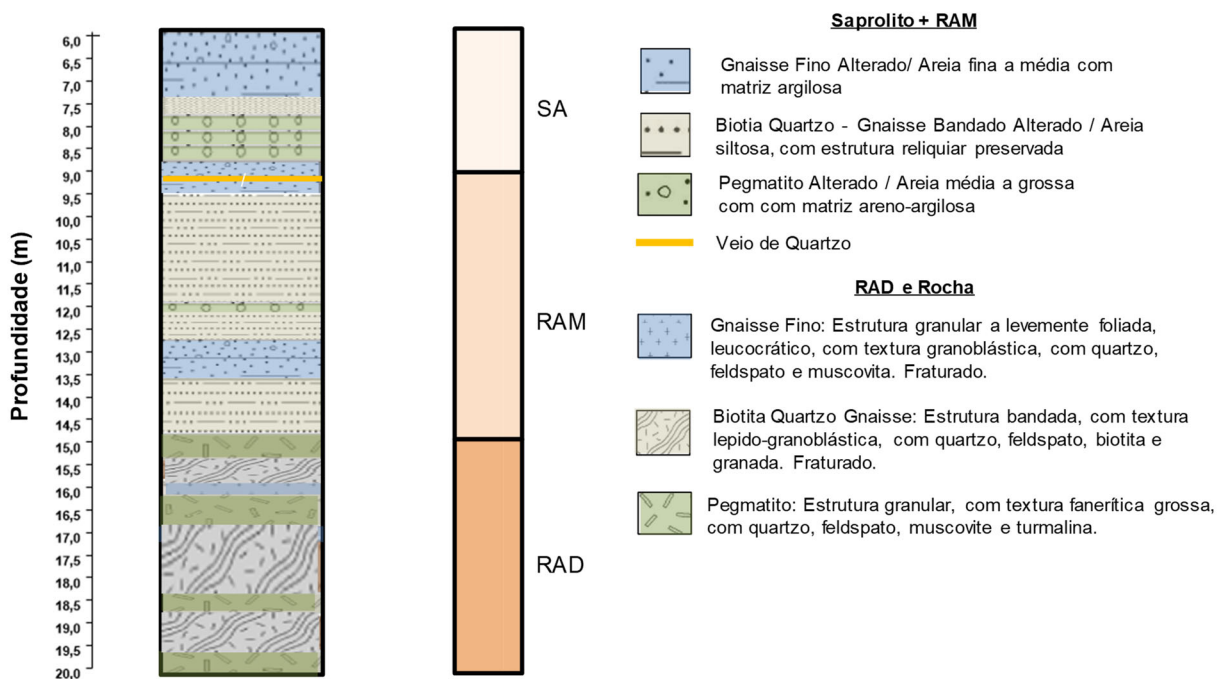


Figura 47. Perfil Estratigráfico - MP-01A

Nas porções leucocráticas (branco-esverdeada) do solo residual, representada na Figura 48, observa-se a presença de minerais de quartzo, feldspato, óxidos e muscovitas esparsos na matriz. Por vezes há um aumento da granulometria dos fragmentos de quartzo e feldspato, indicando a presença de porções pegmatíticas bem alteradas.

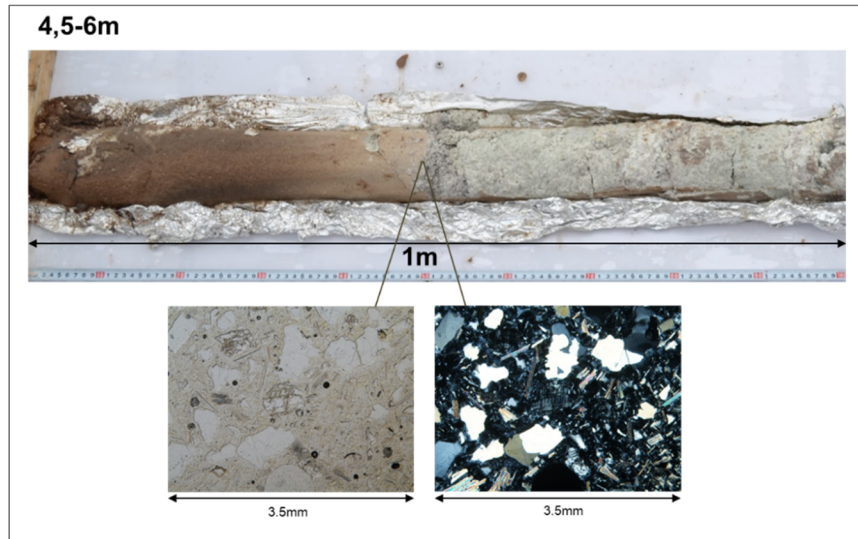
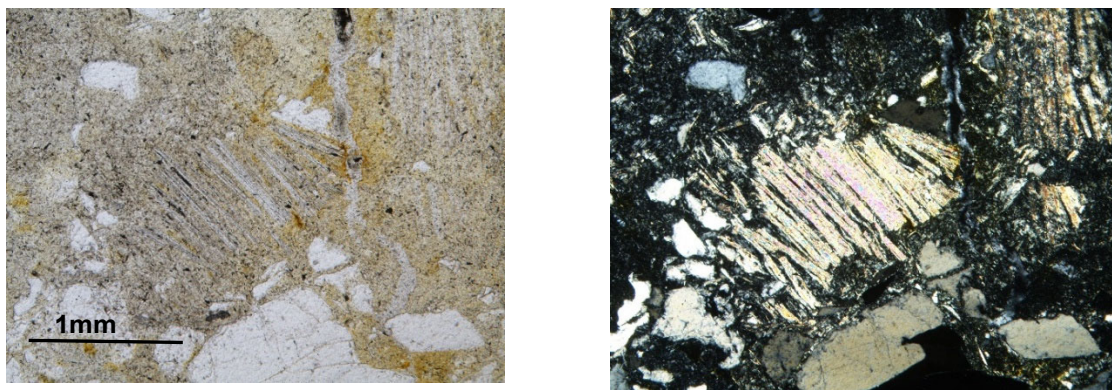


Figura 48. Detalhamento da camada encontrada entre 4,5-6,0m de profundidade.

Petrograficamente se observam feições de alteração dos minerais micáceos e minerais de quartzo e feldspato (Figura 49 e Figura 50). Microfraturas em minerais de feldspato alcalino são observadas nas análises petrográficas (Figura 51).

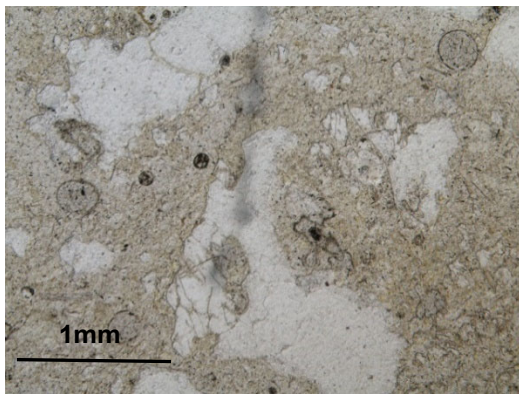


a: nicóis abertos

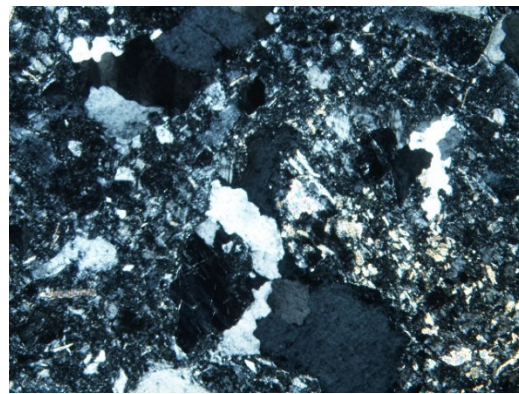
b: nicóis cruzados

Figura 49. Muscovita alterada em meio a matriz quartzosa, com feições de oxidação (profundidade de 3,5m)

Nas porções mais ricas em biotita, nota-se em amostras de mão e microscopicamente, a presença de feições reliquiares mais preservadas, tais como bandamento, xistosidade e fraturas, além de aspectos de oxidação, normalmente em planos paralelos à foliação.



a: nicóis abertos



b: nicóis cruzados.

Figura 50. Grãos angulosos de quartzo em matriz quartzosa fina (profundidade de 6,5m)

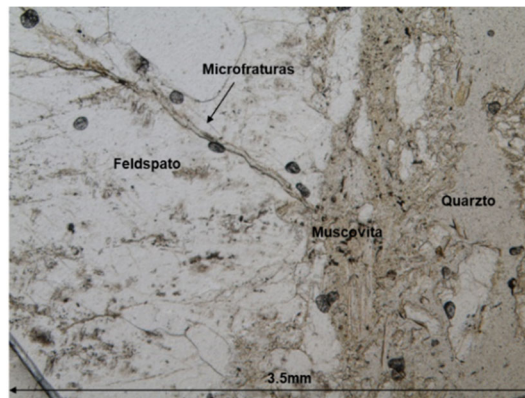


Figura 51. Detalhamento do contato entre grãos de feldspato, muscovita e quartzo. Notar a presença de óxidos junto as zonas mais micáceas e a presença de microfraturas nos pórfiros de feldspato.

A Figura 52 apresenta um detalhamento da presença das intercalações centimétricas de camadas mais ricas em biotita e zonas mais leucocráticas, composta por quartzo e feldspato.

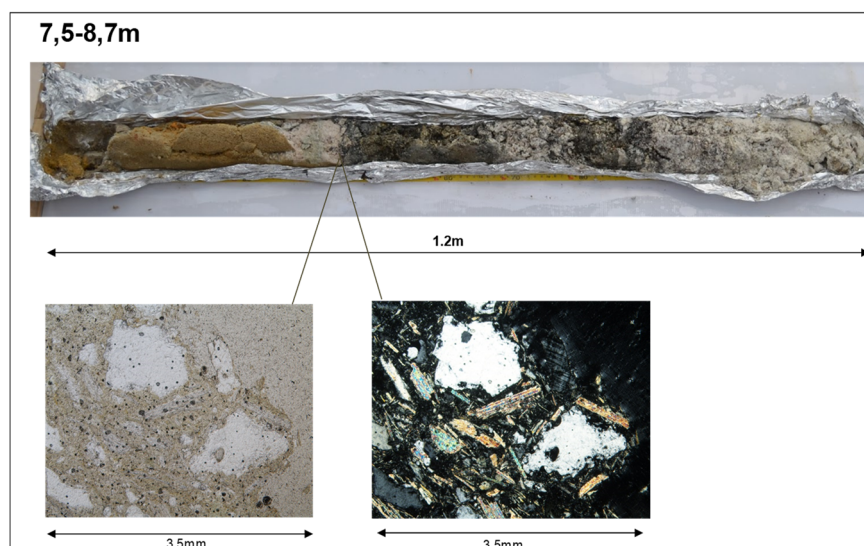


Figura 52. Detalhamento da camada encontrada entre 7,5-8,7 m de profundidade. Petrograficamente se observa em 7,95 m, a presença de sericitização da matriz composta por muscovita. Nota-se a elevada presença de óxidos.

Trata-se de um material friável, desagregável à mão, com leve grau de compactação. Para recuperação de toda a seção vertical do solo de alteração foi utilizado o amostrador contínuo, conjugado ao avanço dos trados ocós helicoidais.

Em 9,70 m, principalmente no ponto MP-01, foi observada uma grande dificuldade no avanço da perfuração mecanizada via trados helicoidais devido à presença de um veio de quartzo com turmalina (Figura 53), bem preservado, com espessura de 0,30 m. Para avanço da perfuração através do veio de quartzo, a sondagem rotativa com coroa diamantada foi utilizada em uma manobra de 1 m. No ponto MP-01A, a presença de fragmentos mais grossos de quartzo é reportada na profundidade de 9,30 m.

No furo adjacente, realizado para a perfilagem com o DPIL, houve a interrupção do avanço contínuo com o sistema hidráulico do Geoprobe na profundidade de 9,0 m. A partir de então, o trabalho foi executado alternando-se o avanço do trado sólido (solid auger) e a cravação da ponteira. Portanto, com base nessas informações, infere-se que a transição entre o solo de alteração e a rocha alterada ocorra em aproximadamente 9,50 m.

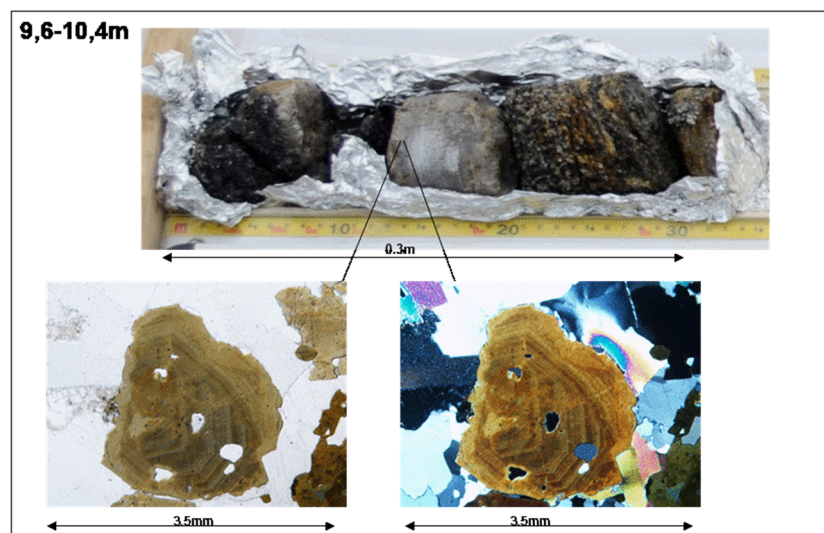


Figura 53. Detalhamento da camada encontrada entre 9,6-10,4m de profundidade. Recuperação de 0,30 em 1,20 metros perfurados

iv) Rocha Alterada Mole

Abaixo da profundidade onde ocorre o veio de quartzo, nota-se a presença da rocha alterada mole (RAM), sendo que a perfuração e a recuperação de testemunhos nesse trecho foram realizadas através do uso do amostrador contínuo associado ao sistema de trados ocós helicoidais. O limite basal deste horizonte varia entre 14,40 e 14,60 m, definido com base na impenetrabilidade ao método de perfuração com o sistema de trados ocós helicoidais.

Em ambos pontos de sondagem MP-01 e MP-01A, há a predominância de um biotita gnaise, com estrutura bandada, por vezes xistosa, textura lepidó-granoblástica, com feições migmatíticas preservadas, tais como a presença de estruturas tipo *augen*, associadas aos grãos de quartzo.

Nota-se a presença de bandas centimétricas, com espessuras variáveis, ora ricas em quartzo, feldspato e muscovita, ora ricas em biotita (Figura 54 e Figura 55). É muito frequente a presença de granadas, por vezes, corroídas e com inclusões de outros minerais como quartzo e muscovita, além de turmalinas.

Além do aspecto reliquiar preservado, nota-se uma textura areno-siltosa no material, de forma similar à textura encontrada em aquíferos sedimentares com porosidade intergranular. Trata-se de um material ainda friável à mão, com um aumento da compactação, principalmente de forma perpendicular aos planos de bandamento ou xistosidade, normalmente sub-horizontais a médio ângulo.

Fraturas fechadas, por vezes com feições de preenchimento argiloso e fraturas abertas, com sinais de oxidação, são encontradas de forma regular ao longo do perfil, com geometrias normalmente paralelas aos bandamento ou planos de foliação.

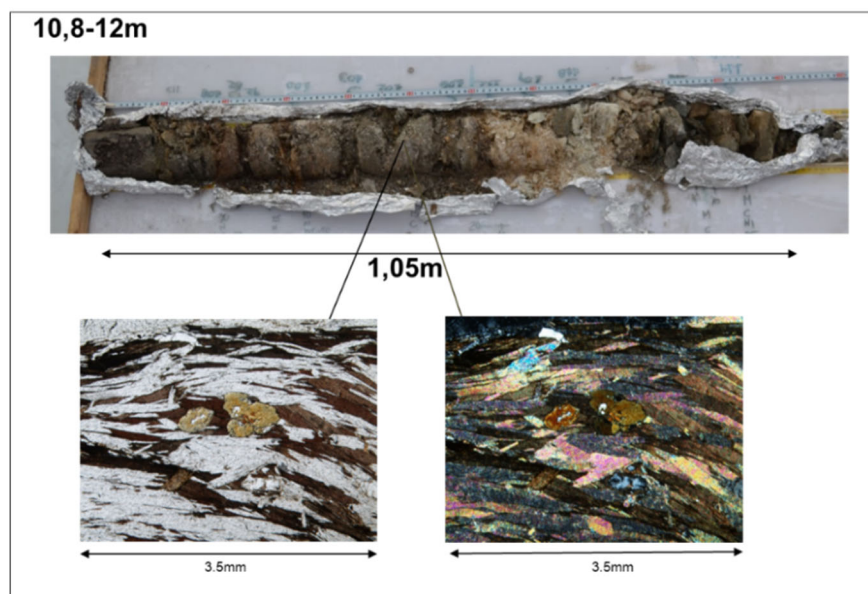


Figura 54. Detalhamento da camada encontrada entre 10,8-12 m de profundidade Recuperação de 1,05 em 1,20 metros perfurados. Seção petrográfica corresponde a profundidade de 11,2 m. Notar a orientação dos grãos de biotita, por vezes alterados (sericitizados) caracterizando o bandamento máfico.

O limite basal do horizonte da RAM foi definido com base na impenetrabilidade ao método de perfuração com o sistema de trados ocios helicoidais (14,6 m). Foi assumido como premissa que o critério introduzido por Vaz (1996), que originalmente classifica a interface da RAM e da rocha alterada dura (RAD) como sendo o trecho associado ao impenetrável com o trépano em lavagem, seria análogo ao impenetrável com o sistema de trados ocios helicoidais.

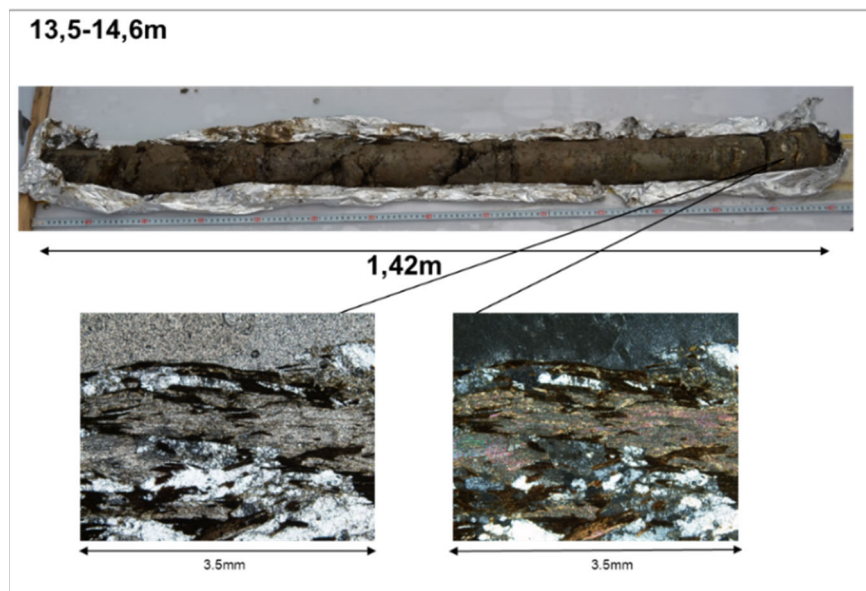


Figura 55. Detalhamento da camada encontrada entre 13,5-14,6 m de profundidade. Recuperação de 1,42 m em 1,10 metros perfurados. Recuperação de parte do trecho anteriormente perfurado. Seção petrográfica corresponde à profundidade de 14,5 m. Notar o grau de alteração dos minerais de biotita.

v) Rocha alterada dura e rocha sã

Os aspectos de oxidação da matriz da rocha e o grau de coesão da rocha somados aos aspectos de baixa recuperação dos testemunhos obtidos junto ao ponto MP-01, permitiram separar os primeiros 10,5 m de espessura do material como correspondendo ao perfil de rocha alterada dura (RAD) (entre 14,5 a 25 m). Litologicamente, a RAD e a rocha sã são caracterizadas pela presença de três litotipos principais, definidos a partir das descrições de campo e análises petrográficas.

- **Granada-biotita-feldspato-quartzo gnaiss:** Esta rocha apresenta uma estrutura levemente foliada, predominantemente leucocrática, com textura fina lépidogranoblástica, composta com quartzo (na ocorrência de cristais grossos, recristalizados e em cristais mais finos), feldspato (com predominância de feldspato alcalino e subordinadamente plagioclásio), granada (por vezes corroídas e preenchidas por minerais secundários) e biotita (Figura 56). Este litotipo ocorre predominantemente entre as profundidades de 19,3 - 24,0 m e 35,0 - 55,0 m.

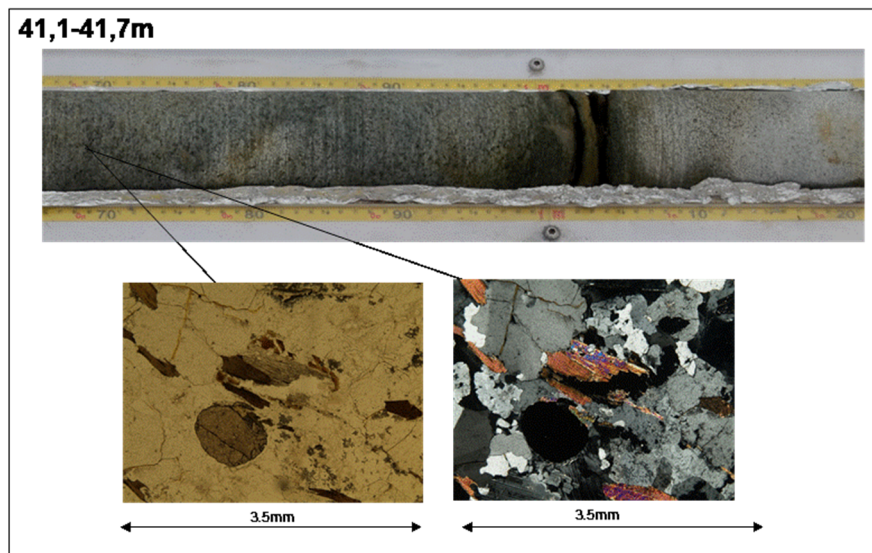


Figura 56. Detalhe da rocha granada-biotita-feldspato-quartzo gnaiss (MP-01 – 41,1-41,7 m) Seção petrográfica corresponde à profundidade de 41,6m. Nota-se a presença de cristais de granada em meio a matriz rica em quartzo, com muscovita.

- Granada-feldspato-quartzo-biotita gnaiss bandado:** Essa rocha possui estrutura bandada, com textura lepido-granoblástica, de granulação média-grossa a grossa, com quartzo, feldspato, muscovita, biotita e granada. Se observam bandas centimétricas ricas em quartzo e biotita. São muito frequentes cristais muscovitas cortando a foliação determinada pelas biotitas na porção xistosa e a presença de granadas corroídas e com inclusões de outros minerais como quartzo e muscovita, além de turmalinas. Feições texturais características de migmatito, tais como quartzo estirados tipo “augen” são também observadas (Figura 57). Este litotipo é encontrado entre as profundidades de 17,7 -19,3 m, 24,0 - 28,6 m, 29,0 - 35 m e 55,0 - 56,2 m.

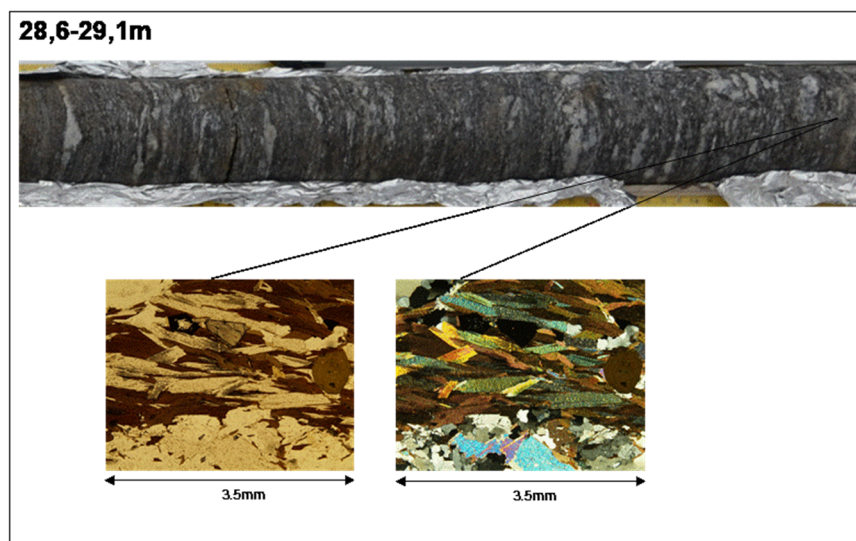


Figura 57. Detalhamento da rocha granada-biotita-feldspato-quartzo gnaiss (MP-01A – 28,6-29,1 m) Seção petrográfica corresponde a profundidade de 28,6 m. Nota-se a presença de bandas de minerais de biotita orientados e minerais de quartzo.

- **Pegmatito:** Esta rocha possui uma estrutura maciça, com textura fanerítica grossa, leucocrática, com quartzo, plagioclásio, feldspato alcalino (em menor proporção) granada, muscovita e turmalina, de cor branca a verde clara. Esta rocha mostra relações intrusivas de contato no gnaiss e no gnaiss bandado, não apresenta foliação e ocorre formando geralmente bolsões métricos, ou pequenas bandas centimétricas. Por vezes observam-se cristais bem grossos de muscovita e feldspato (Figura 58), onde são observadas microfraturas e feições de oxidação. Esta rocha foi encontrada no topo do perfil (14,5 – 17,7 m). Porções predominantemente centimétricas, intercaladas ao gnaiss são observadas ao longo do perfil.

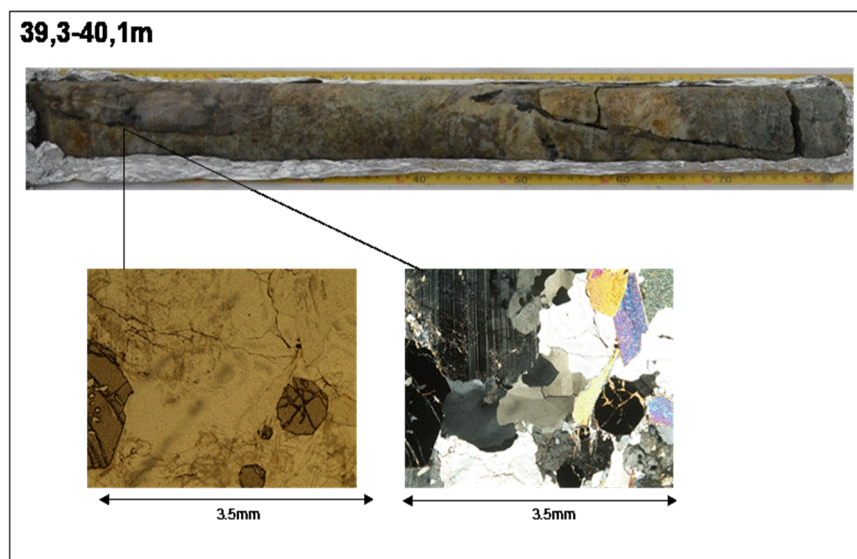


Figura 58. Detalhamento da rocha pegmatito (MP-01 – 39,3-40,1m)

Seção petrográfica corresponde a profundidade de 39,9 m. Se observa a presença de pórfiros de feldspato e a presença de granada e muscovita.

Não se nota distinções em relação à composição mineralógica, estrutural ou textural entre os horizontes de RAD e a rocha sã. A transição entre estes horizontes foi definida como sendo em 25 m de profundidade, onde se observa uma redução das feições de oxidação da matriz da rocha. A Figura 59 apresenta a característica macroscópica das feições de alteração da RAD, ao longo de aproximadamente 4,5 m de profundidade em relação à cota do impenetrável à perfuração junto ao ponto MP-01A.



Figura 59. Detalhamento da sequência superior do horizonte de RAD
 Notar o alto grau de oxidação da matriz da rocha.

Conforme a Figura 59, observou-se uma rocha ainda branda na porção mais superficial da RAD, principalmente nos níveis mais ricos em biotita, que apresenta um baixo grau de coesão ao longo dos planos paralelos à orientação dos minerais micáceos. Nas porções mais ricas em quartzo e feldspato, nota-se um grau de coesão mais elevado em relação às porções mais ricas em biotita, porém ainda com feições de oxidação.

Adicionalmente, nota-se a presença de fraturas de baixo-médio ângulo (predominantes), normalmente paralelas aos planos de foliação e fraturas inclinadas e subverticalizadas, com menor densidade. São observadas feições de oxidação em algumas fraturas e feições de preenchimento por argila e óxidos.

Devido a esta característica de rocha branda, a porção superficial da RAD representa um intervalo de difícil recuperação de amostras de rocha, quando coroas diamantadas e métodos de injeção de água tradicionais são usados. Na sondagem MP-01, por exemplo, conforme apresentado na Figura 60, não foram atingidos níveis de recuperação superiores a 50% nos primeiros 5 metros da RAD. Por vezes, não houve recuperação alguma do testemunho. Adicionalmente, se nota que quando recuperados, os testemunhos apresentam um índice de RQD baixo ou nulo. Nestes casos, o material perfurado ocorre de maneira fragmentada, em seções inferiores a 10 cm.

Conforme a Figura 60, por sua vez, observa-se um aumento da porcentagem de recuperação do trecho perfurado, assim como dos valores RQD junto ao ponto de sondagem. Esta melhora é

atribuída à modificação da coroa de perfuração usada entre um furo e outro, assim como na diminuição da pressão e da vazão de injeção de água para resfriamento da coroa. Adicionalmente, se observa que manobras curtas e lentas, de até 0,5m foram favoráveis para recuperação do material.

Por fim, os resultados comparativos entre os índices RQD obtidos junto ao ponto MP-01 e MP-01A entre as profundidades de 10,5 e 20 m indicam que tais índices são diretamente afetados pelos métodos de perfuração e não necessariamente refletem unicamente o grau de alteração do maciço, já que índices distintos são observados num mesmo trecho perfurado.

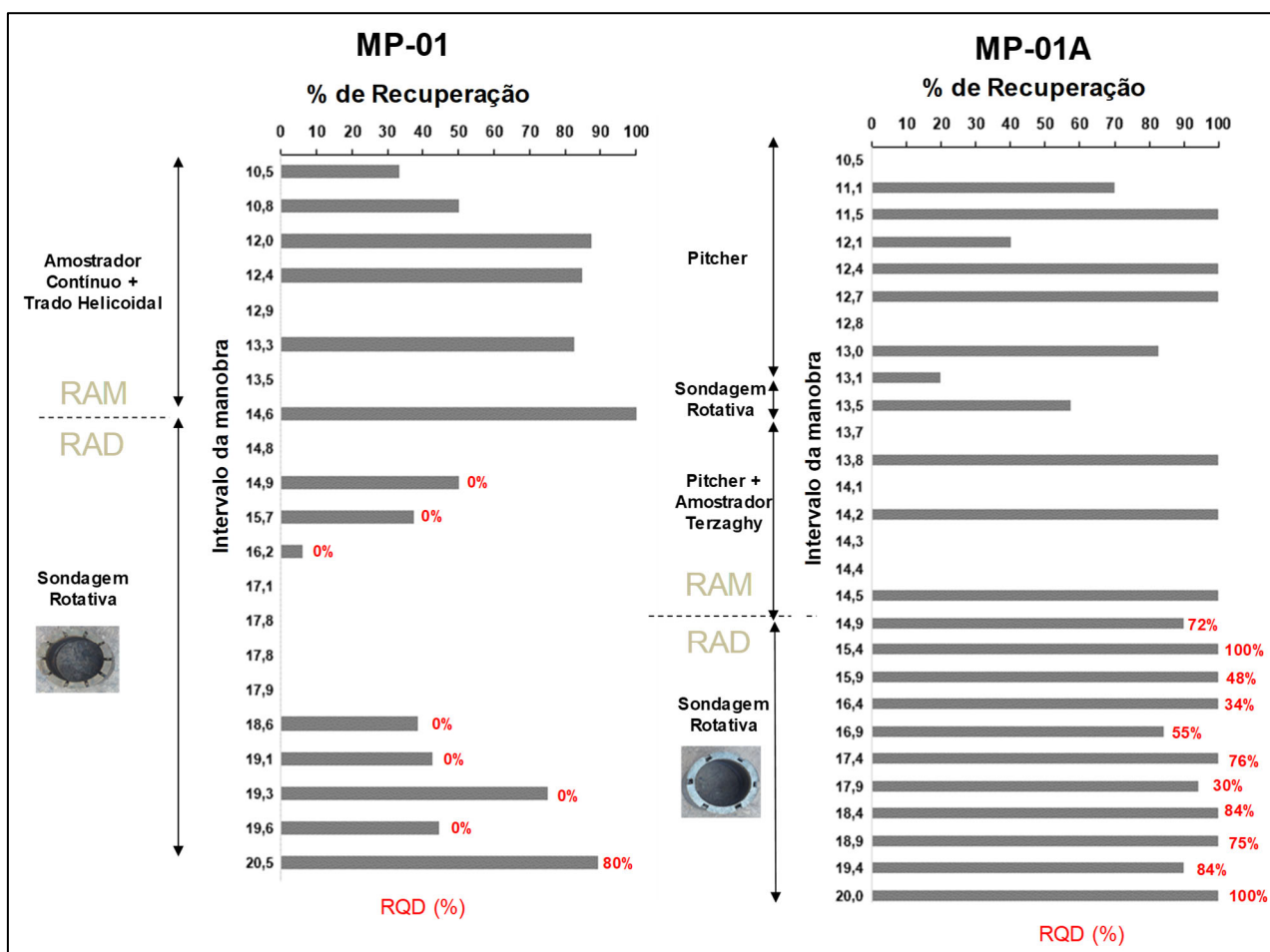


Figura 60. Comparação da Porcentagem de recuperação e RQD ao longo da seção vertical correspondente a zona de transição RAM e RAD

Os valores representados na ordenada correspondem a profundidade de término da manobra anterior. O trecho perfurado, corresponde a subtração de uma profundidade em relação à de cima.

5.2. Ensaios Granulométricos e Análises Físicas de rocha

Os ensaios de curva granulométrica corroboram as características macroscópicas das amostras e indicam que tanto os horizontes de Solo de Alteração, RAM e RAD possuem, além da mineralogia e texturas metamórficas, texturas de material inconsolidado, variando entre as frações argila e pedregulho (9,5 mm), conferindo, portanto, uma forte heterogeneidade em microescala. A Figura 61 apresenta os resultados dos ensaios granulométricos em profundidade.

Conforme os resultados, os trechos com proporções de areia fina-média e silte correspondem às alterações dos minerais de quartzo e biotita, associados ao Biotita Quartzo- Gnaiss. As porções mais arenosas, com porções de pedregulhos correspondem às alterações dos níveis mais pegmatíticos, onde minerais de quartzo encontram-se ainda preservados. Nestes horizontes também se nota a existência das frações silte e argila, possivelmente associadas às muscovitas e sericitas presentes em diferentes níveis de alteração, assim como a presença de caulim na matriz.

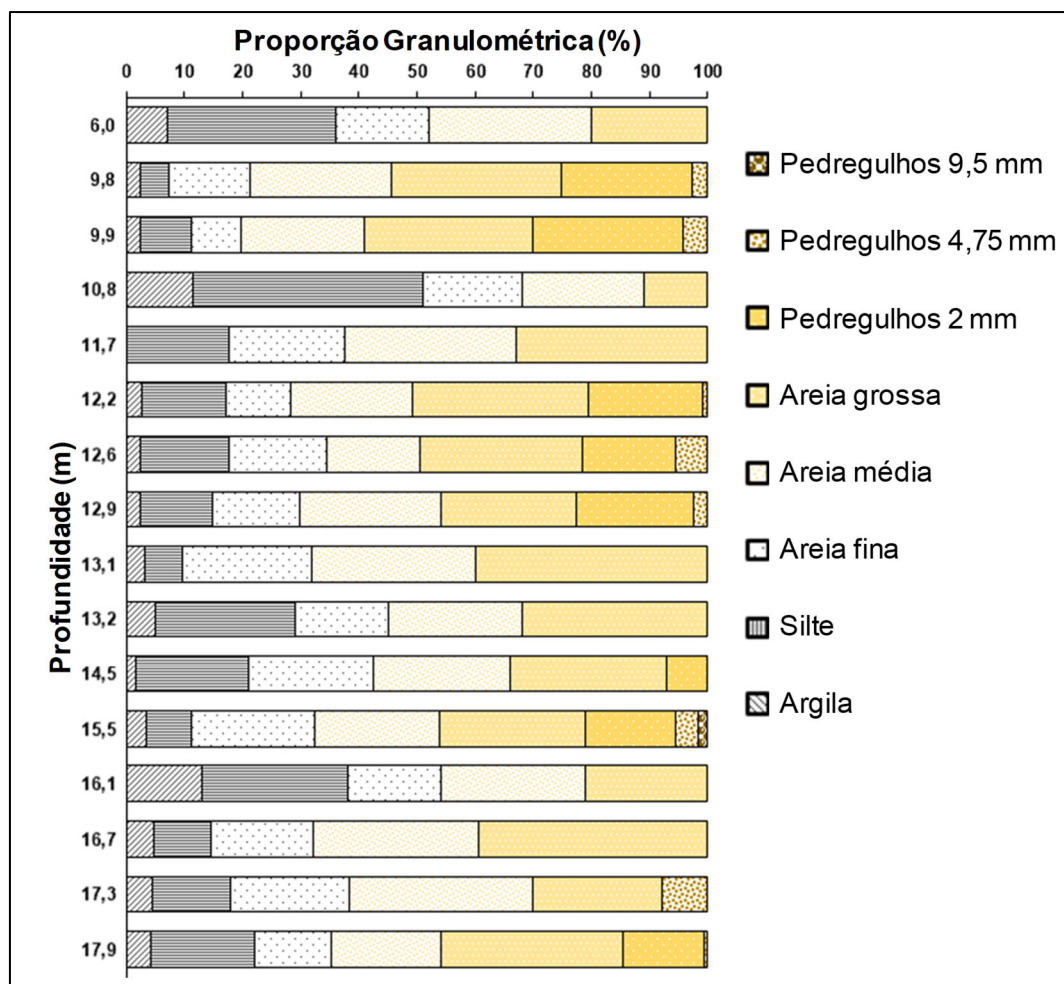


Figura 61. Variação granulométrica das amostras de Solo de Alteração, RAM e RAD ao longo do perfil vertical - MP-01A

Os ensaios físicos realizados (Figura 62 e 63) indicam a presença de valores de porosidade total da matriz, variando de 0,3 a 19,3%. De forma geral, observam-se valores mais elevados junto às porções mais ricas em argilominerais, tais como biotita. Nas porções mais quartzo-feldspáticas e pegmatíticas, sugere-se os efeitos de microfraturas amplamente observadas em campo, no incremento dos valores de porosidade. Vale ressaltar que valores acima de 10% são observados no horizonte de até 4 m em relação ao limite do impenetrável ao trado helicoidal. Sugere-se, portanto, a presença de uma porosidade intergranular ainda remanescente no trecho reconhecidamente designado como rocha alterada dura. Essa porosidade intersticial coexiste com a porosidade secundária, associada às fraturas, conferindo um caráter de dupla porosidade para estas rochas.

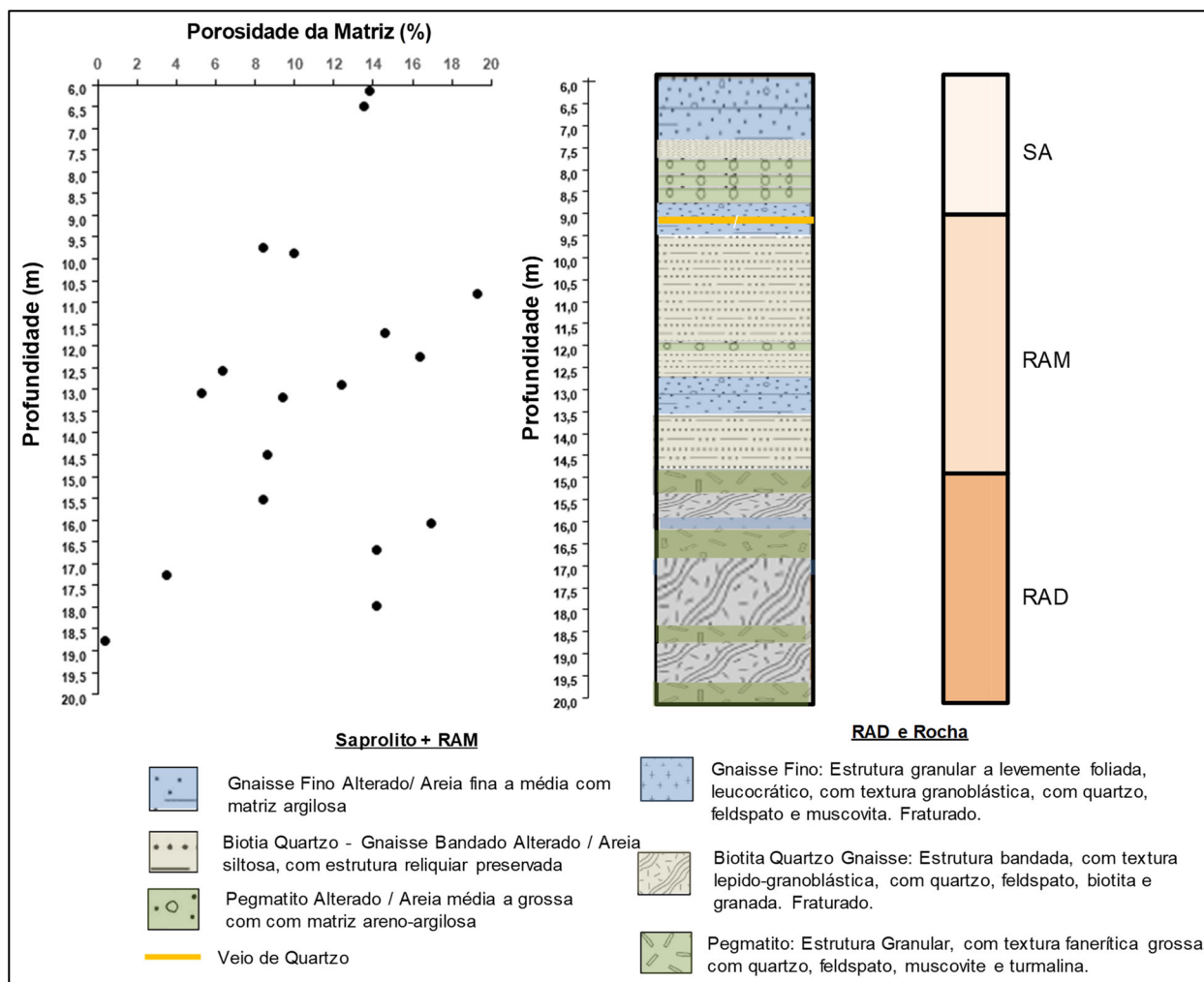


Figura 62. Variação da Porosidade Total da Matriz em função da Profundidade.

Não foram coletadas amostras nas profundidades mais rasas que 6 m, já que o objetivo principal do furo MP-01A foi de caracterizar a zona de transição entre a Rocha Alterada Mole e Dura.

Em relação à distribuição da fração de carbono orgânico (Figura 63) presente na matriz da rocha, valores variando de 0,012% a 0,4% foram detectados ao longo da seção vertical do perfil.

Tendo como premissa que esta fração de matéria orgânica reflete os sítios de adsorção que constitui parte da porosidade intergranular ainda remanescente, os efeitos da adsorção vinculados à massa móvel existente na porosidade intergranular é considerado como moderado a baixo. Vale ressaltar, porém, que outros sítios de adsorção podem ocorrer na matriz intergranular, tais como a presença de óxidos ou hidróxidos de ferro ou argilominerais, potencialmente contribuindo para a adsorção de compostos orgânicos (ITRC, 2017). Neste trabalho, não foram obtidas amostras do material de preenchimento das superfícies das fraturas que interceptaram os testemunhos de sondagem. Nestes casos, tais feições de preenchimento conceitualmente representam os sítios disponíveis para adsorção de compostos em solução ao longo da porosidade secundária. A avaliação da capacidade de adsorção em minerais ou nas feições de preenchimento não foram estudados nesse trabalho e poderão ser alvos de pesquisas futuras.

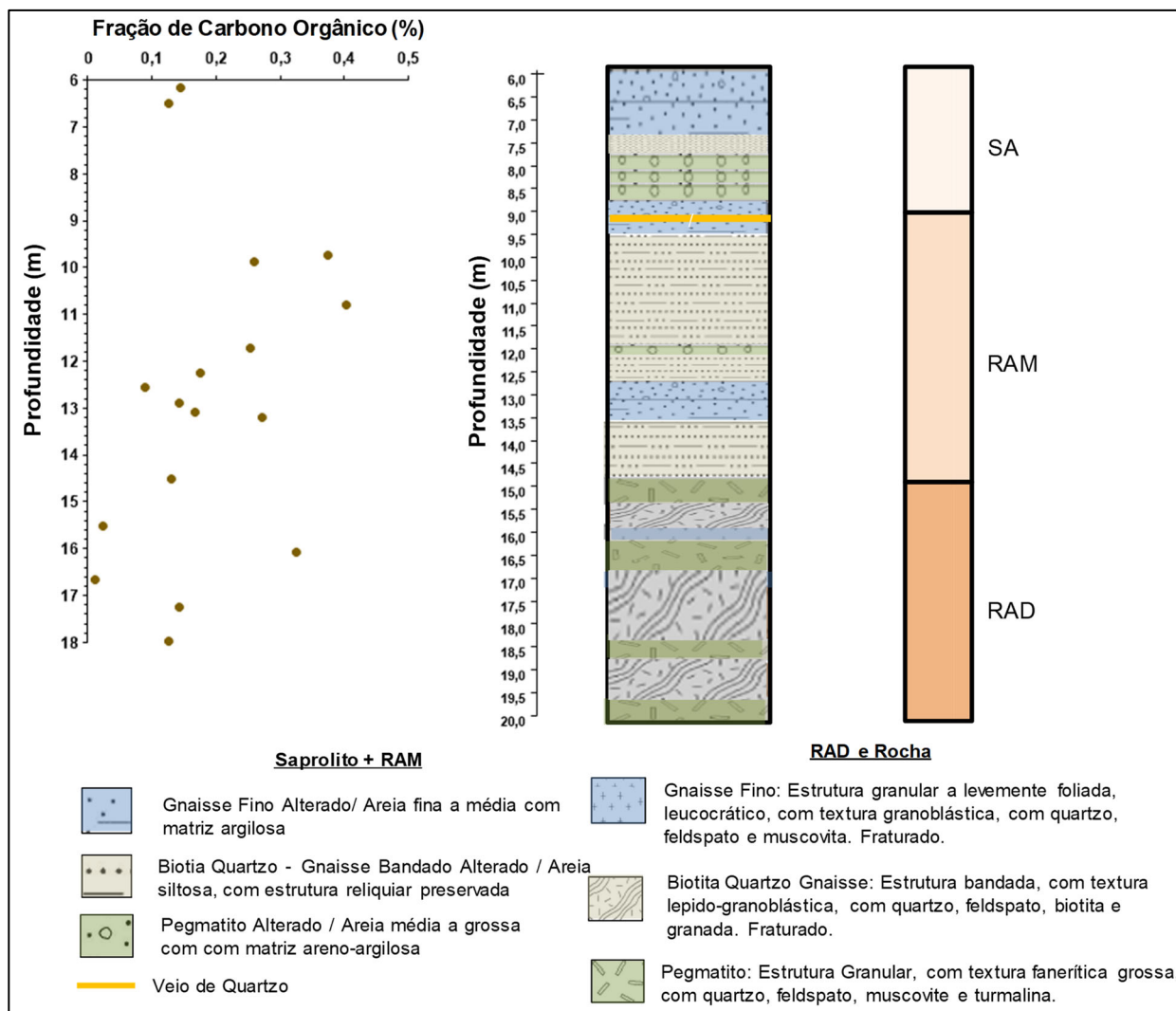


Figura 63. Variação da fração de carbono orgânico do solo em função da profundidade

5.3. Análise da Condutividade Hidráulica Horizontal

Os resultados do ensaio DPIL (Figura 64) indicam uma elevada variação da condutividade hidráulica horizontal, refletindo a heterogeneidade do perfil vertical. Notam-se valores mais elevados na porção superficial (1,5 m), relacionada à porção sedimentar (areia média) e ao contato erosivo com o horizonte de solo de alteração. Ao longo da seção vertical do solo de alteração, se observam até 7 zonas de contrastes, indicando uma estratificação da condutividade hidráulica.

Nas profundidades entre 2,8 e 4,5 m, os valores mais elevados ao longo do perfil são detectados, havendo uma queda dos valores entre as cotas de 4,5 e 6,8 m. Entre 6,8 e 8,2 m há um pequeno aumento da condutividade hidráulica, havendo algumas variações. Entre as profundidades de 8,2 e 8,7 m uma queda da condutividade hidráulica é observada, seguido de um aumento brusco até a profundidade de 9,0 m. Nesta cota, um poço de monitoramento convencional (PM-11A- seção filtrante de 8,4-9,4 m), distante em aproximadamente 2,0 m em relação ao DPIL,

indica uma condutividade hidráulica de 1.1×10^{-4} cm/s, obtida a partir da execução de testes de slug (Servmar, 2013).

Abaixo desta profundidade, a dificuldade de avanço hidráulico da perfuração foi muito elevada indicando o impenetrável ao método hidráulico de cravação de amostras. Abaixo desta profundidade foram avançadas ainda duas manobras intercaladas com o avanço do trado oco helicoidal, sendo o resultado não considerado nessa interpretação devido às incertezas quanto a real cravação da ponteira DPIL no intervalo alvo.

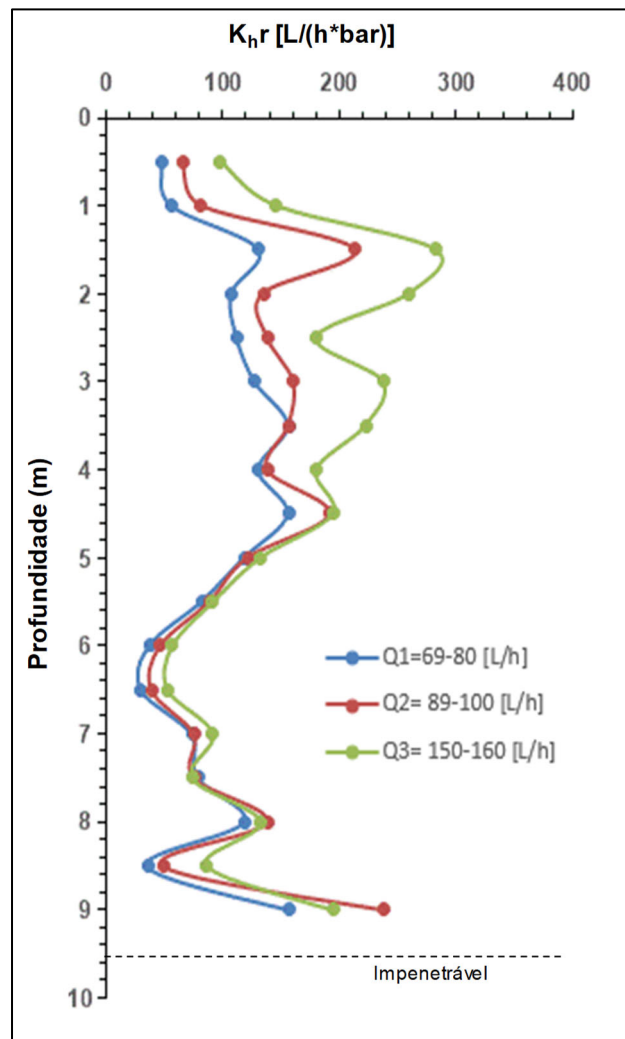


Figura 64. Perfil vertical da variação da condutividade hidráulica horizontal relativa obtido no teste DPIL, usando-se três intervalos de vazão de injeção

5.4. Resultados Analíticos das Amostras de Rocha

O ANEXO 1 contém os resultados analíticos das amostras de solo coletadas junto aos pontos MP-01 e MP-01A.

Com base nos resultados, não há a detecção significativa de compostos etano ou metano clorados nas amostras de rocha, sendo as interpretações deste trabalho focadas unicamente na presença de compostos eteno-clorados, tais como PCE, TCE e os isômeros de DCE.

Para o furo de sondagem MP-01, há a detecção de PCE (Figura 65) a partir de aproximadamente 5 m, sendo observados picos de concentrações intercalados centimetricamente com baixas concentrações (variando de 0,0 a 3,50 $\mu\text{g/g}$) até aproximadamente 15 m. O horizonte geológico entre 5 e 15 m de profundidade é bastante heterogêneo, apresentando variações centimétricas entre bandas arenosas, devido às porções quartzosas, e frações areno-siltosas, devido às porções máficas, ricas em biotita.

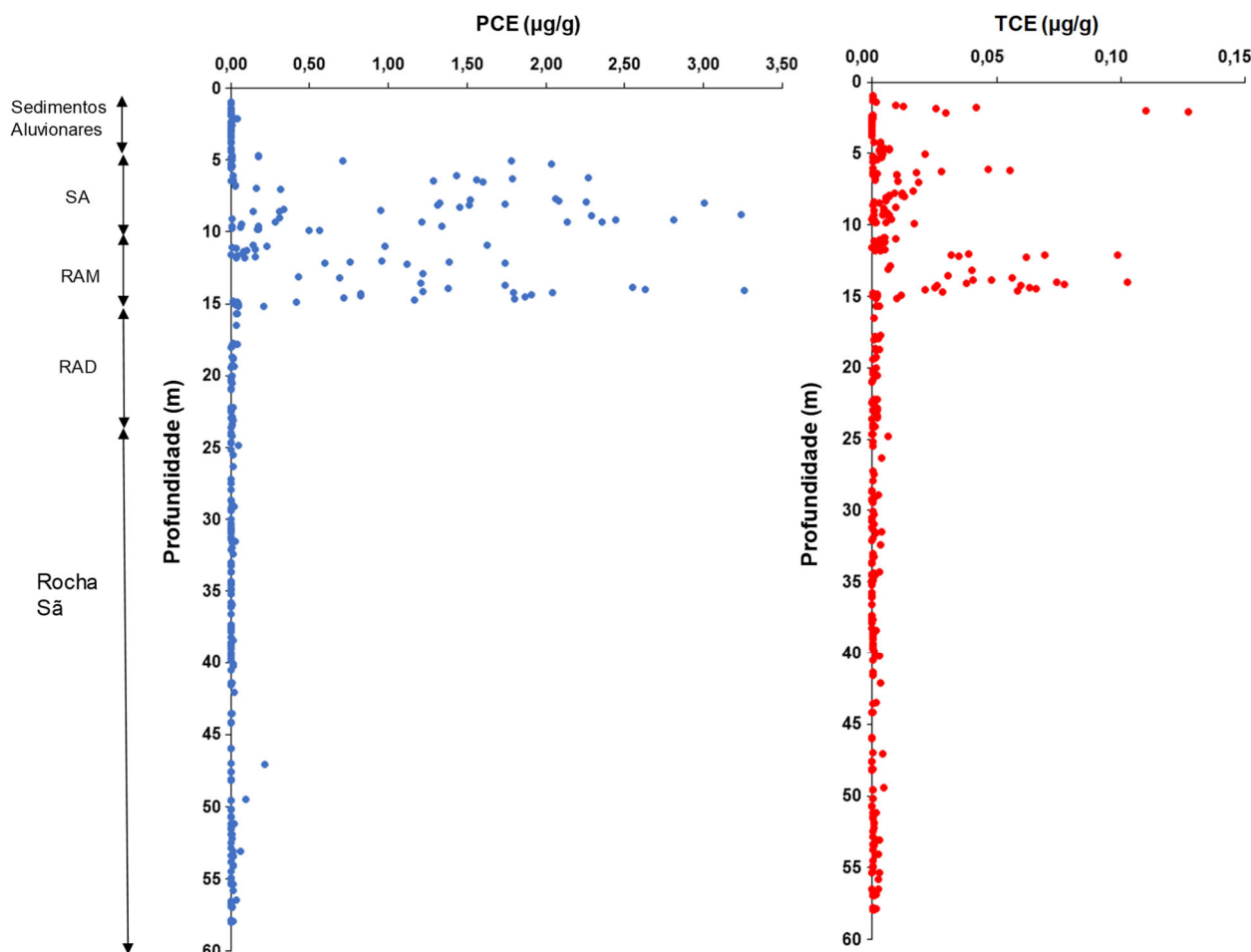


Figura 65. Perfil vertical da concentração de PCE e TCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) – MP-01 em função dos horizontes de intemperismo.

Os maiores picos de concentração de PCE são observados nas cotas entre 8,00-9,27 m, próxima à zona de contato entre gnaiss fino/pegmatito alterado (solo de alteração) e gnaiss bandado alterado e de 13,83-14,04 m, próxima à zona de transição entre o RAM e RAD. Logo abaixo desta transição, um forte declínio da concentração de PCE é observado (em aproximadamente 15 m de profundidade), não sendo identificadas concentrações expressivas ao longo do perfil vertical até a base do furo (60,03m).

Em relação ao TCE (Figura 65), há a detecção de concentrações em uma ordem de grandeza menor em relação ao PCE, com ocorrências de concentrações mais rasas, vinculadas à transição entre o sedimento aluvionar e o solo de alteração. Em profundidade, o padrão das

concentrações do TCE é relativamente similar ao do PCE, com declínio abrupto da concentração na zona e transição entre a RAM e RAD.

Em relação ao cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE e 1,1-DCE (Figura 66) há a presença de concentrações destes compostos em profundidades mais rasas, vinculadas à transição entre o sedimento aluvionar e o solo de alteração, sugerindo a ocorrência da degradação natural de PCE e TCE de forma mais acentuada nesses horizontes. Dentre os isômeros de DCE, há concentrações mais elevadas de trans-1,2-DCE em relação ao cis-1,2-DCE e 1,1-DCE na porção sedimentar e na zona de transição com o solo de alteração. Em profundidade, a presença de cis-1,2-DCE é predominante em

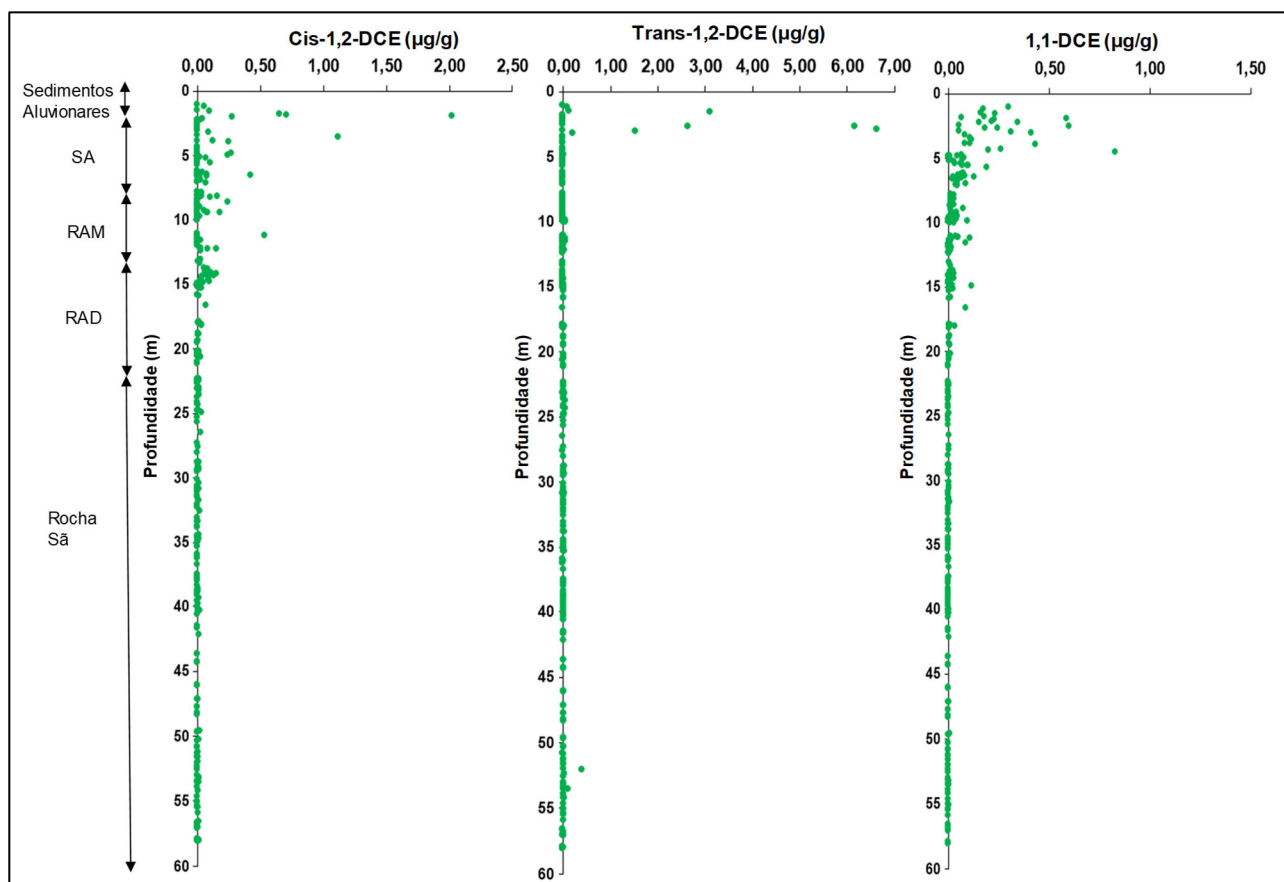


Figura 66. Perfil vertical da concentração de cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE e 1,1-DCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) – MP-01 em função dos horizontes de intemperismo.

relação ao trans-1,2-DCE e o 1,1-DCE. Assim como o observado para os compostos primários, o padrão de distribuição das concentrações de cis-1,2-DCE também varia de forma centimétrica ao longo do perfil, havendo um declínio da concentração na zona de transição de RAM e RAD.

A Figura 67 apresenta o padrão de distribuição vertical de VOCs Totais (Etenos Totais) detectados na rocha em função da condutividade hidráulica horizontal relativa. De forma geral, os dados indicam, principalmente nas profundidades mais rasas (até 4,5 m), uma concordância do aumento da condutividade hidráulica e dos picos de concentrações de VOCs Totais. Entre as profundidades de 5,0 a 9,0 m, este padrão de concordância não fica claro, sendo observadas concentrações nas zonas de contraste de condutividade hidráulica relativa.

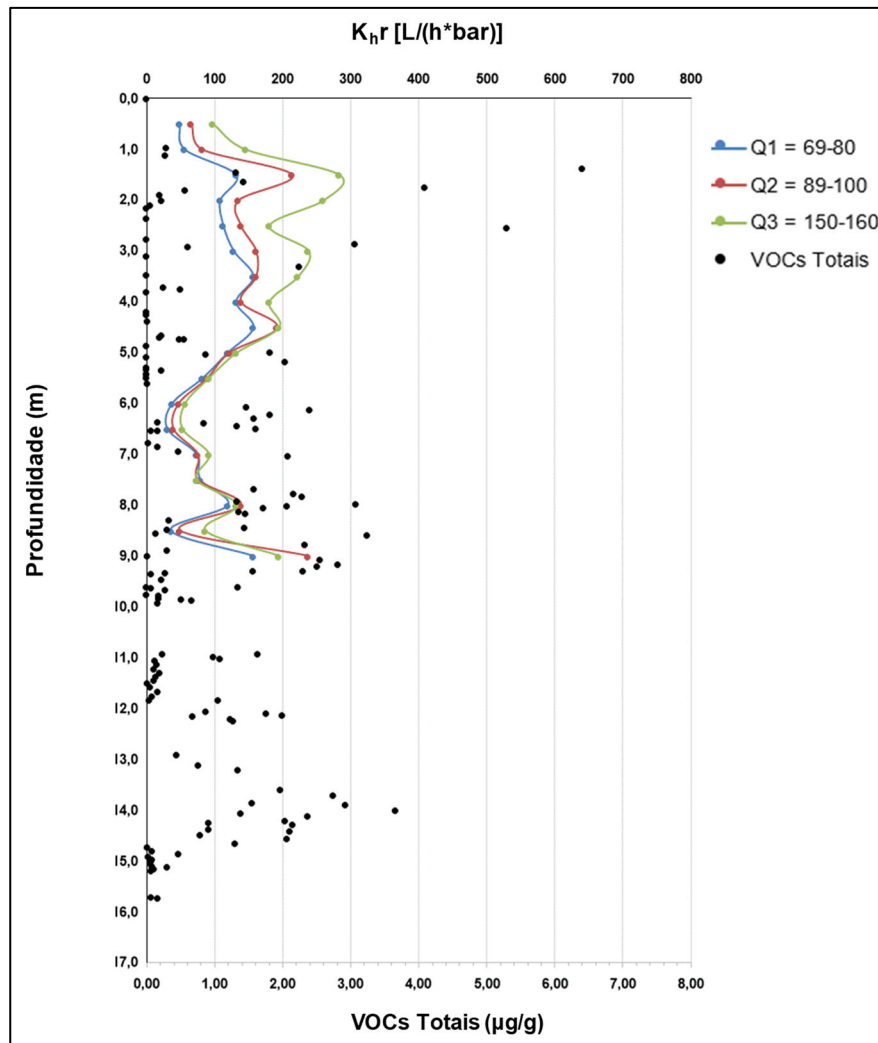


Figura 67. Perfil vertical da concentração de VOCs Totais (μg VOC/g de rocha – base úmida – MP-01) e os resultados de condutividade hidráulica horizontal relativa para diferentes vazões de injeção (L/h).

O modelo conceitual proposto anteriormente à execução deste trabalho previa que a geometria de queda das concentrações na zona de transição RAM e RAD fosse realmente abrupta. Apesar desta hipótese ser considerada plausível e os dados do ponto MP-01 indicarem este padrão (Figura 67), destaca-se que este trecho de transição RAM e RAD apresentou uma baixa recuperação de testemunhos (Figura 60), levando a um baixo campo amostral de dados neste intervalo. Desta forma, as incertezas quanto ao modelo conceitual real não foram devidamente respondidas. Como hipótese alternativa, foi sugerido que este padrão de queda das concentrações na matriz da rocha tenha um padrão mais gradacional de redução e não de forma abrupta, podendo verticalmente abranger alguns m do horizonte de RAD. A validação dessa hipótese justificou a perfuração do furo MP-01A.

A Figura 68 apresenta o perfil vertical de PCE obtido junto ao ponto MP-01A. Neste furo, uma ênfase foi dada no incremento da amostragem na zona de transição entre RAM e RAD, portanto, as amostras de solo começaram a ser descritas e coletadas em campo a partir de 6 m de profundidade, não sendo obtidas amostras do horizonte sedimentar e do perfil superior do SA.

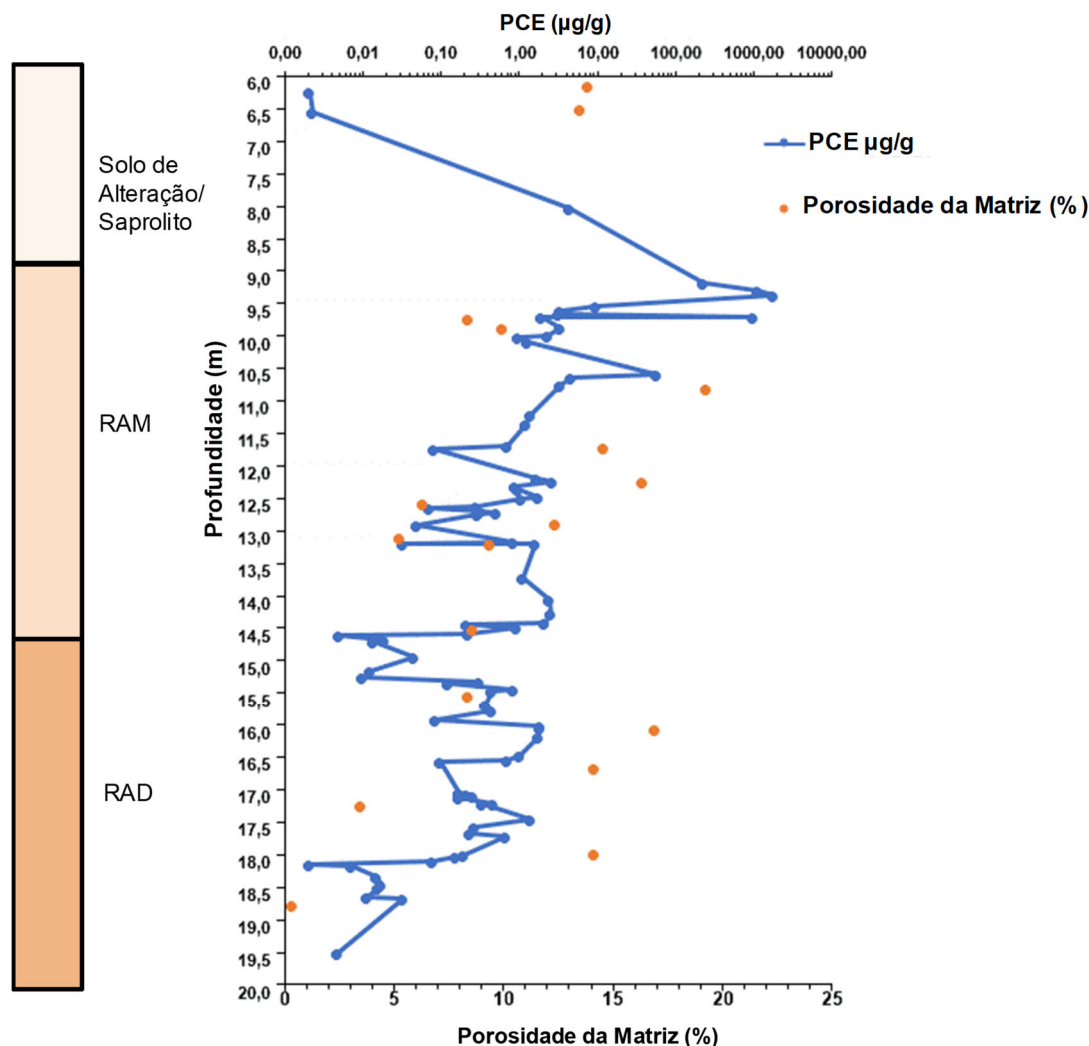


Figura 68. Perfil vertical da concentração de PCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida - MP-01A) em função da porosidade da matriz e dos horizontes de intemperismo

Nota-se, em comparação ao ponto MP-01, um aumento de até três ordens de grandeza nas concentrações de PCE detectadas até a profundidade de 9,70m. Um aumento gradual das concentrações é observado ao longo da profundidade, sendo observado um pico de concentração em 9,29 m (1.140 $\mu\text{g/g}$) e 9,31 m (1.818 $\mu\text{g/g}$). Neste horizonte se observa a presença de fragmentos de um veio de quartzo em meio à alteração de gnaiss fino. Este pico é seguido de um declínio abrupto da concentração em caráter centimétrico, havendo novamente um pico acentuado de concentração na profundidade de 9,70 m (1.140 $\mu\text{g/g}$), correspondente à zona de contato entre a alteração de gnaiss fino, com porções pegmatíticas associadas com fragmentos de um veio de quartzo (em 9,30 m) e ao biotita-quartzo gnaiss bandado alterado.

Este contato litológico existente entre o gnaiss fino/ pegmatito alterado e o biotita-quartzo-gnaiss alterado, que também delimita as interfaces entre os horizontes de SA e RAM, conceitualmente representam uma zona de variação abrupta na condutividade hidráulica horizontal e vertical. Segundo Servmar (2013), há uma variabilidade dos valores de condutividade hidráulica horizontal em função da característica litológica da rocha, sendo reportado um valor médio de 1,1 x

10^{-6} m/s para a porção de gnaiss fino/ pegmatito e de $1,4 \times 10^{-7}$ m/s para o biotita-quartzo gnaiss bandado.

Do ponto de vista granulométrico (Figura 61), esse contato indica a transição entre uma areia grossa com pedregulho (alteração de gnaiss fino/pegmatito) e uma areia siltosa (alteração de biotita gnaiss bandado), corroborando os dados existentes. Portanto, a heterogeneidade do perfil de contaminação em escala centimétrica é controlada pela variação da condutividade hidráulica em microescala.

A presença de veios de quartzo bem preservados e pouco fraturados em meio ao material mais alterado (com porosidade intergranular) pode também indicar uma variação abrupta, em escala centimétrica, das características intergranulares do meio decorrente o aumento da cristalização dos minerais de quartzo. Essa variação abrupta da porosidade intergranular da rocha decorrente as variações do grau de intemperismo das rochas que suportam a matriz aquífera, também representar uma descontinuidade na condutividade hidráulica horizontal e vertical.

Além da variação centimétrica do perfil de contaminação, também é notado um padrão de declínio gradacional da concentração em profundidade, tanto em relação à concentração de PCE, como da porosidade ao longo da porção superior do horizonte de RAD.

Assim, para o contexto estratigráfico da área de estudo, é possível notar que o particionamento da contaminação é gradual ao longo da transição RAM e RAD, não sendo observada uma interrupção abrupta, conforme o Modelo Conceitual inicialmente proposto. Conforme os dados de porosidade, não se nota uma zona de descontinuidade ou da interrupção significativa da porosidade intergranular da matriz ao longo dos primeiros 4 ou 5 m da RAD, indicando uma alta capacidade de retenção de massa na matriz da rocha, mesmo na porção sotoposta à zona de transição. Portanto, a presença do impenetrável à perfuração com trados ocos helicoidais, neste caso, não indica a descontinuidade vertical da contaminação, nem tampouco a exclusão do efeito da porosidade da matriz no processo de interação com a massa móvel (preferencialmente ao longo do sistema de fraturas). Este modelo é similar ao encontrado em aquíferos suportados por rochas sedimentares onde a porosidade móvel é vinculada a porosidade secundária e a porosidade na matriz induz a retenção de massa via difusão molecular.

Adicionalmente, estes resultados dão luz a necessidade de se utilizar métodos de perfuração em campo que maximizem a recuperação do testemunho, principalmente ao longo da zona de transição entre os horizontes de RAD e RAM. Neste trabalho, a utilização do amostrador contínuo ou do amostrador Pitcher mostrou-se eficaz na recuperação de testemunhos de solo de alteração e rocha alterada mole. Em relação aos níveis de rocha alterada dura e rocha sã, a modificação do sistema de saída de água da coroa diamantada da sondagem rotativa e a diminuição da pressão de injeção de água mostraram-se mais eficientes em relação a utilização da coroa e método de circulação de água normalmente utilizado.

Além da presença de PCE, são também identificadas concentrações de TCE, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE e 1,1-DCE nas amostras de rocha. A Figura 69 e Figura 70 ilustram o padrão de distribuição destes compostos.

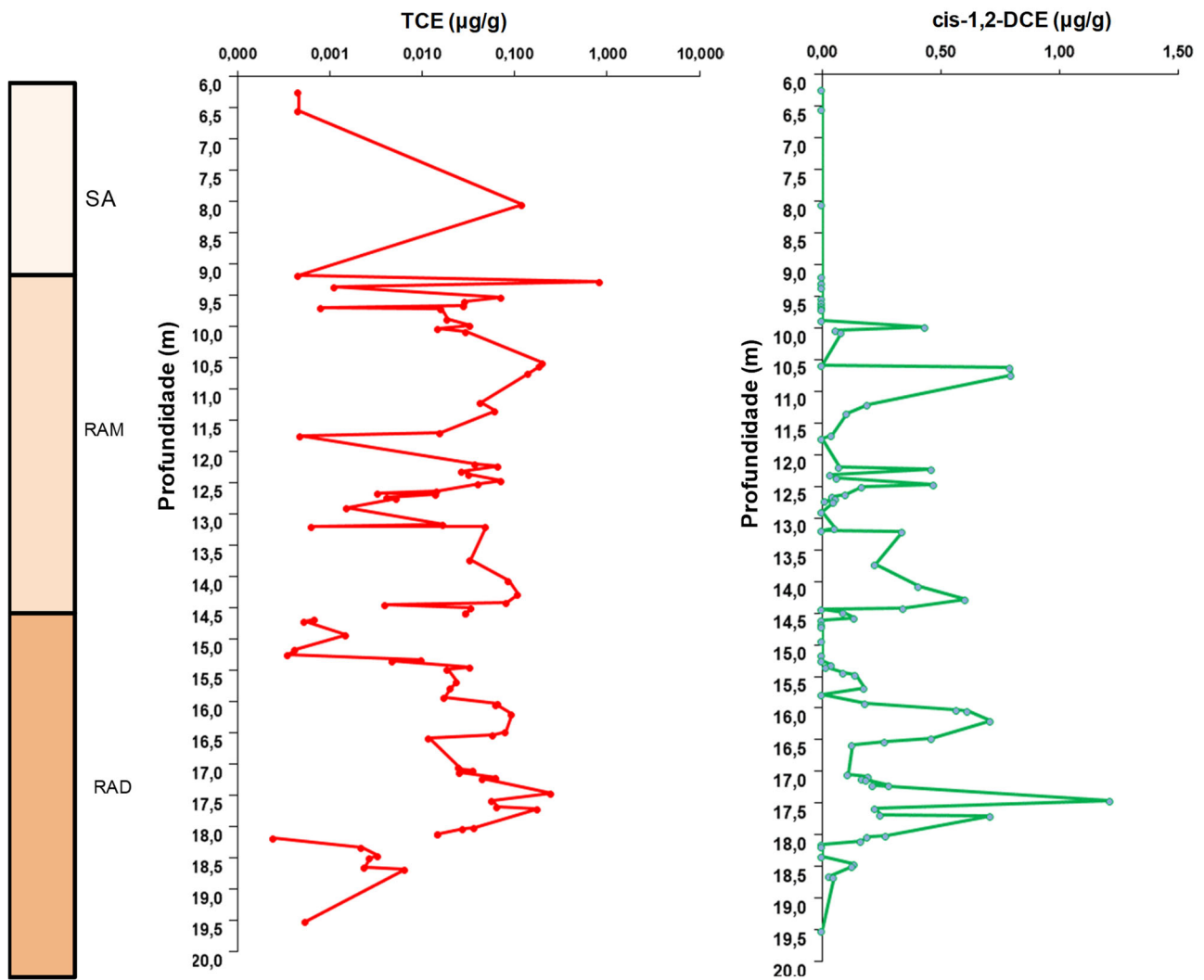


Figura 69. Perfil vertical da concentração de TCE e cis-1,2-DCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) - MP-01A

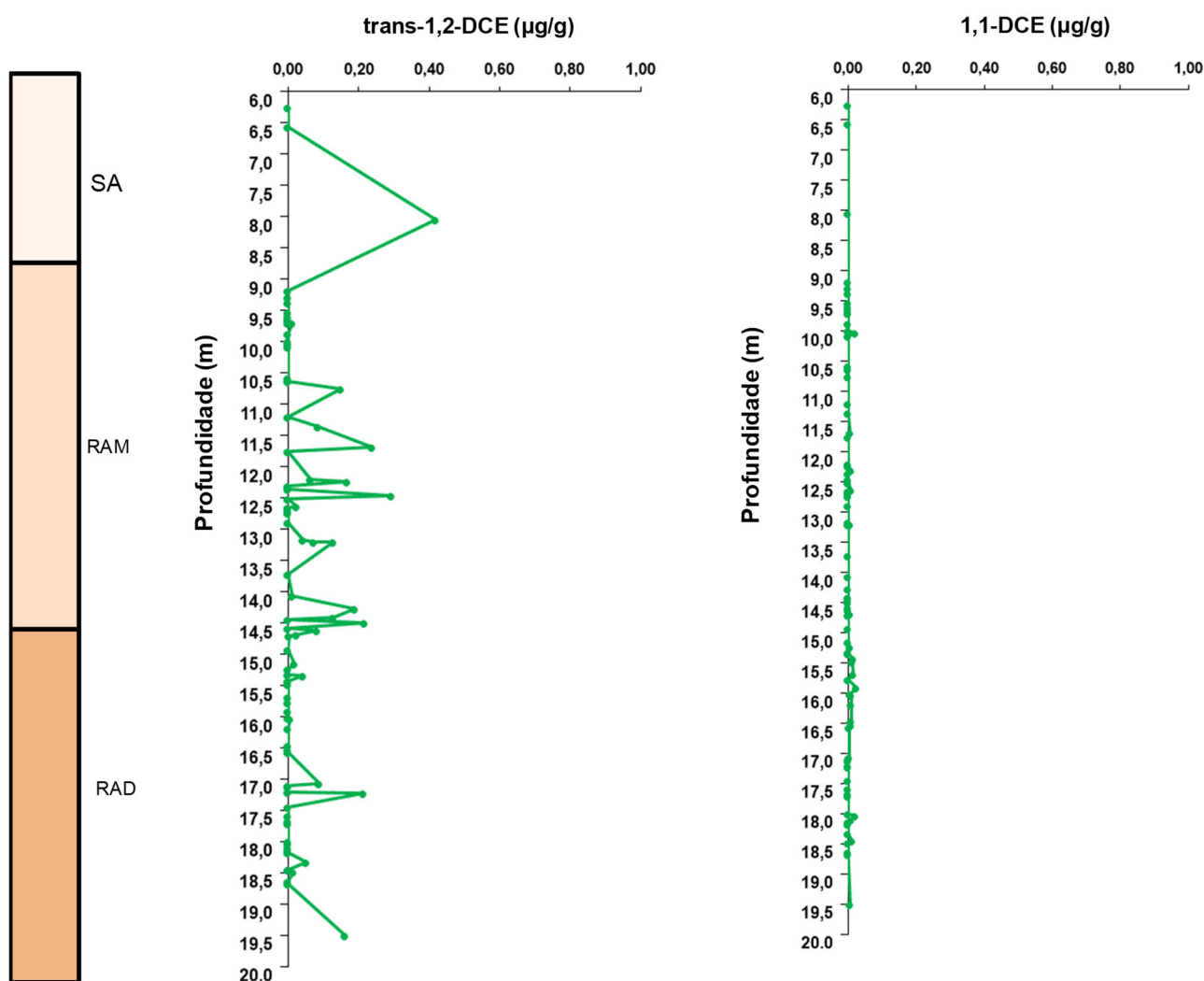


Figura 70. Perfil vertical da concentração de trans-1,2-DCE e 1,1-DCE ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) - MP-01A

Em relação ao TCE, nota-se que a máxima concentração detectada é $9,29 \mu\text{g/g}$, encontrada na profundidade de $9,29 \text{ m}$, sendo o padrão de distribuição concordante ao PCE. Ressalta-se que as concentrações de TCE foram detectadas duas a três ordens de grandeza inferiores ao PCE.

As análises de cis-1,2-DCE em comparação ao trans-1,2-DCE e 1,1-DCE indicam que o isômero “cis” é o dominante. O padrão de distribuição das concentrações indica um aumento das concentrações em profundidade, sendo o pico de concentração ($1,21 \mu\text{g/g}$) encontrado na profundidade de $17,45 \text{ m}$, indicando a potencial ocorrência de degradação natural mais acentuada ao longo do horizonte de RAD.

A análise conjugada do padrão de distribuição de VOCs Totais e da proporção de VOCs (concentração em mg/kg) (Figura 71) indica a predominância de 99% de proporção de PCE. Esse padrão indica a presença de um centro de massa entre as profundidades, de $9,30$ e $9,70 \text{ m}$, sendo o PCE o produto primário. A presença de TCE em proporções de 1% podem indicar sua presença como impureza do PCE original ou decorrente a degradação do composto PCE original.

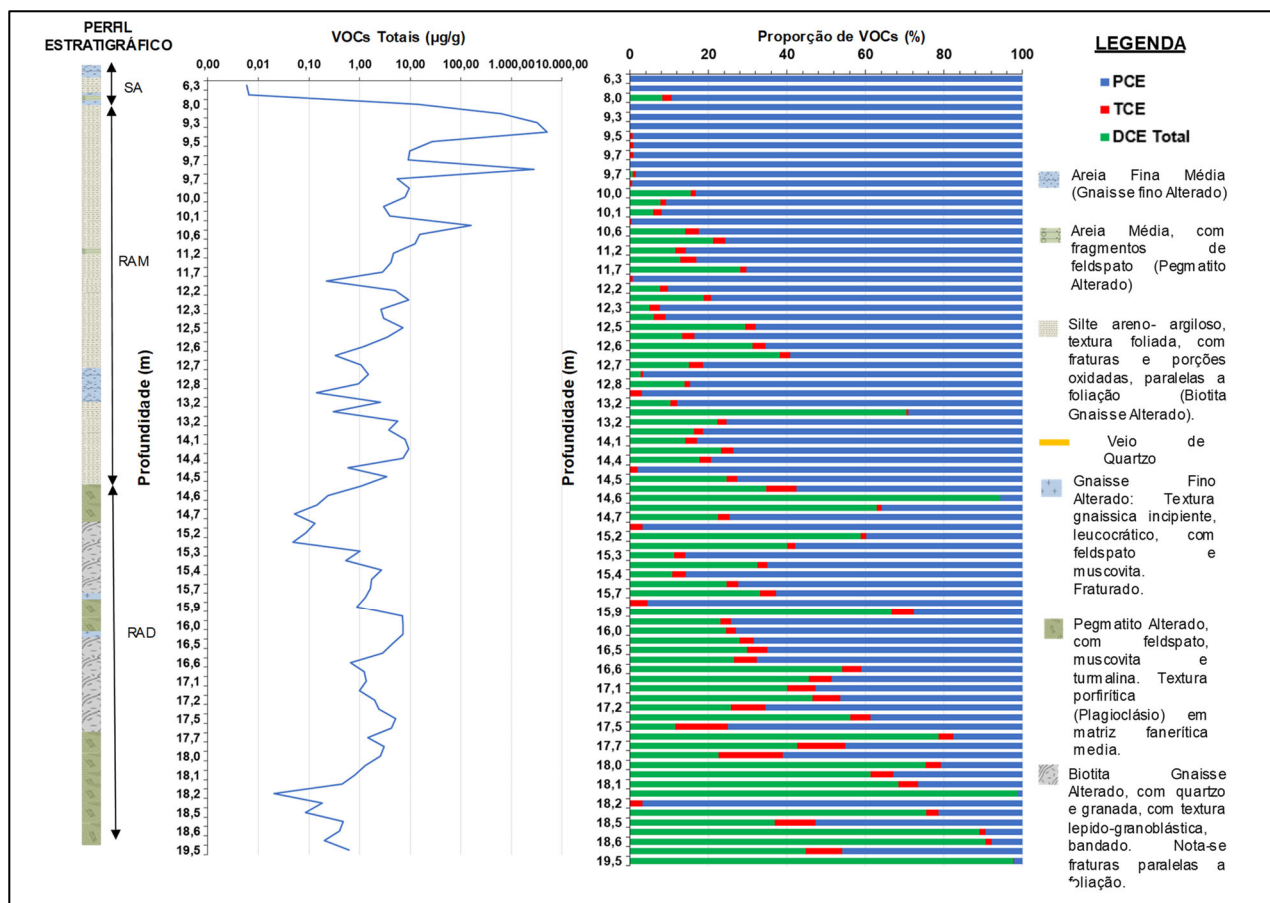


Figura 71. Perfil vertical da distribuição de VOCs totais ($\mu\text{g VOC/g}$ de rocha – base úmida) e da proporção de VOCs - MP-01A em função da litologia e dos horizontes de intemperismo.

O padrão de distribuição dos dados indica que as concentrações de VOCs totais são também detectadas na matriz da rocha, no horizonte de RAD. É notado, porém, uma mudança da proporção de VOCs, sendo verificado um aumento da proporção de DCE total em relação ao PCE. Esse perfil é indicativo da degradação natural do PCE e da formação de DCE, com predominância de cis-1,2-DCE. Adicionalmente, se observa que as litologias correlatas ao pegmatito e gnaiss fino normalmente possuem maiores proporções de PCE em relação aos demais compostos. Por outro lado, as porções mais ricas em biotita-quartzo gnaiss exibem um aumento da proporção de DCE, indicando um potencial controle litológico no perfil de degradação encontrado. Mesmo diante deste padrão, os dados correlatos as concentrações de VOCs em rocha não são suficientes para distinção de mecanismos de degradação biológicos e abióticos.

A avaliação mais detalhada do perfil e do mecanismo de degradação é apresentada no Item 5.6 deste trabalho.

A concentração teórica de PCE em água (mg/L) e a porcentagem de saturação são apresentados na Figura 72.

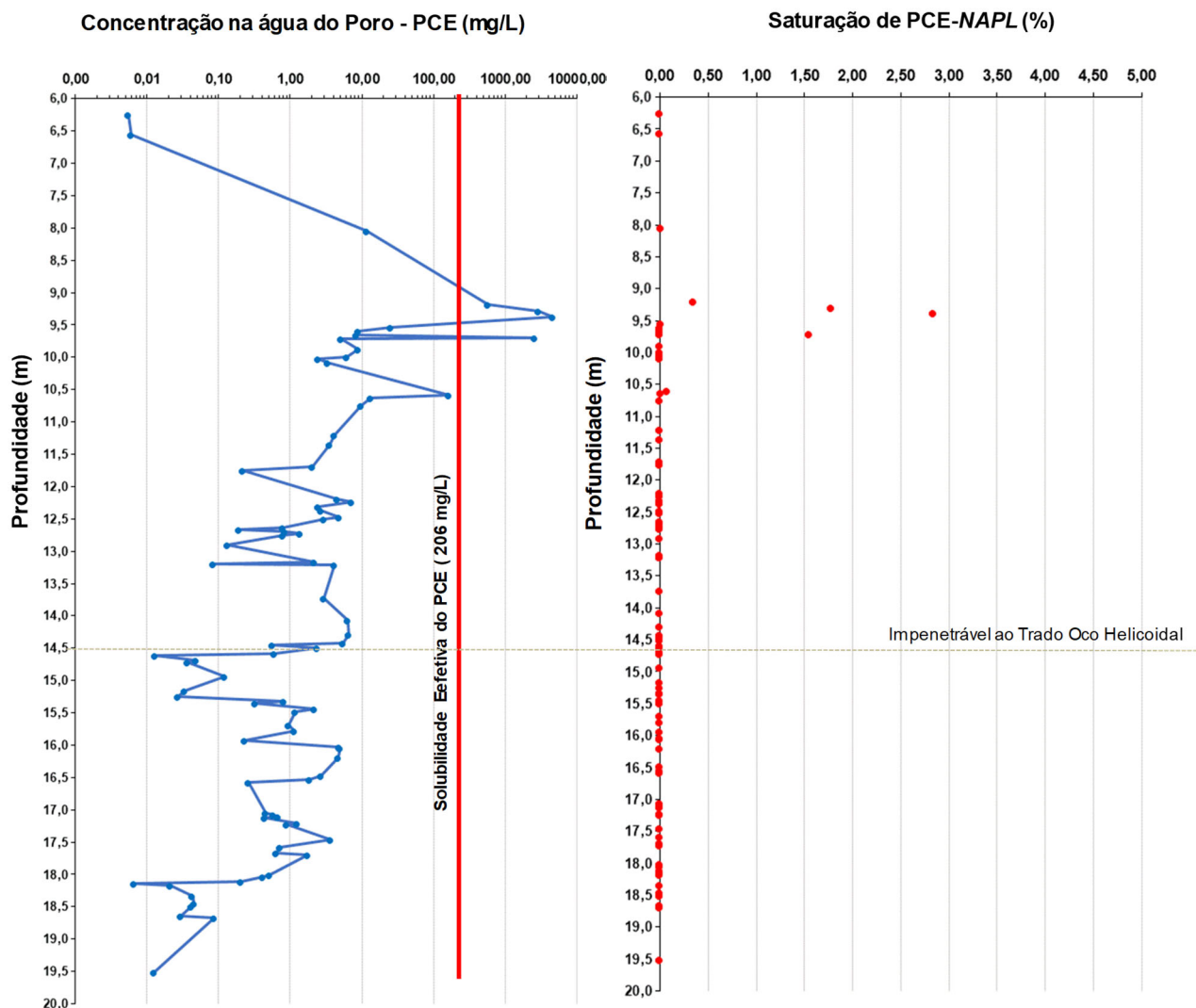


Figura 72. Perfil vertical da distribuição da concentração na água do poro (porewater concentration) de PCE (mg/L) e comparação com o limite de solubilidade do PCE a 25° e o perfil vertical da saturação (%) de PCE-NAPL

Com base nesses resultados, as amostras coletadas nas profundidades de 9,19 m (592 mg/L), 9,29 m (2.986 mg/L), 9,37 m (4784 mg/L) e 9,70 m (2612 mg/L) são indicadoras da presença de DNAPL, já que se encontram acima do limite de solubilidade efetiva do composto. Os cálculos de saturação de PCE-NAPL variam de 0,35 a 2,8%.

Na profundidade de 10,63 m (166 mg/L), a concentração do poro é muito próxima ao limite de solubilidade do PCE (83% do limite de solubilidade), potencialmente sugerindo a proximidade com DNAPL residual.

É possível notar a variação em microescala da distribuição do NAPL, sendo observada uma alternância de duas ou três ordens em escala centimétrica, indicando o efeito da variabilidade litológica ou da variação da condutividade hidráulica em microescala. Adicionalmente, esse padrão heterogêneo traz à luz a necessidade da recuperação maximizada dos testemunhos de sondagem e a coleta de amostras de rocha em alta resolução.

Vale ressaltar, que a definição da origem, arquitetura tridimensional ou volume de ocorrência do DNAPL não é objetivo desse trabalho e não foi estabelecida devido à ausência de pontos ao

longo de toda a porção vertical do perfil (zona não saturada e saturada), assim como em pontos lateralmente deslocados em relação ao MP-01A.

Nos pontos próximos ao contato entre os horizontes de RAM e RAD e ao longo da seção vertical do RAD, são observadas concentrações de PCE variando de 1 a 5 mg/L, sugerindo a presença de uma pluma de fase dissolvida. As concentrações teóricas da água do poro de TCE e cis-1,2-DCE é apresentada na Figura 73.

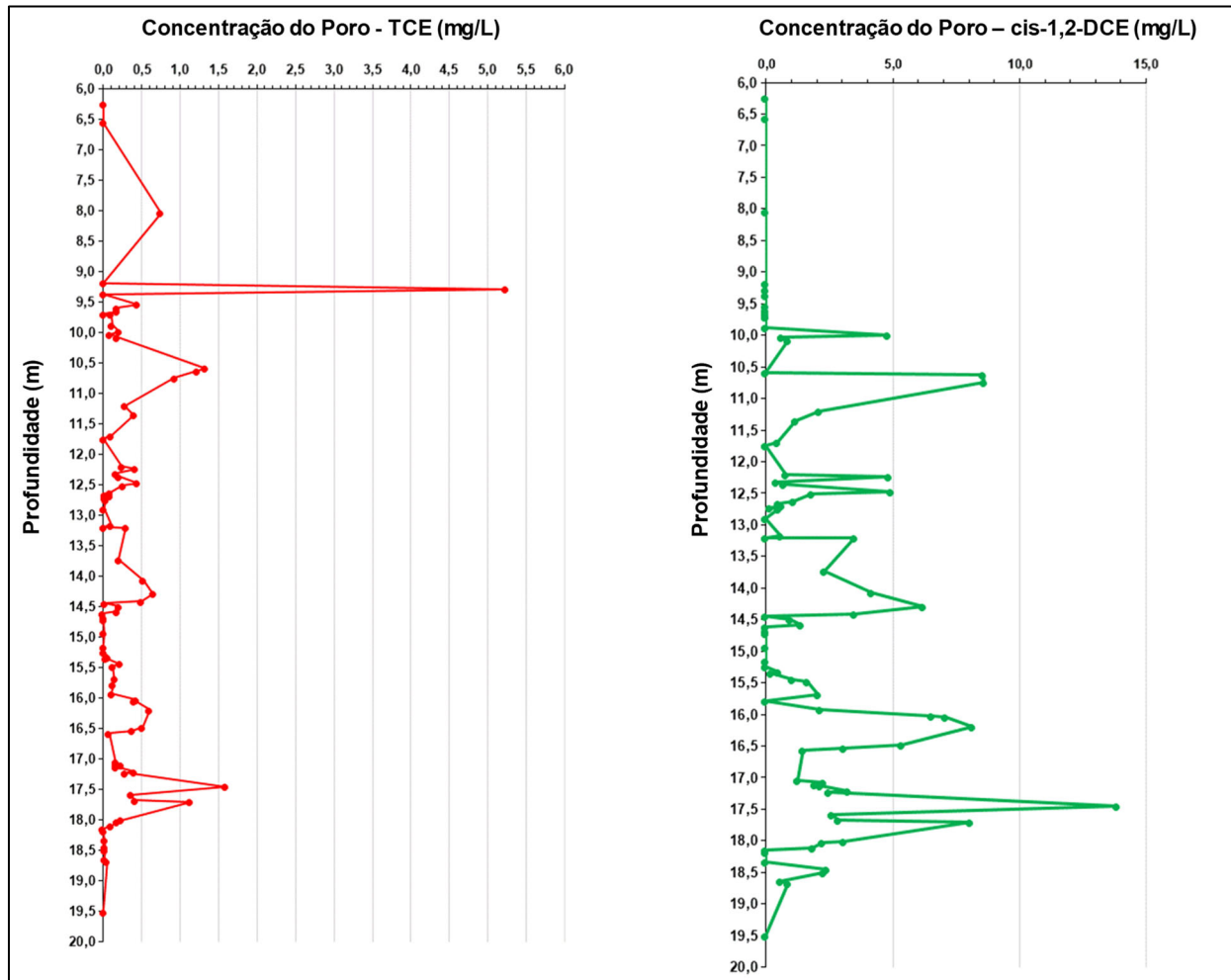


Figura 73. Concentração da água do poro para TCE e cis-1,2-DCE (mg/L) em profundidade.

Nota-se, a presença de concentrações mais elevadas de TCE próxima ao NAPL (9,29 m de profundidade). Considerando a composição de TCE como sendo 1% da fração molar do NAPL residual, sua solubilidade efetiva é 12,8 mg/L (1% de 1.280 mg/L). Portanto, a máxima concentração de TCE (5,2 mg/L) encontrada representa 40% da solubilidade sua efetiva. Ao longo do perfil, se observa uma variação da concentração, com valores variando entre 0,0 e 1,0 mg/L. Esse cenário sugere que a presença de TCE seja potencialmente associada a composição original do NAPL original, como também, proveniente da degradação de PCE.

As concentrações de cis-1,2-DCE variam de 5 a 10 mg/L ao longo da seção vertical do horizonte de RAD (a partir de 10,5 m), sugerindo a presença de uma fase dissolvida desse

composto. Este perfil é indicativo da presença de degradação de PCE mais acentuada ao longo do horizonte de RAD.

Em termos de distribuição de massa (Figura 74), assumindo-se uma área unitária associada ao furo MP-01, os dados indicam um total de 1,4 kg de VOCs Totais ao longo da seção vertical do furo. Deste total, 90% da massa total corresponde ao intervalo de 9,19 a 9,37m. A distribuição da massa ao longo dos horizontes de intemperismo permite identificar que 99% se encontra associada ao horizonte de solo de alteração e rocha alterada mole e 1% relacionado à rocha alterada dura. Nota-se, portanto, que o trecho referente ao horizonte de RAD, apesar de apresentar concentrações de VOCs da ordem de mg/L, não apresenta uma proporção significativa da massa total.

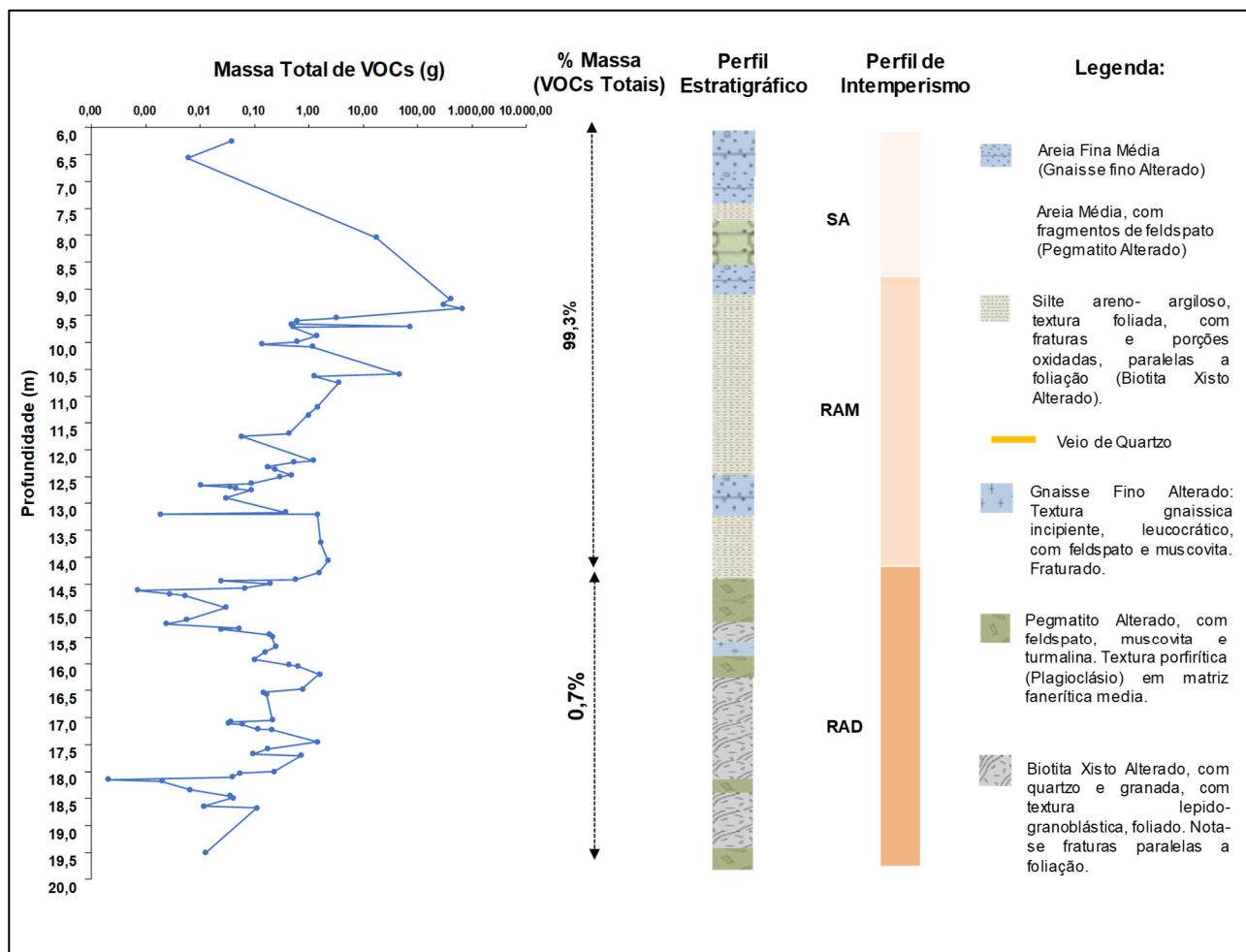


Figura 74. Distribuição da massa de VOCs Totais (g) ao longo da seção vertical, considerando uma área de 1m² e a proporção de distribuição da massa em função dos horizontes de intemperismo e litologia

Tendo como premissa o padrão de distribuição de massa observado, medidas de remediação baseadas na remoção efetiva da massa devem ser preferencialmente implantadas ao longo dos horizontes de SA e RAM, mais precisamente entre as profundidades de 9,2 m a 10,60 m, onde 99% da massa está localizada. Havendo uma exaustão da fonte com o tempo, conceitualmente espera-se um decaimento da concentração, nas zonas periféricas ao NAPL residual, incluindo o horizonte de RAD.

Por sua vez, a presença de concentrações de VOCs Totais detectadas na matriz da rocha alterada dura variando de 1 a 5 mg/L indicam um potencial de persistência da concentração em fase dissolvida dada a interação da matriz da rocha em níveis acima dos padrões de potabilidade. Portanto, mesmo não havendo significativa retenção de massa no horizonte de RAD, o mesmo representa, neste modelo conceitual, uma zona de vulnerabilidade a zonas aquíferas mais profundas, considerando a existência de conexão hidráulica ao longo do perfil vertical da RAD e a rocha sã. Assim, a implantação conjugada de métodos de remediação efetiva de massa e medidas de contenção hidráulica é considerada como necessária.

5.5. Medições de Carga Hidráulica

As medições de carga ao longo do tempo são apresentadas na Figura 75. Se observa que não há variação significativa das cargas hidráulicas entre as profundidades de 3,70 e 8,80 m, indicando um fluxo predominantemente horizontal ao longo deste intervalo. Nesse intervalo, litologicamente predomina a ocorrência de camadas de gnaiss fino alterado com porções pegmatíticas, com textura variando de areia média-grossa a pedregulhos.

Abaixo deste intervalo observa-se uma descontinuidade no padrão das cargas hidráulicas entre as cotas de 10,20 e 14,50 m, havendo um gradiente vertical descendente de 15%. Do ponto de vista litológico, se observa nesse intervalo de profundidade, a predominância do biotita-quartzo gnaiss alterado, cuja textura indica a presença de frações mais finas. A profundidade de 14,50 m demarca a base da camada de RAM.

Nas profundidades de 15,26m e 16,76m, associadas ao topo da RAD, se observa um aumento da carga hidráulica da ordem de aproximadamente 15 cm, em relação aos horizontes de RAM e SA. Esse padrão é observado ao longo de todas as campanhas de monitoramento realizadas. Tendo como premissa que tais resultados não se associam com as variações da resolução de leitura entre os diferentes equipamentos de medição de nível d'água usados (manual e Wetsbay), sugere-se, com base nos dados, um gradiente vertical ascendente de aproximadamente 5%, existente entre o topo da RAD e a base da RAM.

Desta forma, sugere-se a presença de uma zona de divergência ou divisor do fluxo subterrâneo ao longo do topo do horizonte de RAD. Se observa que parte do fluxo subterrâneo converge em direção à base da RAM ou em direção à zona de transição RAM/RAD e parte tem uma componente descendente.

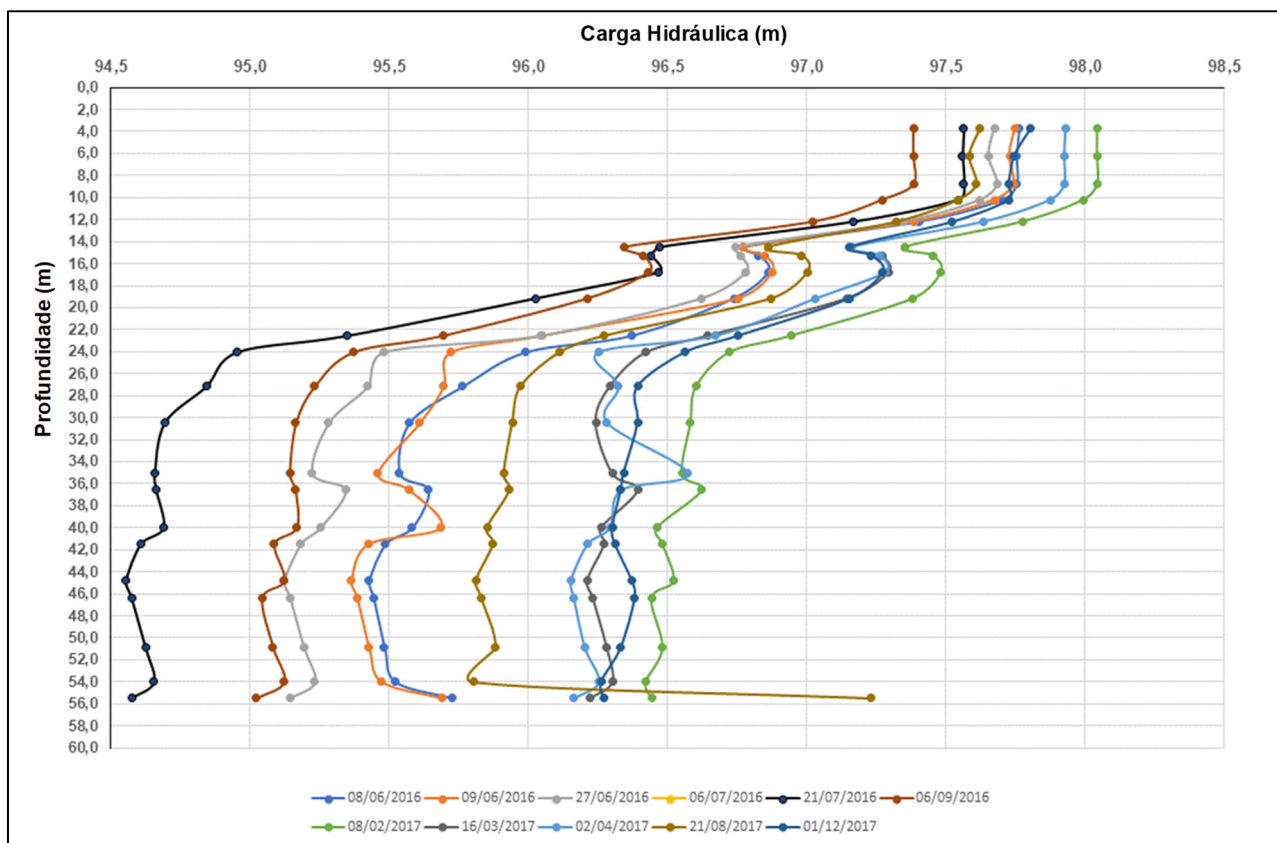


Figura 75. Variação Temporal de Carga Hidráulica

Este padrão de certa forma indica uma atenuação do fluxo vertical de contaminantes com origem em zonas aquíferas mais rasas, contradizendo os resultados obtidos nas amostras de solo, onde se notou uma gradação vertical descendente do padrão de distribuição de massa. Vale ressaltar, porém, que regionalmente e previamente à instituição de uma zona de restrição de uso da água na área de estudo, havia o histórico do bombeamento e exploração intensa da água subterrânea. Esta intensa exploração possivelmente induzia o aumento do gradiente vertical descendente, favorecendo o espalhamento vertical da contaminação. Logo, o padrão de fluxo atual possivelmente diverge do padrão histórico e reflete o restabelecimento dos níveis de base naturais do aquífero.

Entre as cotas de 19,16m e 24,06, novamente há uma descontinuidade no padrão de distribuição das cargas hidráulicas, indicando uma potencial diminuição da condutividade hidráulica horizontal ao longo deste trecho. Com o aumento da profundidade, há uma redução do gradiente hidráulico vertical, sugerindo uma maior horizontalidade do fluxo subterrâneo. Também se nota a presença de um divisor de água subterrânea em 36,56 m.

Ao longo do tempo, nota-se uma variação dos valores de carga hidráulica, como reflexo dos meses de chuva ou estiagem. Os dados indicam uma amplitude de variação entre as cargas nos meses mais chuvosos e secos. Essa amplitude é aumentada em profundidade. Na porção correspondente aos horizontes de SA e RA a amplitude de variação é de aproximadamente 0,65 m. Para o horizonte de RAD a amplitude é de aproximadamente 1,6m e para o horizonte de rocha, a amplitude é de aproximadamente 1,80m.

5.6. Resultados Analíticos de Água Subterrânea

O ANEXO 2 apresenta a validação dos resultados de campo e do laboratório e os resultados analíticos das duas campanhas de amostragem de água subterrânea.

5.6.1. Anomalia Hidroquímica no Poço CMT

Durante o processo de purga dos canais que compõem o poço CMT, realizado após instalação do poço, foi observado um aumento da turbidez das amostras de água subterrânea e um aspecto “gorduroso” da água subterrânea. Inicialmente, postulava-se que a turbidez estaria associada à presença de alguma lama presente no pré-filtro, decorrente a instalação do poço. Mesmo decorrente a purga contínua do poço, o aspecto visual de turbidez persistiu ao longo das campanhas de amostragem.

Em posse dos resultados analíticos referentes a campanha de 2016, foi detectada a presença de valores elevados de Condutividade Elétrica e Carbono Orgânico Total em todas as amostras de água dos poços CMT, em comparação aos poços convencionais (PM-11A e PM-11B), considerados representativos das condições hidroquímicas do SA e da RAM. Em relação à campanha de 2017, a purga dos poços CMT foi iniciada dois meses antes da data prevista para início da amostragem, e mesmo diante, desse cenário, as anomalias se mantiveram, porém em menor ordem de grandeza.

Como hipótese plausível para entendimento da origem dessa anomalia hidroquímica, admitiu-se que a bentonita usada para selamento entre os canais de monitoramento pudesse ser a fonte potencial de salinidade e TOC. Segundo as informações disponibilizadas pelo fabricante, a bentonita usada neste estudo, seria inerte, tendo passado unicamente por um tratamento térmico para modificação de suas características de expansão.

Interpreta-se e admite-se que, previamente a este tratamento, alguma solução ou gel, de composição orgânica-salina possa ter sido utilizada na superfície dos pellets de bentonita para dar liga ao processo. Estes efeitos foram também observados em outros estudos de caso (dados não publicados).

Avalia-se que estes efeitos devem diminuir ao longo do tempo, à medida que a solução vai sendo solubilizada, havendo a renovação contínua da água subterrânea.

A Figura 76 apresenta os resultados destes parâmetros para todos os pontos de monitoramento ao longo das duas campanhas de monitoramento.

Os valores de condutividade elétrica variando 1.400 a 4.300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, juntamente com as anomalias de sódio, sulfato e cloreto, indicam a presença de sais em solução nas amostras de água subterrânea de todas as profundidades de monitoramento do poço CMT (3,7 m, 6,2 m, 8,8 m, 10,2 m, 12,2 m e 14,5 m). Estes valores decrescem ao longo da segunda campanha de monitoramento, variando de 972 a 1829 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores de condutividade elétrica de background, mesmo considerando a presença da contaminação por compostos orgânicos junto aos pontos PM-11A (seção filtrante entre e PM-11B), variam de 120 a 511 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na primeira campanha e de 263 a 426

$\mu\text{S/cm}$ na segunda campanha. Além da presença de sais em solução, também é notado o aumento do carbono orgânico total nos poços correlatos ao CMT (variando de 124,3 a 313,2 mg/L em 2016 e de 27,6 a 109 mg/L em 2017), em relação aos poços convencionais (40,8 a 68,4 mg/L em 2016 e 2,3 a 4,5 mg/L em 2017).

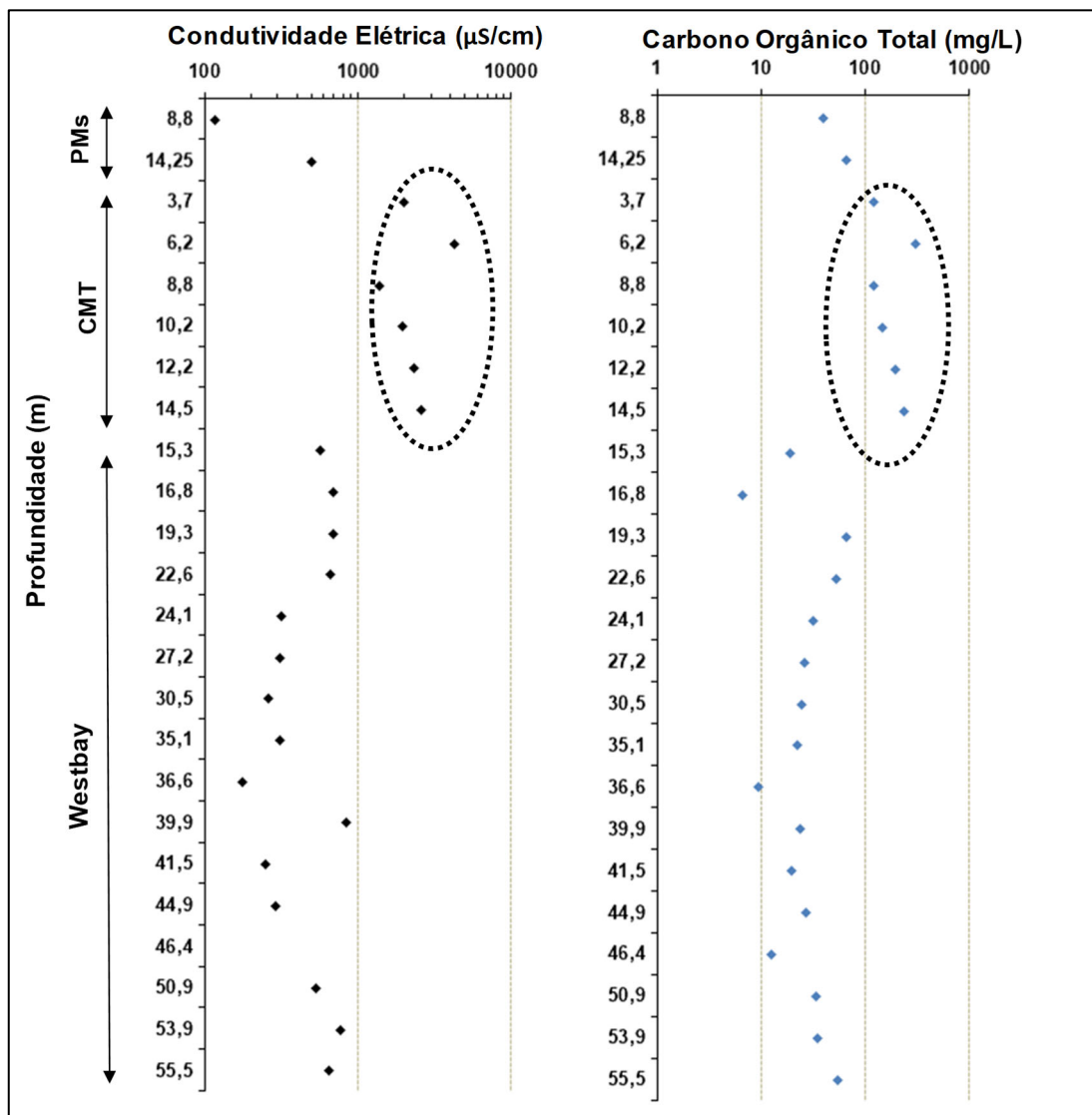


Figura 76. Avaliação da anomalia hidroquímica detectada no CMT em comparação aos demais pontos de monitoramento (campanha de 2016)

Ferreira (2018) apresenta os resultados (Tabela 5) do estudo comparativo entre as concentrações de Carbono Orgânico Total (TOC) naturalmente associada à composição da rocha alterada e as encontradas na bentonita comum e a revestida, usada nesse trabalho. Como resultado, nota-se que a concentração de TOC encontrada na bentonita revestida é quatro vezes superior à bentonita pellet tradicional e até duas ordens de grandeza superior ao carbono orgânico natural do meio.

Tabela 5. Concentração (mg/g) de TOC nas amostras de solo/rocha e bentonita

Análise	Amostra	média (mg/g)	desvio padrão
TOC	Bentonita <i>pellet</i> tradicional	2,14	0,26
	Bentonita revestida	10,89	2,08
	Rocha alterada	0,05	0,03

Estes resultados indicam, portanto, que a instalação do poço CMT resultou na introdução de carbono orgânico no aquífero. Como consequência, há uma modificação na condição Redox natural da área, potencialmente favorecendo a degradação biótica de alguns compostos organoclorados.

5.6.2. Condição Redox do Aquífero

Conforme acima discutido, a análise vertical detalhada da condição Redox natural dos horizontes de SA e RAM via monitoramento do CMT não é considerada como indicativa da geoquímica natural da área de estudo. A validação é feita pela análise comparativa com os pontos PM-11A e PM-11B. Os parâmetros Redox são apresentados no ANEXO 2.

Conforme a Figura 77 e com base em Ferreira (2018), nota-se a presença de condições ferro- redutoras para os horizontes de SA e RAM, a partir da avaliação dos pontos PM-11A (seção filtrante em 7,80-8,80m) e PM-11B (seção filtrante em 13,20-14,20m). Nestes horizontes nota-se a presença de amônio em relação ao nitrato e concentração de ferro dissolvido de até 87 mg/L. Não há detecção de sulfeto e localmente se observa a presença de metano. De forma geral, as concentrações de amônio, manganês e ferro dissolvido obtidos junto aos pontos de monitoramento do poço CMT são similares às concentrações observadas nos poços convencionais. Localmente, há a presença de metano nas profundidades 3,7 m e 10,2 m, sugerindo um leve aumento de condições anaeróbicas nestas profundidades, sugerindo a presença de condições ferro-redutoras a sulfato redutoras.

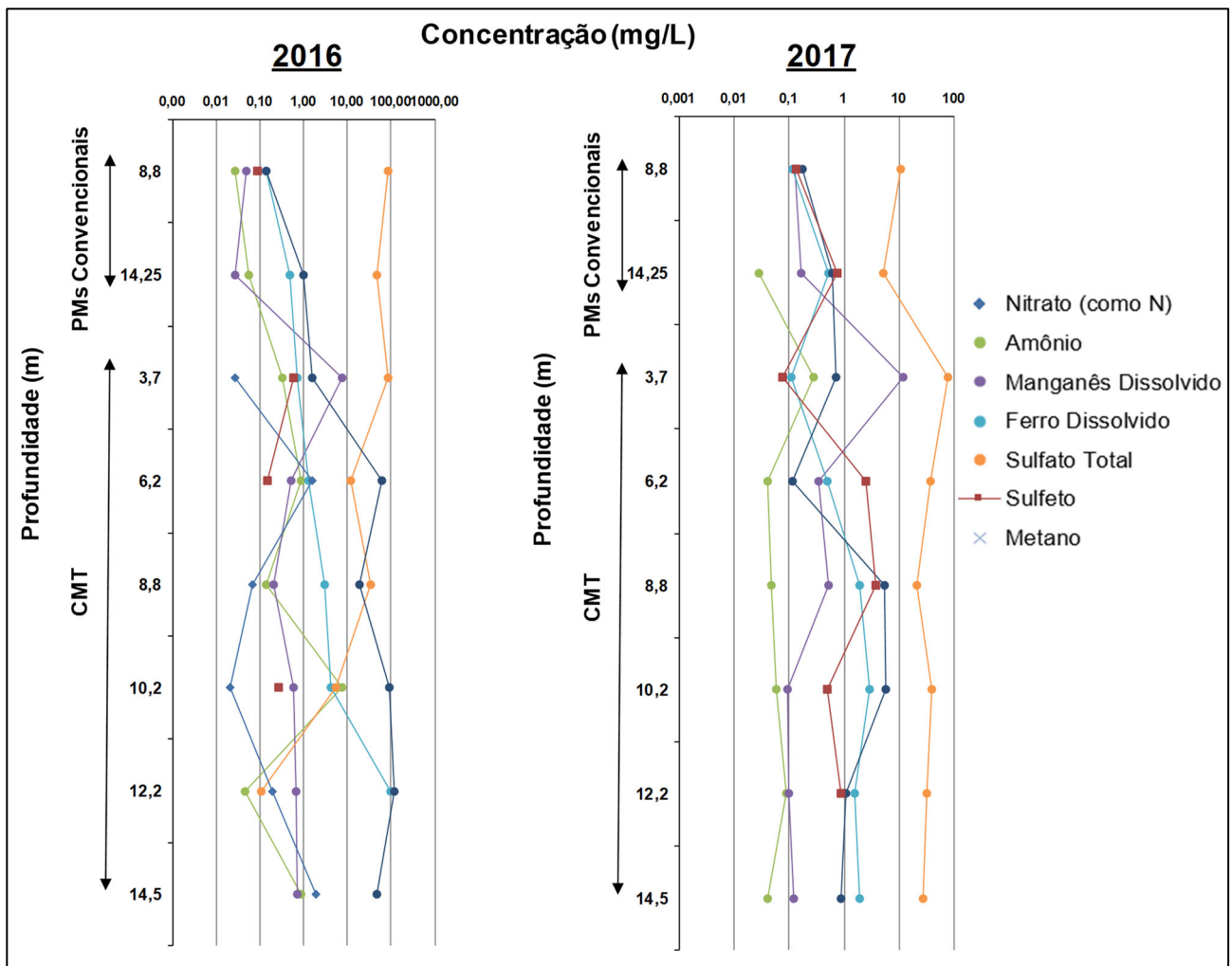


Figura 77. Avaliação dos parâmetros Redox - poços convencionais e CMT – Campanhas de 2016 e 2017

Em relação aos horizontes de RAD e rocha (

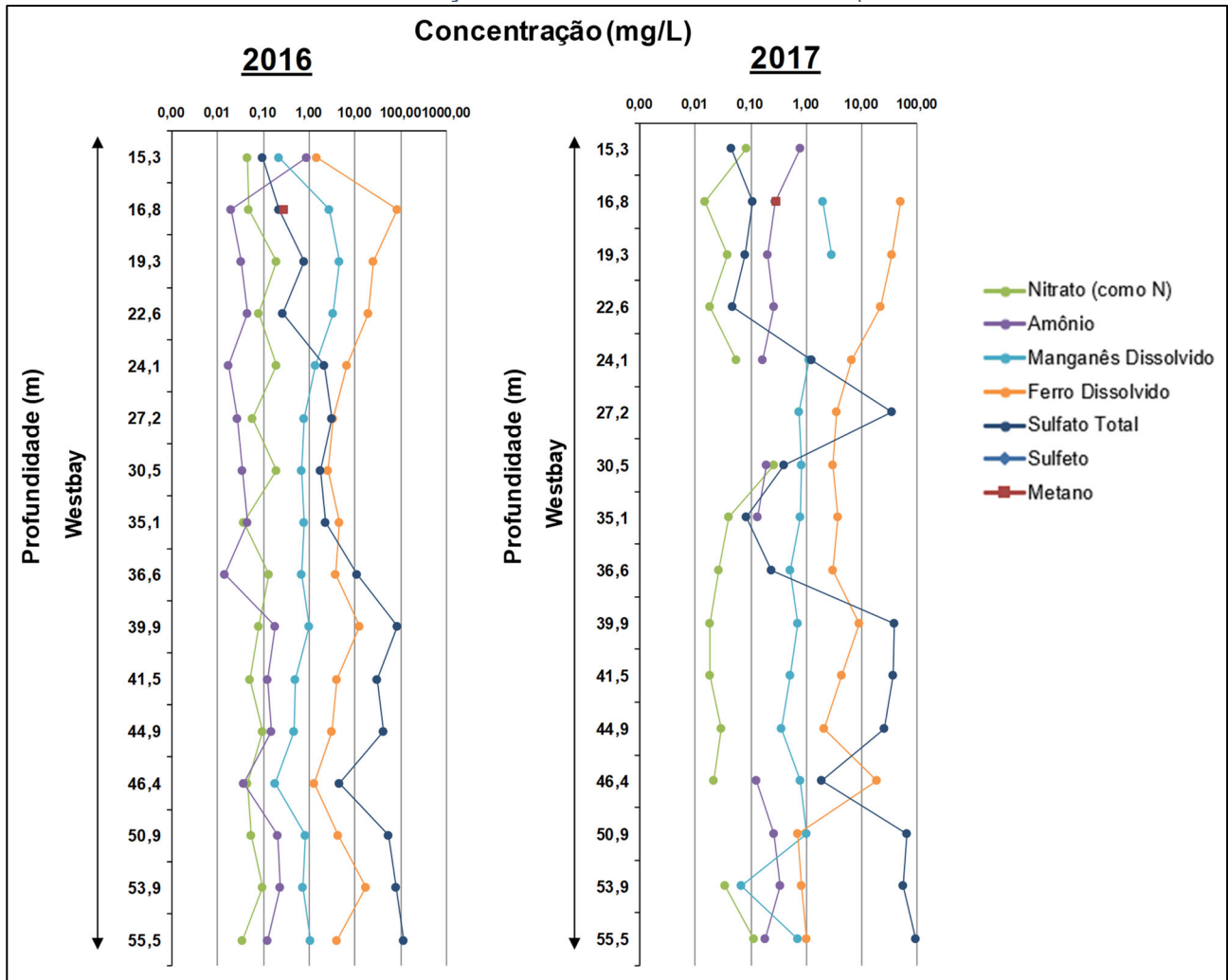


Figura 78), nota-se a presença de condições sulfato-redutoras a metanogênese na porção mais rasa do RAD, associado aos intervalos entre 15 e 24 m. Nesta profundidade se observa, além de amônio, manganês e ferro, a presença de metano. Nota-se que a presença de metano não é acompanhada da presença de sulfeto.

Ao longo do perfil, se observa a presença de amônio variando entre 0,1 a 1 mg/L e concentrações de ferro variando entre 0,1 e 100 mg/L. Não há detecção de sulfeto, sendo observada concentrações de sulfato variando entre 0,1 e 115 mg/L. Nota-se que os picos de concentração de sulfato ocorrem nas profundidades de 24,1 e 30,5 m e posteriormente entre 53,9 e 55,5 m.

Detecções de metano foram encontradas preferencialmente no topo do horizonte de RAD, indicando a presença de condições sulfato redutoras a metanogênese na porção superior da RAD e ferro-redutora ao longo do perfil em rocha.

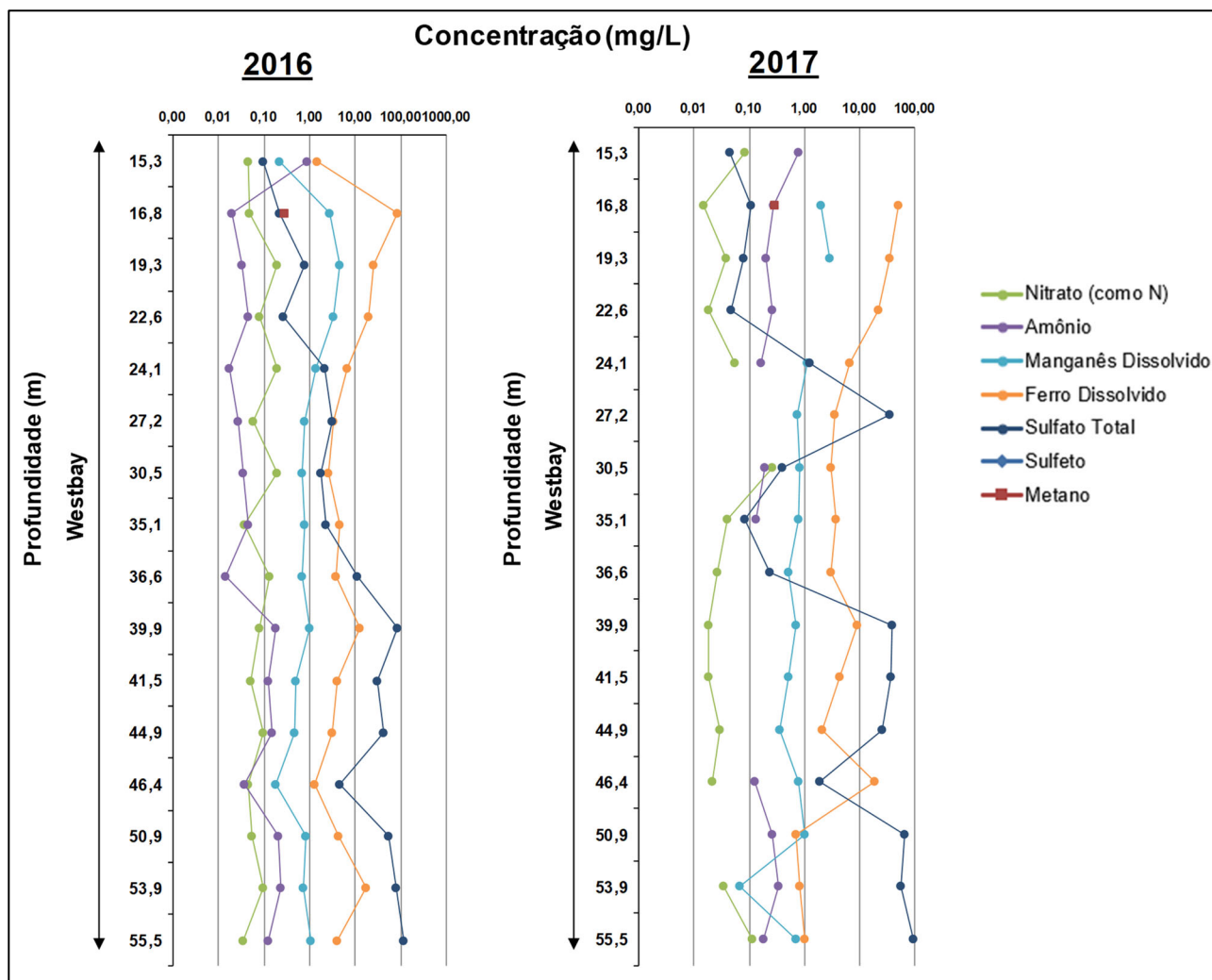


Figura 78. Avaliação dos parâmetros Redox – Poço Westbay – Campanhas de 2016 e 2017

5.6.3. Concentração de Compostos Orgânicos Voláteis

As análises dos VOCs (Figura 79) indicam concentrações de Etenos Clorados Totais variando entre 71,6 e 42,9 a mg/L junto ao PM-11A (seção filtrante em 7,80-8,80m). Em relação à proporção molar dos VOCs, nota-se a presença de PCE variando entre 95 e 98%, com detecções de TCE e cis-1,2-DCE. Apesar destes dados indicarem uma degradação incipiente, os dados de concentração total e proporção molar indicam que este poço de monitoramento representa baixos indícios de degradação de PCE.

Para o poço convencional PM-11B (seção filtrante em 13,20-14,20m), há uma redução das concentrações de Etenos Clorados Totais, em relação ao PM-11A, com valores variando entre 31,5 a 60 mg/L. Se observa a presença de PCE com proporções molares variando entre 73,4 a 79,7% e a presença de TCE (6,3 e 4,4%), cis-1,2-DCE (17,3 e 12,2%) e Cloreto de Vinila (3,0 e 3,7%). Nota-se, portanto, a presença de uma degradação natural existente nessa porção do aquífero, em relação ao PM-11A.

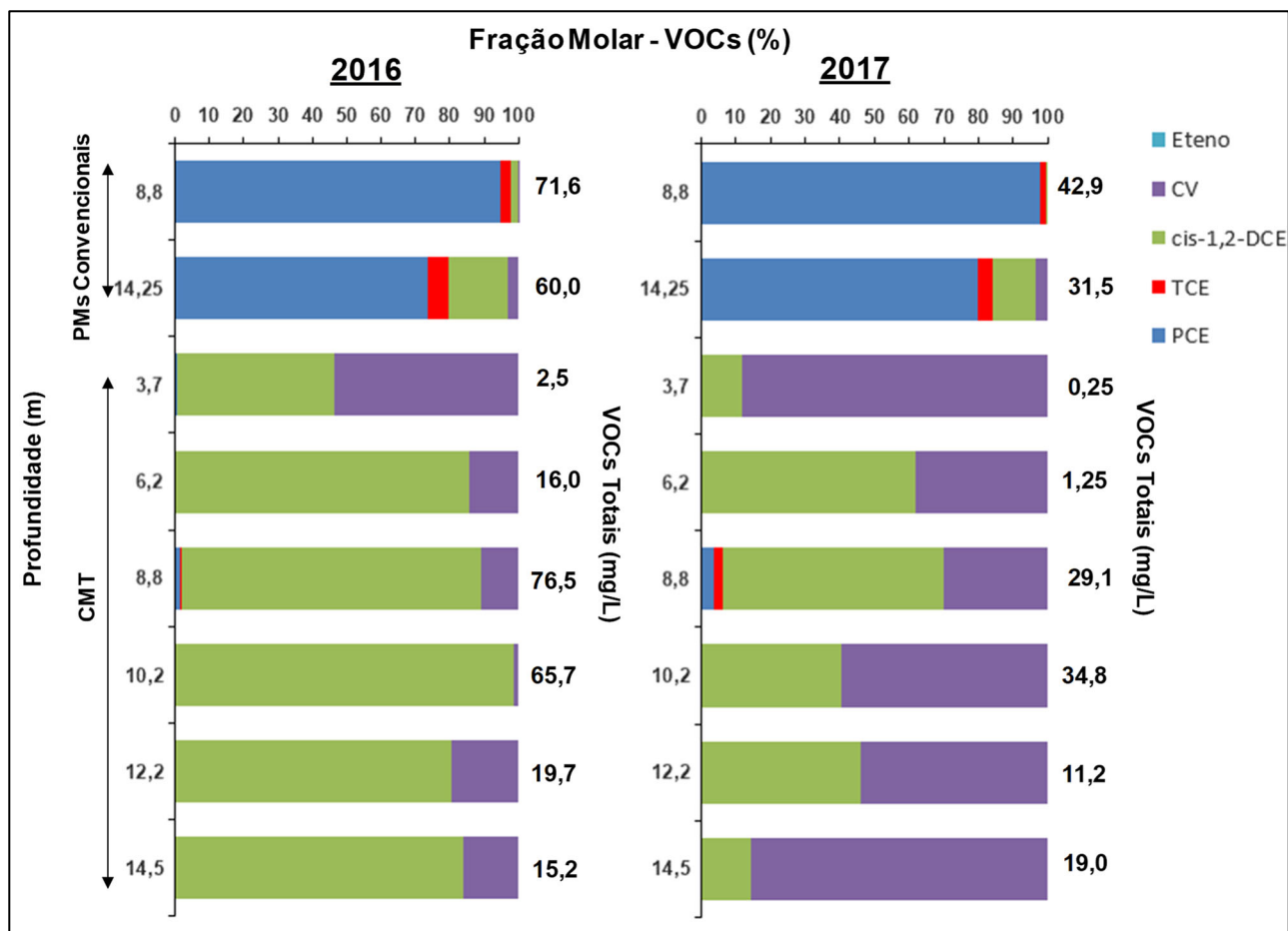


Figura 79. Variação da Composição Molar (%) e da Concentração de VOCs Totais (mg/L) para os poços de monitoramento convencionais (PM-11A e PM-11B) e o CMT– Campanhas de 2016 e 2017

*A profundidade apresentada na Figura para os poços convencionais corresponde a base da seção filtrante.

Em relação ao CMT, observa-se uma composição molar distinta em relação ao observado nos poços convencionais. A presença de PCE é unicamente observada junto à profundidade de 8,80 m, em proporções molares inferiores a 3,45%. Em 2016, há o domínio da presença de cis-1,2-DCE em relação ao cloreto de vinila entre as profundidades de 6,2 a 14,5 m. Na profundidade de 3,7m, relativa ao topo do solo de alteração, a proporção molar se inverte, sendo o cloreto de Vinila detectado como 54% da proporção dos VOCs Totais. Em termos de VOCs Totais, as ordens de grandeza das concentrações encontradas em 8,8 e 10,2 m são compatíveis com as encontradas no poço convencional PM-11A. Por sua vez, a porção basal do CMT (12,2 e 14,5 m) apresenta concentrações totais inferiores ao poço PM-11B.

Na Campanha de 2017, não há uma variação significativa das concentrações de VOCs Totais e das proporções molares para os poços convencionais. Já para o conjunto de monitoramento do CMT, há uma tendência de redução das concentrações totais em todos os canais de monitoramento e o aumento da proporção molar de cloreto de Vinila em relação ao cis-1,2-DCE.

A diferença de composição das proporções molares existentes entre o CMT e dos poços de monitoramento convencionais e o aumento da proporção de cloreto de vinila ao longo do tempo são indicativos do mecanismo de degradação de PCE decorrente da instalação do CMT. Dada a presença induzida de TOC no aquífero, o mecanismo de biodegradação é assumido como sendo o

responsável pela variação das proporções molares ao longo do tempo e pela queda das concentrações. Não há detecção de eteno, indicando que a degradação do cloreto de vinila ainda não ocorre.

Apesar desse processo de biodegradação acentuada de PCE não refletir a condição natural ao longo dos horizontes de SA e RAM, é possível notar que o meio aquífero é favorável para o desenvolvimento de biodegradação na presença de uma fonte adicional de carbono orgânico. Esses resultados são indicativos de que há potencial favorável para a aplicação de métodos de remediação baseados na bioestimulação para redução das concentrações dos etenos clorados, ao longo dos horizontes de SA e RAM.

Em relação aos pontos de monitoramento Westbay (Figura 80), nota-se a presença de concentrações de VOCs Totais detectadas ao longo de todo perfil. Entre as profundidades de 15,3 e 22,6 m é detectada a presença de concentrações de VOCs Totais variando entre 0,6 e 31,4 mg/L ao longo da campanha de 2016 e de 0,3 a 19,2 mg/L ao longo da campanha de 2017.

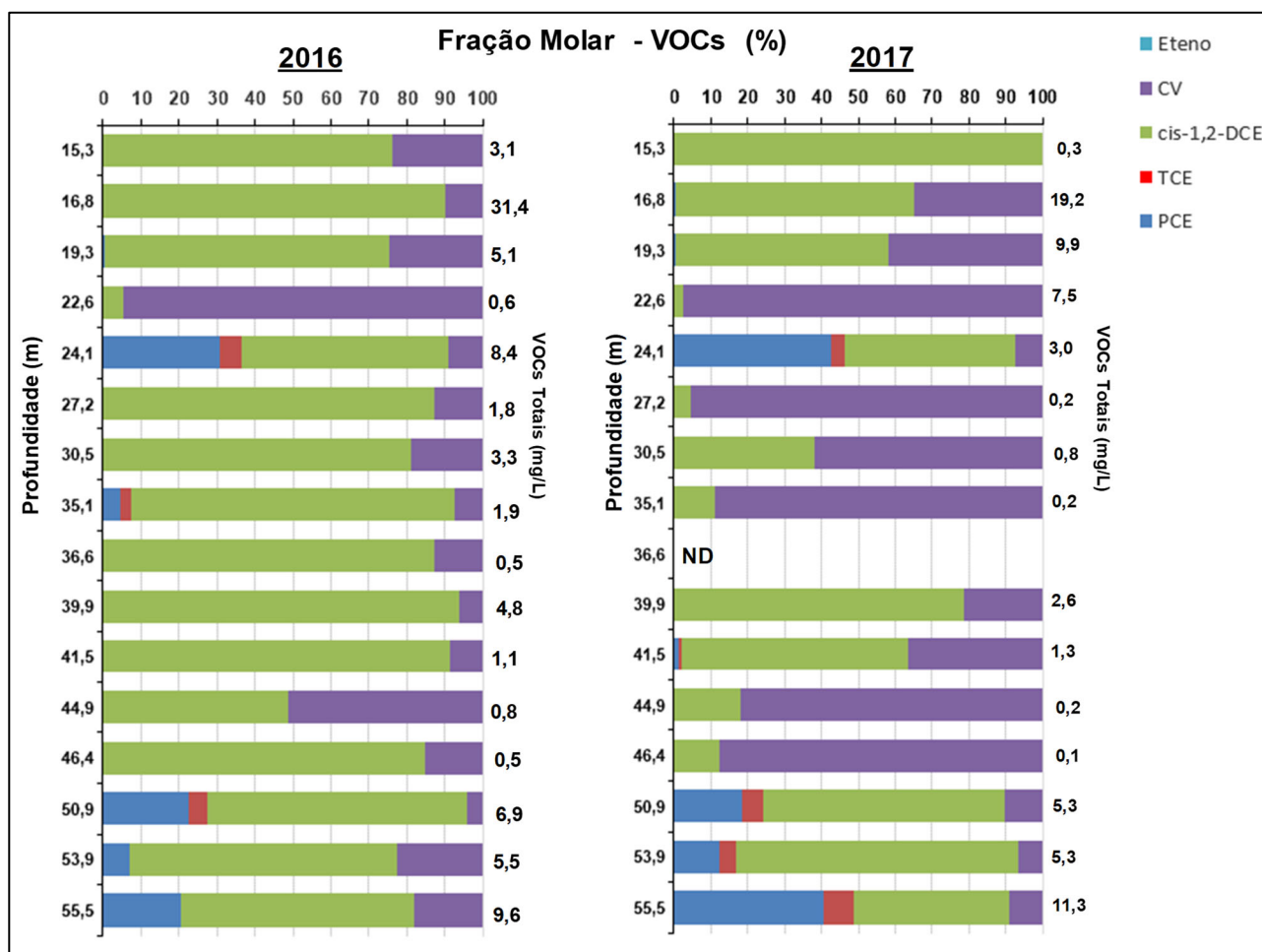


Figura 80. Variação da Composição Molar (%) e da Concentração de VOCs Totais (mg/L) para o poço de monitoramento Westbay – Campanhas de 2016 e 2017

Em termos de composição molar, é detectada a presença de cis-1,2-DCE e cloreto de vinila, não havendo PCE e TCE, como parte da composição molar observada. Conforme os dados das

condições Redox, condições sulfato-redutoras são observadas nessa porção do aquífero, corroborando o padrão de distribuição molar observado.

Ferreira (2018) indica a predominância de genes de bactérias que atuam na degradação de PCE e seus produtos de degradação nestas profundidades mais rasas da RAD, indicando um potencial elevado de atenuação natural de PCE via biodegradação.

Na profundidade de 24,1 m há um aumento da proporção molar de PCE, sendo detectadas concentrações de VOCs totais de 8,4 mg/L (2016) e 3,0 mg/L (2017), indicando potencialmente uma menor capacidade de atenuação natural nesta profundidade.

Há um decréscimo das concentrações de VOCs totais entre as profundidades de 27,2 m e 46,4 m, com composição molar predominantemente associada ao cis-1,2-DCE e cloreto de vinila.

Entre 50,9 m e 55,5 m, há um padrão de aumento das concentrações de VOCs Totais, em ordens de grandeza similares ao observado nas porções mais superficiais da RAD. Concentrações variando de 5,5 a 9,6 mg/L (2016) e 5,3 a 11,3 mg/L (2017) são detectadas, havendo a presença de PCE e o TCE como parte da composição molar.

Tais resultados indicam a existência de um impacto vertical significativo na água subterrânea, abrangendo todos os horizontes de intemperismo da rocha. Os dados não permitiram delimitar verticalmente as concentrações. A presença de concentrações elevadas ao longo da porção basal do sistema de monitoramento Westbay sugere que zonas aquíferas mais profundas podem ainda se encontrar impactadas.

5.6.4. Análise Isotópica de Compostos Específicos (CSIA)

A análise isotópica de Compostos Específicos em água subterrânea foi realizada como parte de uma ferramenta complementar no estudo de degradação natural existente na área de estudo e no potencial mapeamento de contrastes nas composições isotópicas, que evidenciem diferentes assinaturas ou fontes de contaminação. O ANEXO 2 apresentam os resultados analíticos das amostras de água subterrânea.

Poços Convencionais e CMT

A Figura 81 apresenta os resultados das assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e cloreto de vinila, para a primeira campanha de monitoramento, realizada em 2016.

A característica isotópica estimada para a área fonte foi assumida como sendo associada ao poço convencional PM-11A, para a campanha de 2016. Apesar de já haverem indícios incipientes de degradação natural nesse poço, dada a presença de cis-1,2-DCE (0,920 mg/L - 2016 e 0,182 mg/L - 2017) e cloreto de vinila (0,014 mg/L - 2016), as composições molares obtidas entre as campanhas de 2016 e 2017 ainda indicam a presença de PCE como sendo 95-98% da fração

molar total remanescente. Logo, foi adotado como premissa que a composição isotópica encontrada no poço PM-11A seja próxima da composição do PCE original, não sendo o fracionamento associado a degradação do PCE tão significativo.

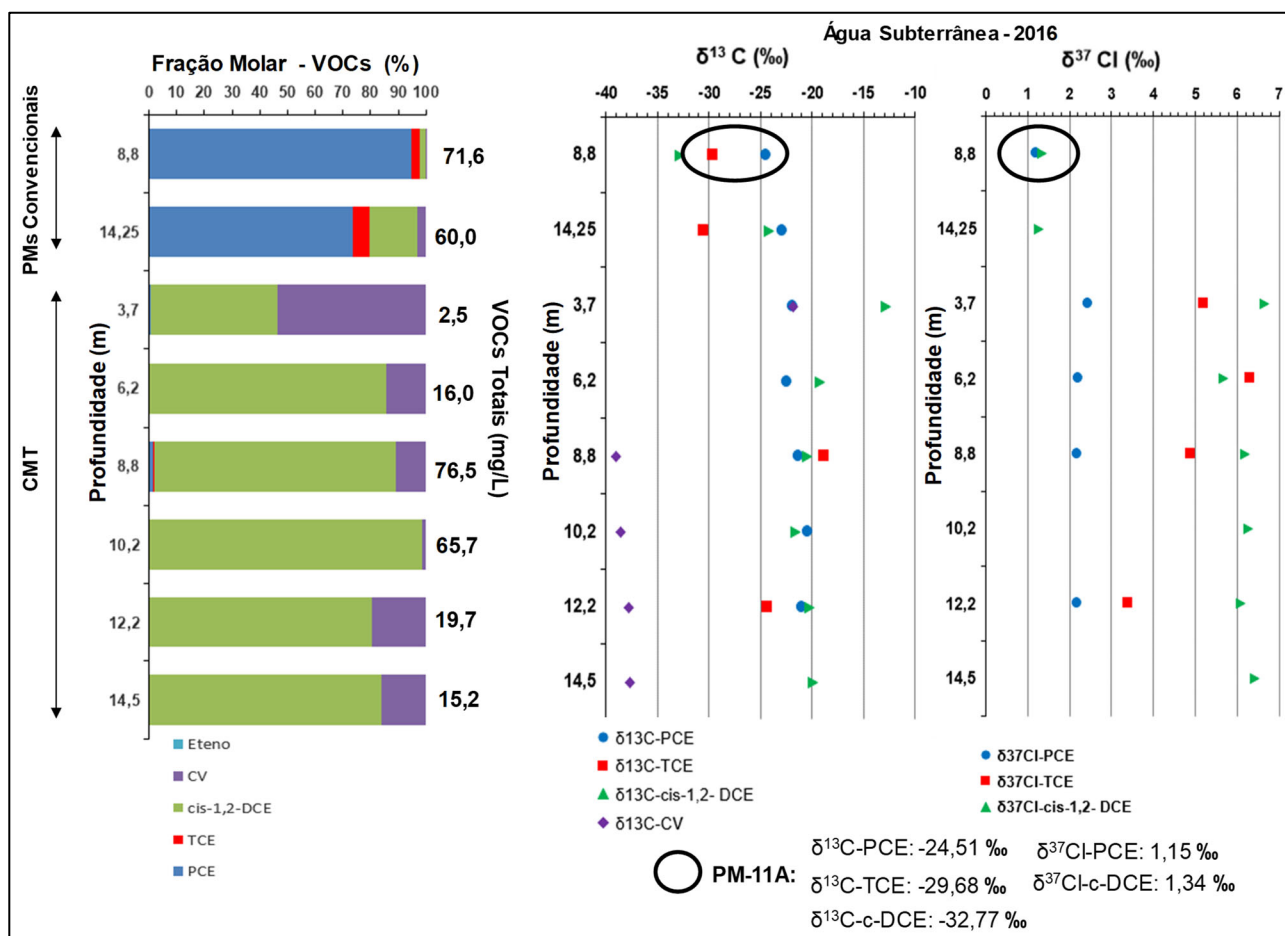


Figura 81. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para os poços convencionais (PM-11A, PM-11B) e o poço CMT para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2016
O círculo preto indica a assinatura isotópica da fonte (PM-11A)

Uma composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ -PCE de -24,51 ‰ e $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE de 1,15 ‰ é detectada para o PCE. Valores mais empobrecidos de $\delta^{13}\text{C}$ -TCE (-29,68 ‰) e $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE (-32,77 ‰) em relação ao PCE são detectados, indicando a formação inicial destes subprodutos. Para a assinatura ^{37}Cl , já se observa a presença de $\delta^{37}\text{Cl}$ cis-1,2-DCE (1,34 ‰) de forma um pouco mais enriquecida que o PCE original, indicando a degradação do cis-1,2-DCE e a potencial formação de cloreto de Vinila.

O poço de monitoramento PM-11B apresenta uma composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ -PCE de -22,97 ‰ indicando um enriquecimento de PCE, em relação ao PM-11A. Esse padrão corrobora a diminuição da fração molar de PCE e o aumento da fração de molar de TCE, cis-1,2-DCE e cloreto de vinila. A composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ -TCE (-30,56 ‰) e $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE (-24,03 ‰) é mais empobrecida que o PCE indicando a formação destes subprodutos. Apesar da assinatura de cis-1,2-DCE ser mais empobrecida que o PCE junto ao ponto PM-11B (não indicando claramente o

potencial de geração de cloreto de vinila) nota-se que sua assinatura é mais enriquecida que do PCE original (-24,51 ‰).

Para as assinaturas $\delta^{37}\text{Cl}$, somente o $\delta^{37}\text{Cl}$ – cis-1,2-DCE foi analisado, sendo reportada uma composição de 1,26‰. Esta composição é próxima à obtida junto ao poço PM-11A. Portanto, apesar da detecção de cloreto de vinila na análise química do poço PM-11B, os dados isotópicos não demonstram de forma clara sua formação.

Os poços CMT indicam um enriquecimento das assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -PCE (3,7m: -21,90 ‰; 6,2 m: -22,50 ‰; 8,8 m: -21,40 ‰; 10,2 m: -20,50 ‰ e 12,2 m: -21,00 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE (3,7m: 2,40 ‰; 6,2 m: 2,17 ‰; 8,8 m: 2,13 ‰; 12,2 m: 2,13 ‰) em relação ao PM-11A, indicando degradação do PCE original ($\delta^{13}\text{C}$ -PCE de -24,51 ‰ e $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE de 1,15 ‰). Logo, as assinaturas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ -PCE e $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE, juntamente à avaliação da proporção molar dos VOCs são linhas de evidência que corroboram a presença de degradação do PCE, potencialmente vinculado a introdução artificial de carbono orgânico pela bentonita usada no poço CMT.

As análises de $\delta^{13}\text{C}$ -TCE (8,8 m: -18,9 ‰) e de $\delta^{37}\text{Cl}$ -TCE (3,7m: 5,15 ‰; 6,2 m: 6,26 ‰; 8,8 m: 4,84 ‰ e 12,2 m: 3,36‰) indicam um enriquecimento do TCE em relação ao PCE, sugerindo que o TCE é potencialmente gerado a partir do PCE e posteriormente degradado para cis-1,2-DCE. Em 12,2 m de profundidade, a análise de $\delta^{13}\text{C}$ -TCE (-24,4 ‰) indica um TCE mais empobrecido que o PCE, não corroborando o cenário observado na assinatura de $\delta^{37}\text{Cl}$ -TCE.

Para o cis-1,2-DCE, nota-se a detecção de valores mais enriquecidos que o PCE e o TCE, para as assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ (3,7m: -12,70 ‰; 6,2 m: -19,20 ‰; 8,8 m: -20,04 ‰; 12,2 m: -20,10 ‰ e 14,5 m: -19,8 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (3,7m: 6,66 ‰; 6,2 m: 5,67 ‰; 8,8 m: 6,19 ‰; 10,2 m: 6,27 ‰; 12,2 m: 6,09 ‰ e 14,5 m: 6,41 ‰), indicando sua degradação e a formação de cloreto de vinila. Em 10,20m, a composição $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE (-21,50 ‰) é levemente mais empobrecida que o PCE detectado nessa profundidade (-20,50 ‰), indicando a formação continuada de cis-1,2-DCE e sua degradação de forma mais incipiente.

A evidência da degradação de cis-1,2-DCE e a formação inicial de cloreto de vinila é comprovada pelas assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ -CV (3,7m: -21,7 ‰; 8,8 m: -38,90 ‰; 12,2 m: -37,70 ‰ e 14,5 m: -37,60 ‰). Tais assinaturas são mais empobrecidas em relação ao cis-1,2-DCE e ao PCE, indicando a formação inicial de cloreto de vinila, sem indícios da sua degradação e respectiva formação de eteno.

Na campanha de 2017 (Figura 82), uma mudança das proporções molares junto aos poços CMT e do enriquecimento isotópico de alguns compostos, tanto nos poços convencionais como no CMT dão indícios do efeito aumentado da biodegradação ao longo de um ano de monitoramento.

No poço PM-11A as assinaturas isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ -PCE de -23,90 ‰ e $\delta^{37}\text{Cl}$ -PCE de 1,78 ‰ indicam um pequeno enriquecimento de PCE entre as campanhas de 2016 e 2017. Nota-se ainda que, de uma campanha para a outra, há um enriquecimento das assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE (-29,2 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ -cis-1,2-DCE (3,44 ‰). Este padrão indica uma degradação do PCE original, com a formação evolutiva de cis-1,2-DCE e sua degradação. Não há, entretanto, uma modificação

significativa das proporções molares de PCE em relação a 2016 que de fato indiquem esse processo.

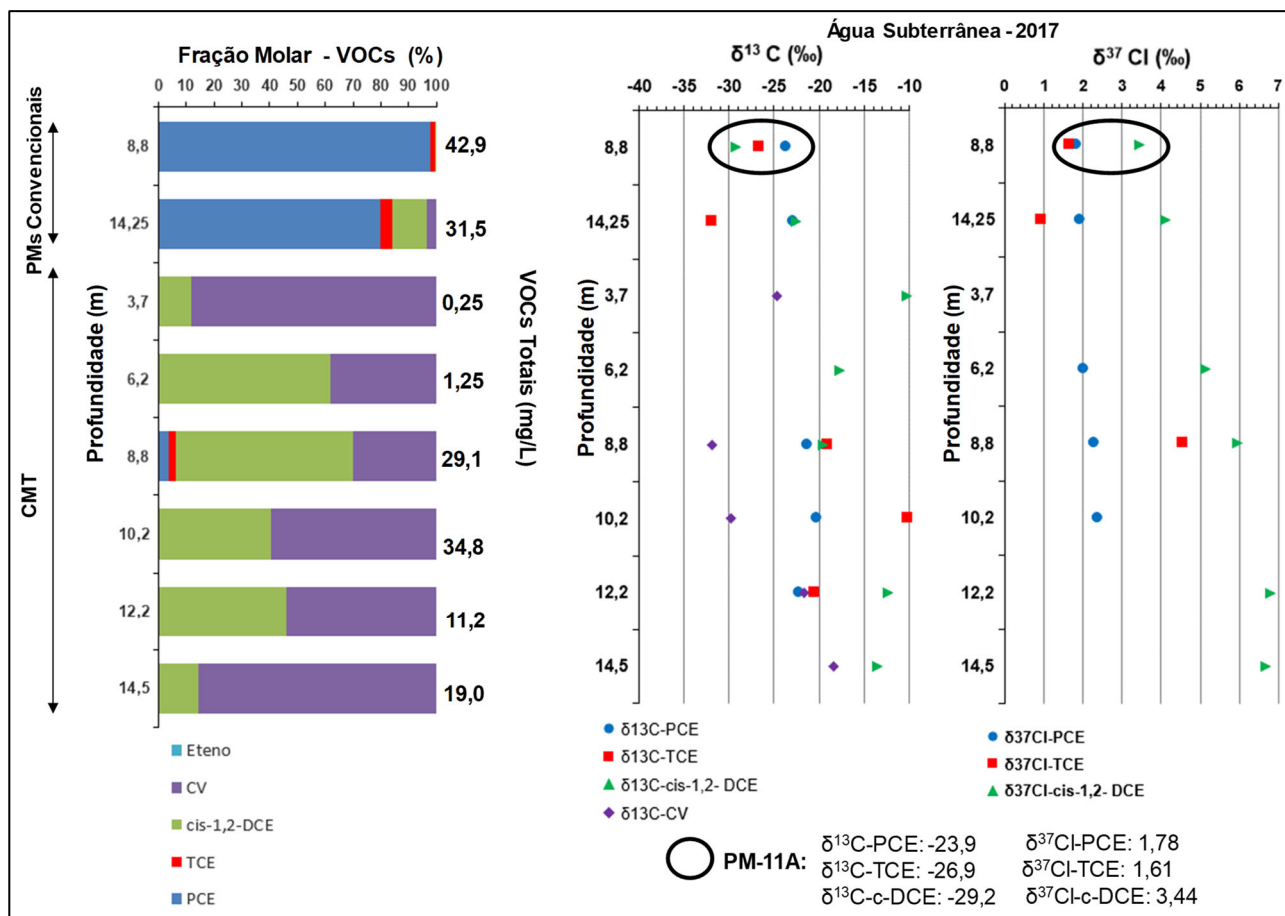


Figura 82. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para os poços convencionais (PM-11A, PM-11B) e o poço CMT para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2017. O círculo preto indica a assinatura isotópica da fonte (PM-11A).

Para o poço convencional PM-11B, não há uma variação da composição isotópica de PCE (-23,1 ‰) e TCE (-32,1 ‰) em relação à campanha de 2016. Entretanto, se observa um enriquecimento nas assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -cis-1,2-DCE (-22,6 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ -cis-1,2-DCE (4,11‰) indicando um potencial de degradação de cis-1,2-DCE e geração de cloreto de vinila. Esse processo de degradação é interpretado como sendo ainda incipiente, já que não é observada mudança na proporção molar.

Para as diferentes profundidades de monitoramento do poço CMT, não são observadas variações nas assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ para PCE e TCE. Em alguns pontos há uma dificuldade de comparação entre as campanhas de 2016 e 2017, devido à baixa concentração destes compostos e sua consequente detecção isotópica.

Em relação às assinaturas de cis-1,2-DCE, se observa um enriquecimento ao longo da campanha de 2017 em comparação a 2016 para $\delta^{13}\text{C}$ (3,7 m: -10,30 ‰; 6,2 m: -17,70 ‰; 8,8 m: -19,60 ‰; 10,2 m: -9,42 ‰; 12,2 m: -12,3 ‰ e 14,5 m: -13,6 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (3,7m: 7,35 ‰; 10,2 m: 7,71

‰; 12,2 m: 6,80 ‰ e 14,5 m: 6,67 ‰), indicando um aumento de sua degradação e a formação continuada de cloreto de vinila.

Esse padrão é corroborado pela variação das proporções molares, onde se observa um aumento da proporção de cloreto de vinila em relação ao cis-1,2-DCE ao longo de 2017.

O enriquecimento das assinaturas $\delta^{13}\text{C-CV}$ (8,8 m: -31,80 ‰; 10,2 m: -29,8 ‰; 12,2 m: -21,70 ‰ e 14,5 m: -18,4 ‰) também é observado para a campanha de 2017. É possível notar que junto aos pontos 12,2 m e 14,5 m, vinculados a porção basal do RAM, as assinaturas de CV são mais enriquecidas que o PCE, indicando o potencial de geração de eteno. Esse padrão ainda não é refletido na composição molar de VOCs.

Poço de Monitoramento Westbay

As assinaturas de $\delta^{13}\text{C-PCE}$ (16,8m: -22,50 ‰; 19,3 m: -22,20 ‰; 22,6 m: -21,50 ‰; 39,9 m: -19,60 ‰; 41,5 m: -21,20 ‰; 50,9 m: -22,40 ‰; 53,9 m: -23,20 ‰ e 55,5 m: -22,30 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (16,8m: -1,95 ‰; 19,3 m: 2,03 ‰; 35,1 m: 2,51 ‰; 39,9 m: 2,95 ‰; 50,9 m: -1,92 ‰; 53,9 m: 1,88 ‰ e 55,5 m: 2,06 ‰) são mais enriquecidas que as assinaturas obtidas junto ao ponto ao PM-11A (Figura 83), indicando uma composição mais degradada do PCE detectado nos horizontes de RAD e rocha, em relação ao PCE original, detectado no horizonte de SA/RAM ($\delta^{13}\text{C-PCE}$: -24,51 ‰ e $\delta^{37}\text{Cl-PCE}$: 1,15 ‰).

Em relação ao TCE, a composição $\delta^{13}\text{C-TCE}$ (16,8 m: -22,00 ‰; 19,3 m: -18,40 ‰; 22,6 m: -19,70 ‰; 35,1 m: -15,80 ‰; 36,6 m: -16,70 ‰; 39,9 m: -7,70 ‰; 41,5 m: -20,80 ‰; 50,9 m: -20,60 ‰; 53,9 m: -20,20 ‰ e 55,5 m: -21,70 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl-TCE}$ (35,1 m: 5,11 ‰; 39,9 m: 7,87 ‰; 50,9 m: -3,58 ‰; 53,9 m: 4,02 ‰ e 55,5 m: 3,55 ‰) são mais enriquecidas que o PCE detectado nestes pontos, indicando que há a geração de TCE a partir do PCE e sua posterior degradação para cis-1,2-DCE.

Ao longo de toda seção vertical, as assinaturas de $\delta^{13}\text{C-cis-1,2-DCE}$ (16,8 m: -14,70 ‰; 19,3 m: -14,00 ‰; 22,6 m: -10,40 ‰; 39,9 m: -19,60 ‰; 41,5 m: -18,50 ‰; 50,9 m: -20,20 ‰; 53,9 m: -19,50 ‰ e 55,5 m: -21,00 ‰) e $\delta^{37}\text{Cl-DCE}$ (15,3 m: 6,08 ‰; 16,8 m: 6,65 ‰; 19,3 m: 6,57 ‰; 35,1 m: 5,77 ‰; 39,9 m: 6,07 ‰; 50,9 m: 5,39 ‰; 53,9 m: 5,93 ‰ e 55,5 m: 5,30 ‰) são mais enriquecidas que o PCE, indicando sua degradação e a formação de cloreto de vinila.

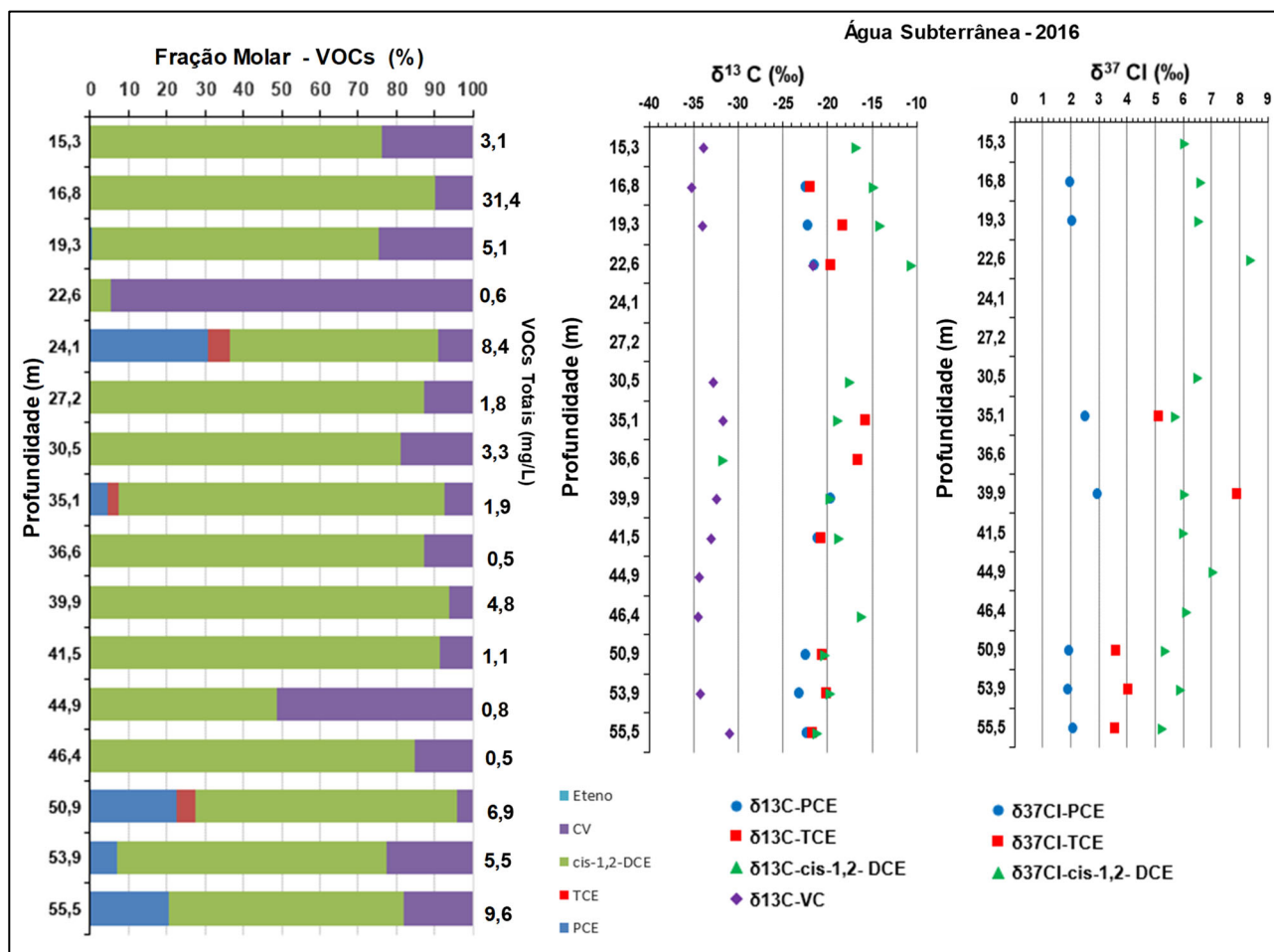


Figura 83. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para o poço Westbay para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2016

Em relação ao cloreto de vinila, nota-se, com base na Figura 83, que sua composição $\delta^{13}\text{C}$ (16,8 m: -35,10 ‰; 19,3 m: -33,90 ‰; 22,6 m: -21,50 ‰; 39,9 m: -32,30 ‰; 41,50 m: -32,90 ‰; 41,5m: -32,90 ‰; 53,9 m: -34,10 ‰ e 55,5 m: -30,80 ‰) é sempre mais empobrecida que a composição $\delta^{13}\text{C}$ do PCE e do cis-1,2-DCE, indicando que o estágio de degradação avança na sua geração a partir da degradação de cis-1,2-DCE, não havendo indícios de sua degradação e formação de eteno.

Ao longo da campanha de 2017 (Figura 84), o padrão mais notável de mudança em relação a 2016 é associado a variação das assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -CV na porção superficial do RAD (16,8 m: -26,60 ‰; 19,3 m: -21,80 ‰; 22,6 m: -18,20 ‰), onde se observa um enriquecimento de sua assinatura, por vezes mais enriquecido que o PCE e o cis-1,2-DCE. Esse é um indicio da degradação de cloreto de vinila e o processo incipiente de formação de eteno. Vale ressaltar que eteno (0,54 mg/L) já é detectado junto ao ponto 19,3m, corroborando esse cenário.

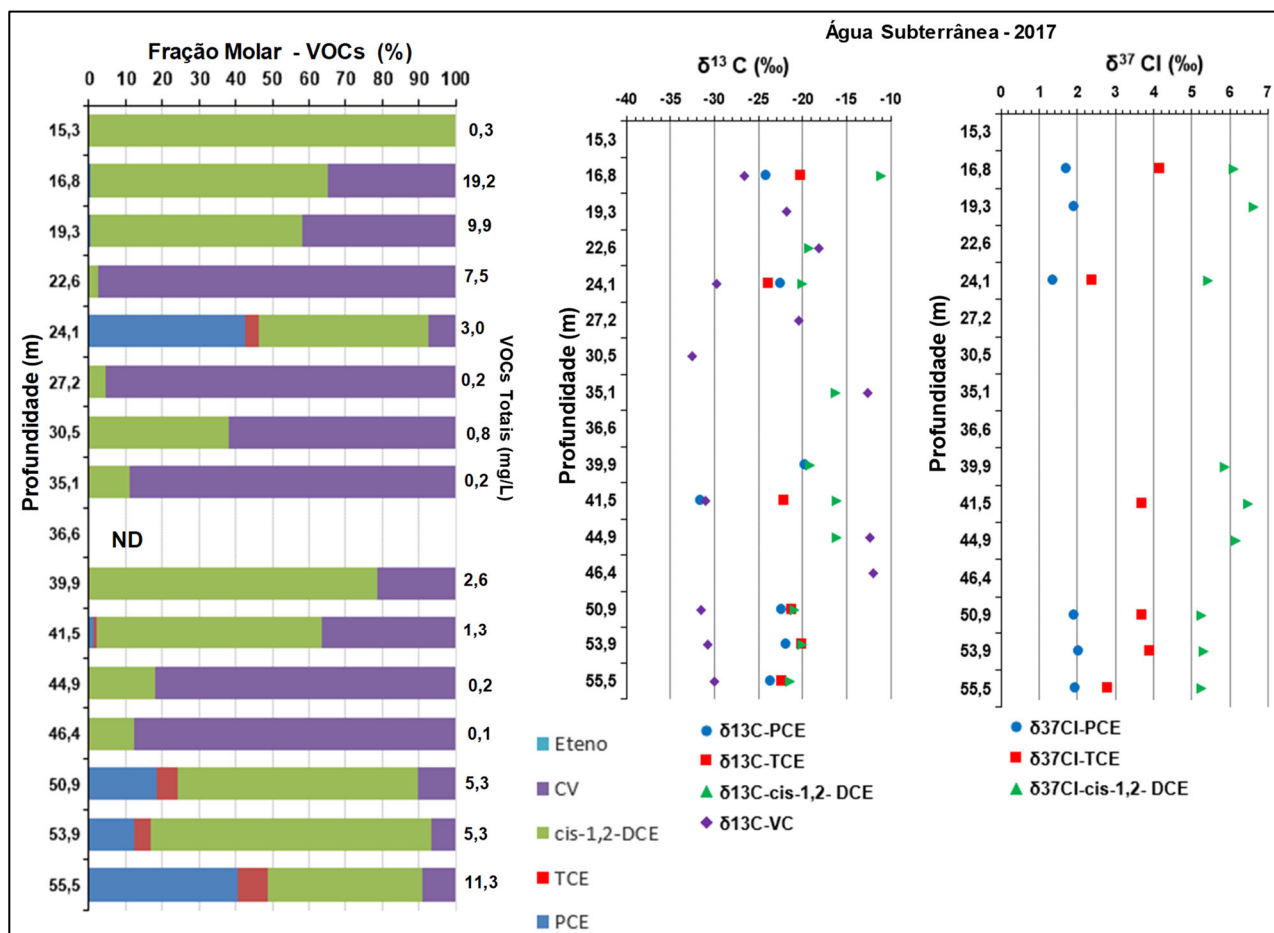


Figura 84. Análise comparativa entre a fração molar e a composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰) dos compostos PCE, TCE, cis-1,2-DCE e Cloreto de Vinila para o poço Westbay para a campanha de amostragem de água subterrânea de 2017

* ND: Não detectado

Nas profundidades de 35,1m, 44,9 m e 46,4 m, também se observa um enriquecimento das assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -CV (35,1m: -12,60 ‰; 44,9 m: -12,30 ‰ e 46,4 m: 12,00 ‰) e um aumento da proporção de cloreto de vinila em relação ao cis-1,2-DCE. Esse cenário é indicativo da geração de cloreto de vinila e a potencial formação de eteno, ainda não detectada nas análises químicas nestas profundidades.

Comparação de Assinaturas de PCE

A Figura 85 apresenta a variação da proporção molar de PCE em função de suas assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ ao longo das campanhas de monitoramento de 2016 e 2017.

Na fonte, onde a proporção molar é próxima do 100%, se observam concentrações mais empobrecidas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ em relação aos demais pontos. À medida que a proporção molar de PCE vai diminuindo, decorrente sua degradação, um enriquecimento isotópico é observado.

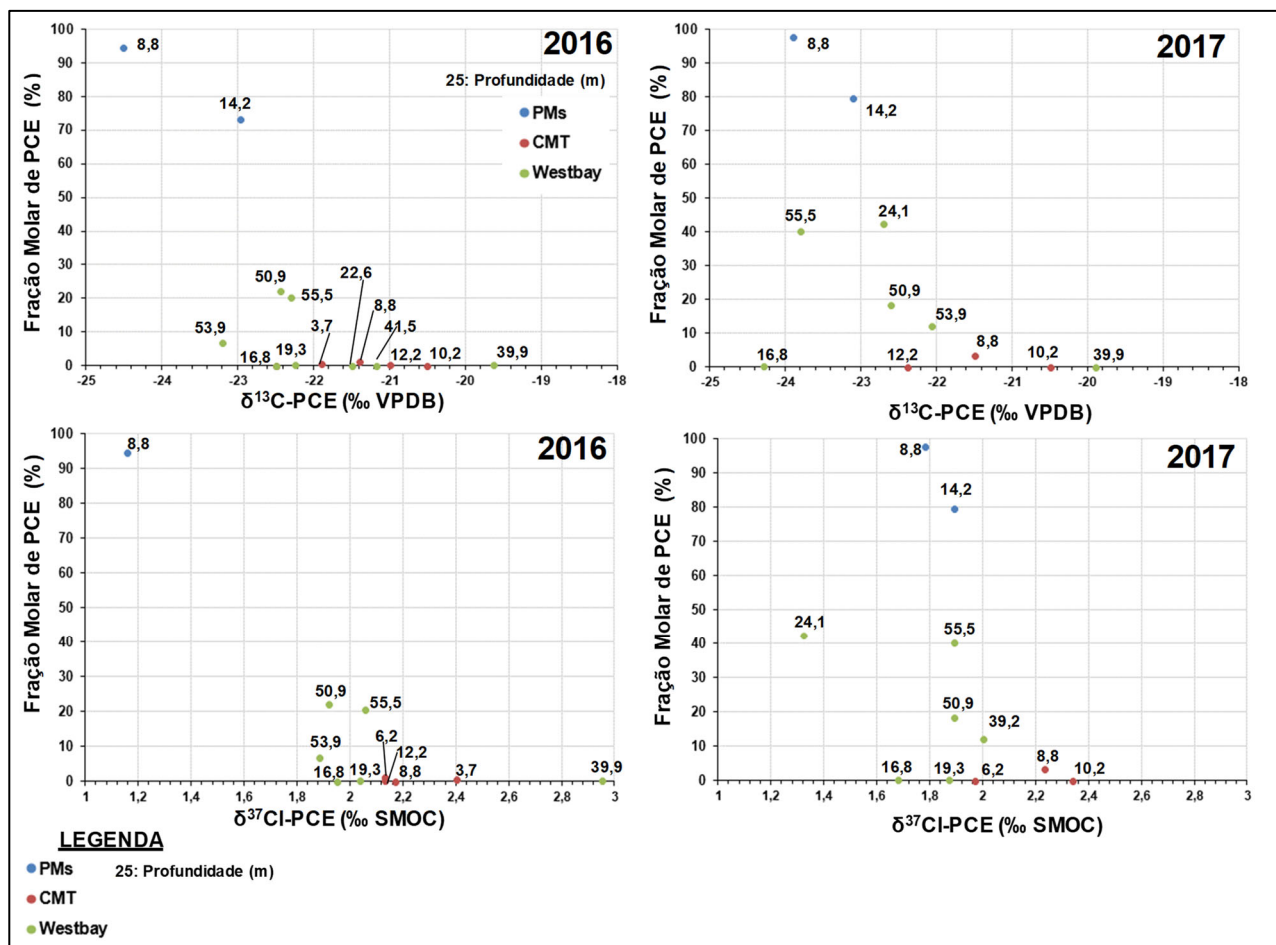


Figura 85. Análise da fração molar de PCE em função da composição isotópica $\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰) e $\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (‰) para as campanhas de amostragem de água subterrânea de 2016 e 2017

Desta forma, sugere-se que o PCE detectado em horizontes aquíferos mais profundos seja correlato à presença de um PCE degradado, seja associado ao PM-11A ou a fontes externas regionais.

A Figura 86 apresenta a abordagem isotópica dupla (*dual-isotope approach*), onde as assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ de PCE são plotadas graficamente e de forma conjunta.

Há uma boa correlação das assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ de PCE, principalmente ao longo da campanha de 2016. Nota-se um padrão de enriquecimento dos poços CMT e Westbay para ambas assinaturas, sugerindo que o PCE detectado tanto no PM-11B (14,2 m), como nos poços de monitoramento CMT (3,7 m, 6,2 m, 8,8 m e 12,2 m) e Westbay (16,8 m, 19,3 m, 39,9 m, 50,9 m, 53,9 m e 55,5 m) são correlatos à biodegradação do PCE. Esse padrão de relação entre assinaturas é mais disperso ao longo de 2017, havendo uma variação da assinatura de $\delta^{37}\text{Cl}$ (de forma mais empobrecida) junto aos pontos 16,8 m e 24,1 m.

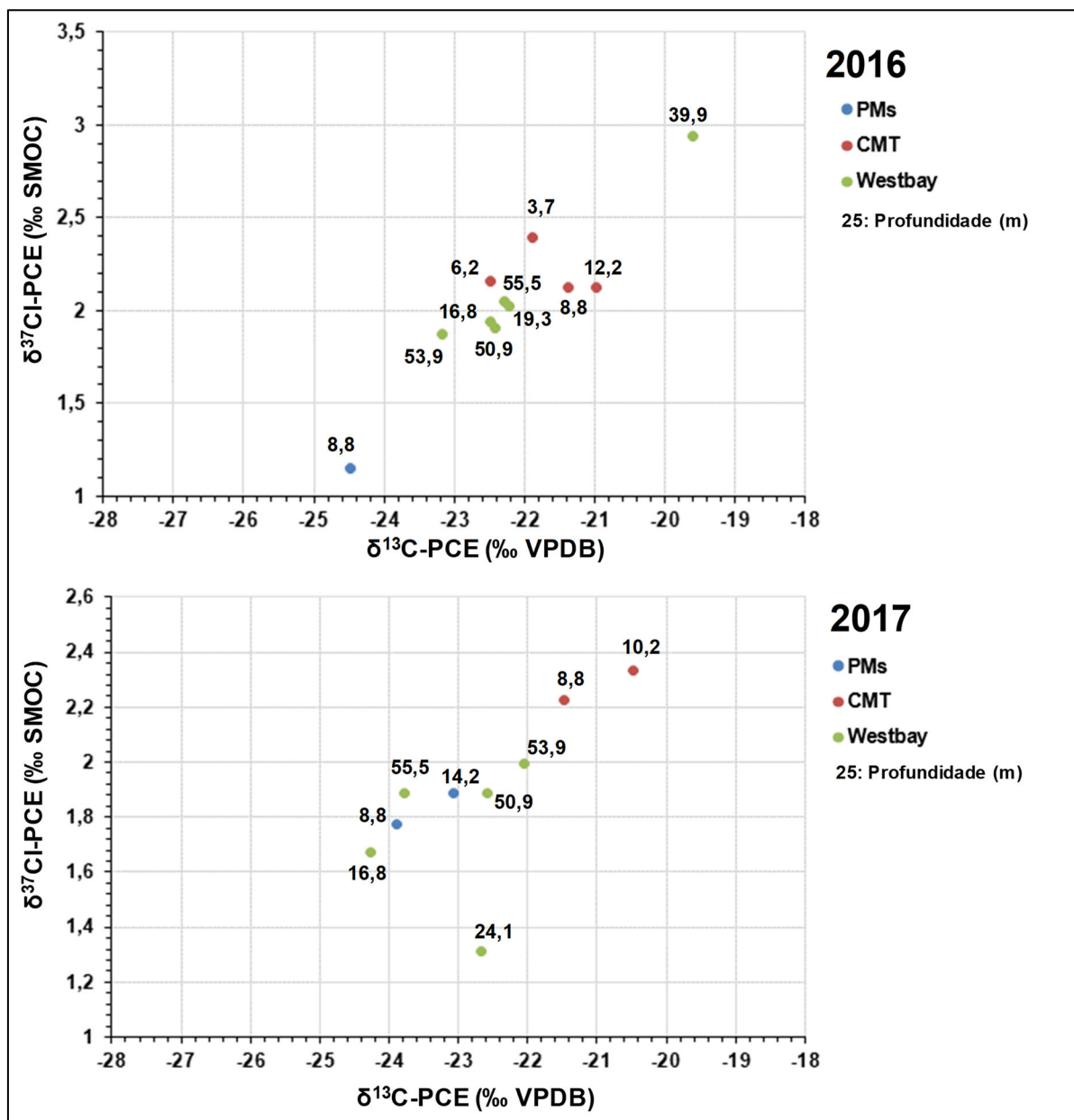


Figura 86. Avaliação conjugada das assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ de PCE para as campanhas de amostragem de água subterrânea de 2016 e 2017

5.7. Comparação dos Resultados Analíticos e Isotópicos de Rocha e Água Subterrânea

Durante o desenvolvimento do trabalho, dada a degradação induzida pela presença de TOC junto aos poços CMT, algumas amostras de rocha, que foram alvo da caracterização de VOCs ($\mu\text{g/g}$ rocha), foram também selecionadas para análise isotópica das assinaturas $\delta^{13}\text{C-PCE}$ e de seus produtos de degradação. O objetivo dessa análise consistiu na complementação do estudo de atenuação natural, já que a coleta das amostras de solo ocorreu anteriormente à instalação do poço CMT, não havendo na época da coleta, as anomalias químicas induzidas. Portanto, as amostras compreenderam a caracterização principalmente dos horizontes de RAM e RAD. O ANEXO 1 apresenta os resultados das análises isotópicas realizadas nos testemunhos de rocha. A Figura 87 apresenta o resultado das análises $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do perfil vertical do furo MP-01A.

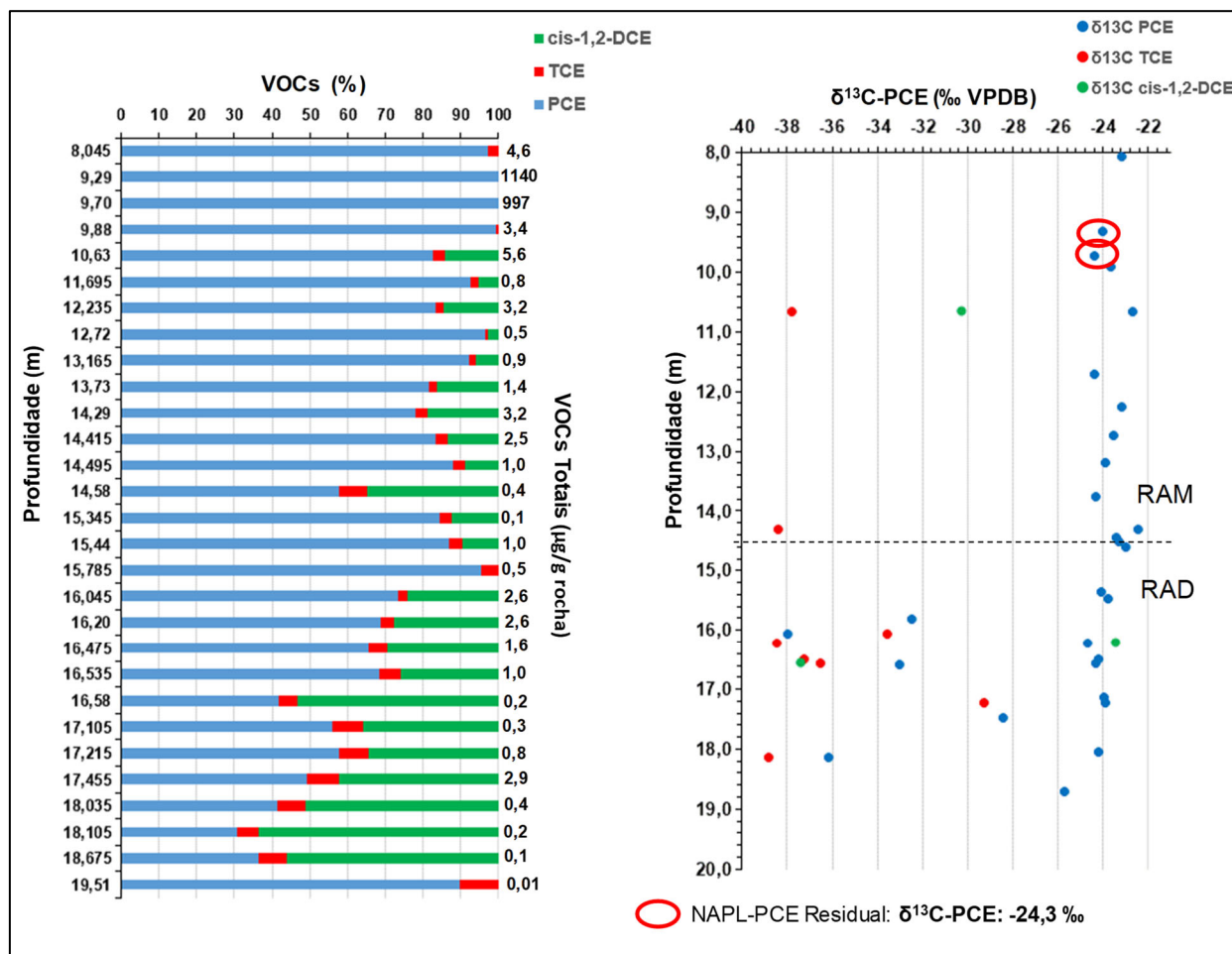


Figura 87. Assinaturas $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de VOCs em rocha e variação da proporção (%) de VOCs detectados nas amostras de rocha

Círculo vermelho representa as amostras com detecção de PCE residual. Linha tracejada indica a zona de transição entre os horizontes de rocha alterada mole e rocha alterada dura.

A composição do PCE-Residual varia entre -24,29 ‰ e -23,96 ‰ e, portanto, corrobora as premissas de interpretação dos dados isotópicos em água, utilizando o PM-11A (-24,51 ‰) como assinatura da composição isotópica da fonte.

Um leve padrão de enriquecimento da assinatura do $\delta^{13}\text{C}$ -PCE é observado ao longo do perfil vertical do horizonte de RAM e na zona de transição RAM-RAD, com valores máximos de enriquecimento variando de -22,36 ‰ (14,29 m) e -22,90 ‰ (14,58 m). Nestas profundidades, as proporções de PCE variam de 78,0% a 57,5%, havendo a detecção de TCE (3,5% a 7,5%) e cis-1,2-DCE (18,5% a 35,0%), indicando a presença de biodegradação natural. Estes dados são concordantes ao observado no poço PM-11B (14,5m), cuja proporção molar de PCE é de 73,5% e sua composição $\delta^{13}\text{C}$ -PCE é de -22,97 ‰.

Este fato indica que a assinatura do PCE detectado na matriz da rocha ao longo do horizonte de RAM é concordante ao observado na água subterrânea e reflete o padrão de degradação do aquífero. Em termos de concentração, os cálculos teóricos na água do poro são inferiores aos detectados nos poços de monitoramento, dificultando, por sua vez, a correlação entre o PCE detectado na matriz rocha e o PCE dissolvido no aquífero e detectado nos poços de monitoramento.

Ao longo do horizonte de RAD, uma modificação do padrão isotópico é observada. Parte das assinaturas se mantém próximas à assinatura do NAPL Residual, não havendo um fracionamento significativo. Outras amostras se apresentam bem mais empobrecidas em relação ao PCE, com assinaturas variando de -24,10 ‰ a -38,4‰. Estes dados não corroboram as proporções de VOCs observadas, onde há um decréscimo da proporção de PCE e o aumento da proporção de cis-1,2-DCE na matriz. O perfil esperado é de que as assinaturas isotópicas de PCE estivessem mais enriquecidas que o PCE original. Portanto, o dado é indicativo que a ferramenta CSIA em rocha coletados ao longo do horizonte de RAD não estão mapeando os efeitos da degradação do PCE presente na matriz da rocha e sim outros processos.

A Figura 88 apresenta a análise comparativa entre os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ -PCE detectados nos poços de monitoramento e nas amostras de rocha. Os círculos vermelhos representam a assinatura $\delta^{13}\text{C}$ -PCE da fonte de contaminação. Os círculos de cor roxa representam as assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -PCE associadas à sua degradação natural. Ao longo do horizonte de RAM há uma concordância entre os resultados obtidos nas amostras de rocha e de água subterrânea, sem considerar os efeitos da degradação induzida pelo poço CMT (círculos em azul claro). No horizonte de RAD, assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ -PCE das amostras de água subterrânea coletados no poço Westbay também apresentam os efeitos da degradação natural do PCE. Entretanto, esse padrão não é observado na matriz da rocha. Na matriz, dois padrões principais são encontrados, sendo um muito próximo das condições isotópicas detectadas no PCE original (círculos em preto) e outro muito mais empobrecido (círculos em bege).

Sugere-se, portanto, uma certa variabilidade entre o contaminante presente em fase dissolvida e que é degradado, e o contaminante presente na matriz da rocha.

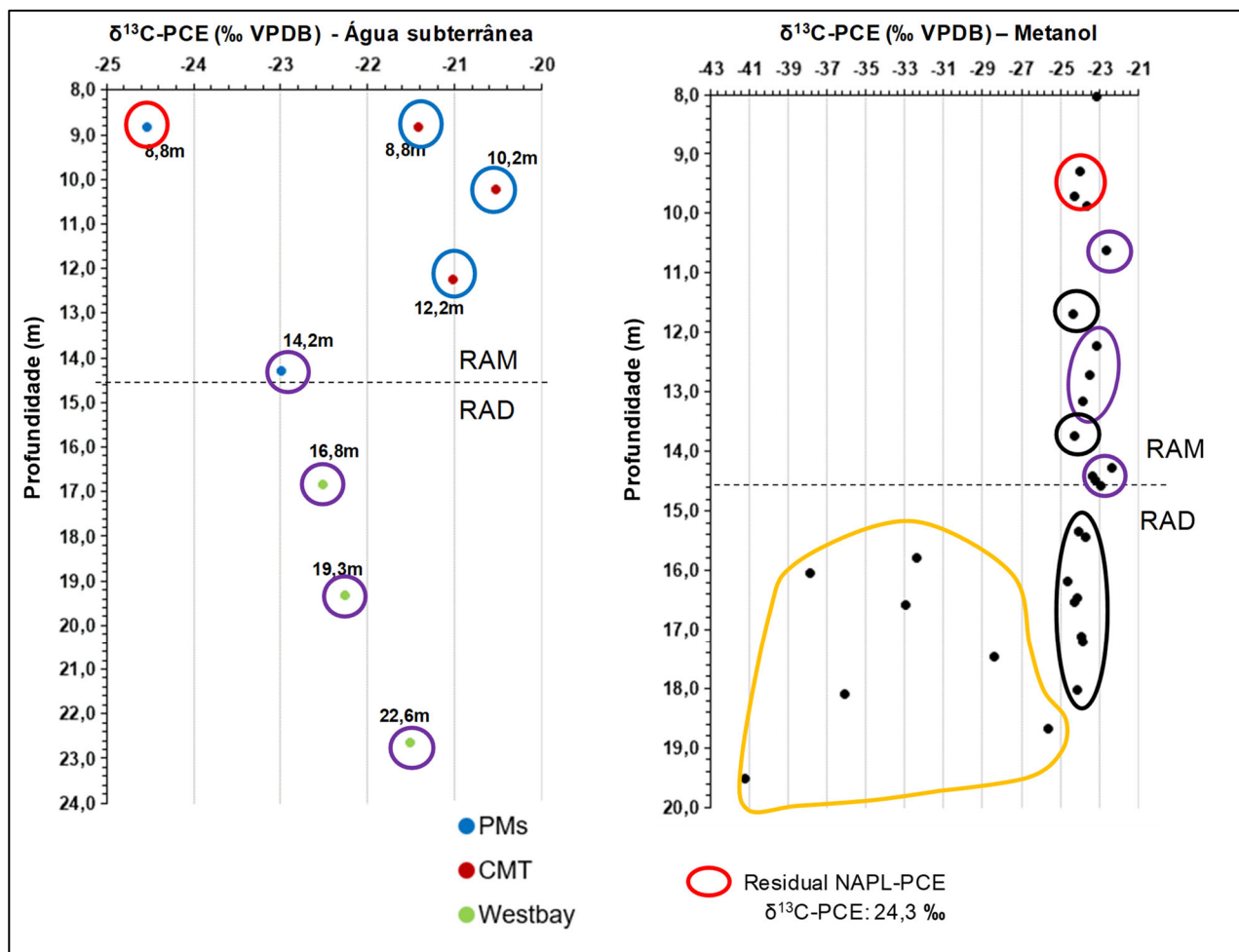


Figura 88. Análise Comparativa entre as Assinaturas $\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰) detectadas em água subterrânea e nas amostras de rocha ao longo da profundidade. Contornos de diferentes cores representam diferentes processos de degradação e mecanismos de transporte.

No intuito de se melhorar a compreensão do padrão isotópico detectado na matriz da RAD, o critério litológico foi considerado como potencial condicionante do padrão observado. A Figura 89 apresenta a sobreposição de fotos dos testemunhos, tiradas entre cada manobra de perfuração e os resultados das análises $\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰) e da concentração de PCE da água do poro (mg/L). As amostras representam preferencialmente contatos geológicos ou o topo e a base de zonas de fratura. O padrão isotópico observado apresenta um aparente condicionante litológico ou mineralógico. As porções referentes ao gnaiss fino ou pegmatito, mineralogicamente ricos em quartzo e feldspato, apresentam um padrão de assinaturas mais próximas do PCE original. Por sua vez, as amostras correlatas às zonas mais ricas em biotita, associadas ao biotita-quartzo-gnaiss, possuem uma composição isotópica mais empobrecida em relação ao NAPL original, indicando um fracionamento inverso.

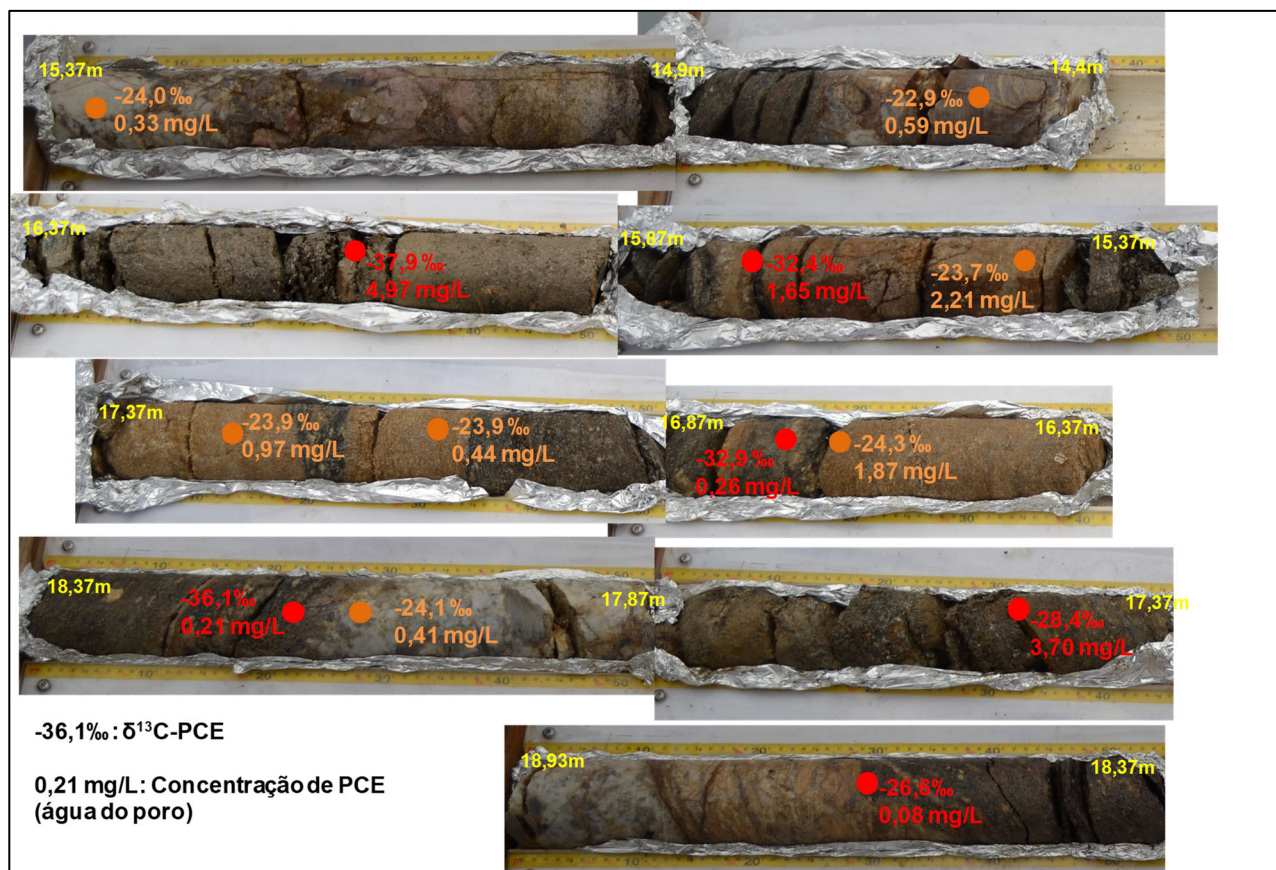


Figura 89. Análise Comparativa entre as Assinaturas $\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰) e concentrações de PCE (mg/L) detectadas as amostras de água

Cores marrom representam os resultados de amostras de rocha coletadas em zonas mais quartzo-feldspáticas e cores vermelhas representam os resultados das amostras coletadas em zonas mais ricas em biotita.

Como modelo proposto, sugere-se que as amostras de rochas mais ricas em biotita reflitam uma composição isotópica $\delta^{13}\text{C-PCE}$ distinta em relação ao detectado na fase dissolvida, indicando o potencial efeito da dupla porosidade existente nessas rochas. Esse cenário corrobora os fundamentos anteriormente apresentados quanto à capacidade de retenção de massa de contaminantes ao longo da matriz da rocha no horizonte de RAD. Apesar da avaliação dos dados analíticos de rocha não indicarem neste caso uma relevância quanto à proporção da massa retida nesse horizonte, os efeitos adversos relacionados à manutenção de concentrações acima dos limites de potabilidade são elevados. Logo, a caracterização adequada deste horizonte é parte fundamental na elaboração de um modelo conceitual e na definição de estratégias de remediação.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A área é composta por uma sequência de rochas metamórficas, que em microescala apresenta uma variação litológica entre zonas mais leucocráticas, predominantemente quartzo-feldspáticas, por vezes pegmatíticas, e zonas mais ricas em biotita e quartzo, associadas a bandamentos centimétricos, tipicamente associados a texturas gnáissicas. Veios de quartzo, com espessura centimétrica cortam esta rocha. Tais rochas se encontram em diferentes estados de alteração ou intemperismo, apresentando características geomecânicas e hidráulicas distintas.

As porções de solo de alteração (SA), rocha alterada mole (RAM) e rocha alterada dura (RAD) foram classificadas de acordo com o grau de alteração dos minerais, existência de feições de oxidação, o grau de coesão táctil e em relação às características de avanço dos métodos de perfuração. O critério de Vaz (1996) se mostrou aplicável na tentativa de se classificar os horizontes de intemperismo e de interesse, de modo que todos os pesquisadores envolvidos no projeto pudessem ter uma homogeneização da informação.

Hidraulicamente, os horizontes de SA, RAM e RAD constituem horizontes aquíferos de porosidade dupla, de acordo com os resultados obtidos nas análises físicas e químicas. A porosidade intergranular é mais marcante nos horizontes de SA e RAM, desenvolvida pelo intemperismo químico dos minerais, onde se observam texturas e valores de porosidade da matriz correlatas à classificação textural e física de sedimentos. No horizonte de RAD, apesar do aumento do grau de coesão da matriz, impedindo o avanço de trado ocos helicoidais, ainda se observa a presença de porosidade intergranular. Apesar dos dados físicos de rocha não terem sido coletados em profundidades acima de 20 m, sugere-se, mediante as descrições visuais dos testemunhos de sondagem, um decréscimo das feições de alteração intempérica da matriz da rocha, a partir de 25 m de profundidade. Neste caso, assume-se que a partir dessa profundidade, para o cenário geológico da área de estudo, que os valores de porosidade da matriz são muito baixos, próximos a zero, sendo, portanto, a porosidade intergranular associada a matriz, baixa ou inexistente.

As análises químicas de rocha permitiram definir a presença de PCE em valores de saturação indicativos de *NAPL*, em zonas discretas do perfil vertical avaliado, preferencialmente associados ao contato entre os litotipos encontrados ao longo dos horizontes de SA e RAM. Estas localidades abrigam 99% da massa de VOCs totais.

Vale ressaltar que nestes horizontes, dada a presença de uma camada sedimentar sobreposta, não há o particionamento do contaminante para a fase vapor.

A presença de PCE como fase residual permite uma alimentação contínua da pluma de contaminação via dissolução, sendo os mecanismos de advecção e dispersão mecânica favoráveis para o espalhamento horizontal e vertical da contaminação.

Na zona de transição entre o RAM e o RAD se observa uma gradação vertical da contaminação presente na matriz da rocha, sugerindo certo grau de conexão hidráulica com zonas aquíferas mais rasas e mais impactadas e o efeito da porosidade da matriz no processo de retenção do contaminante dissolvido. Portanto, a presença do impenetrável à perfuração com trados ocos helicoidais, neste caso, não indica a descontinuidade vertical da contaminação. Neste modelo, a mobilidade do contaminante é inferida como sendo associada principalmente à porosidade secundária e a retenção de massa associada à porosidade da matriz.

Apesar da massa de VOCs no horizonte de RAD representar apenas 1% do total (entre 6 e 20 m de profundidade), concentrações teóricas de água variando de 1 a 10 mg/L são encontradas na matriz da rocha. Assume-se que esta capacidade de retenção de massa de contaminantes ao longo da matriz da rocha no horizonte de RAD pode gerar uma manutenção contínua de input de

concentrações em fase dissolvida, havendo potencial persistência de concentrações acima dos limites de potabilidade.

Dependendo dos gradientes hidráulicos verticais existentes e do arranjo geométrico e hidráulico do sistema de fraturas, o espalhamento vertical da contaminação para níveis mais profundos pode ser continuamente alimentado pela massa existente na matriz da rocha.

No contexto da área de estudo, a caracterização adequada da porção superficial do horizonte de RAD é, portanto, parte fundamental na elaboração de um modelo conceitual e no direcionamento e definição de estratégias de remediação. Neste estudo de caso, mesmo o horizonte de RAD não indicando uma relevância significativa quanto à proporção da massa retida, dado os resultados obtidos, se propõe que ações de controle hidráulico ou remediação devem ser conceitualmente consideradas para eliminação ou gerenciamento da contaminação nesse horizonte.

Em profundidades acima de 25 m, o efeito da retenção de massa na matriz da rocha é considerado como desprezível na área de estudo, dada a diminuição dos efeitos do intemperismo da rocha. Neste caso, o armazenamento e o fluxo do contaminante passa a ser controlado unicamente pelo sistema de fraturas, que constitui a porosidade secundária da rocha. Assim, o entendimento da geometria, densidade, abertura hidráulica e transmissividade dos sistemas de fraturas passa a ser o pilar da criação de modelos conceituais de fluxo e transporte de contaminantes nestas profundidades.

Em zonas mais profundas, a presença de impactos foi verificada, com destaque às concentrações detectadas entre 50,9 e 55,5 m. Sugere-se, com base nos resultados isotópicos, certa relação com as zonas aquíferas mais rasas e potencialmente com fontes externas, de caráter mais regional. Os dados de carga hidráulica indicam uma forte horizontalidade do padrão de fluxo nesta profundidade, sugerindo também potenciais efeitos de fontes regionais de contaminação.

Os resultados analíticos e isotópicos dão indícios claros da reatividade existente no meio aquífero fraturado, com destaque ao topo do horizonte de RAD. Os dados indicam a acentuada ou total degradação do PCE, havendo a predominância de cis-1,2-DCE e cloreto de vinila. Há também indícios da produção natural continuada de cloreto de vinila a partir da degradação de cis-1,2-DCE, com formação incipiente de eteno.

A introdução de carbono orgânico total, proveniente da bentonita usada para instalação do CMT criou uma condição química mais favorável para degradação de PCE ao longo do horizonte de SA e RAM. Os dados indicam que o processo de degradação se encontra atualmente ativo na área. O PCE detectado próximo à zona de influência do CMT possui uma composição isotópica bem enriquecida, indicando sua degradação. Os dados de proporção molar indicam a predominância de cis-1,2-DCE e cloreto de vinila. Os dados isotópicos são indicativos da geração continuada de cloreto de vinila e da sua degradação incipiente.

Este modelo não é verificado junto aos poços convencionais e nos testemunhos de rocha, sugerindo que em condições naturais, o padrão de degradação de PCE não é tão acentuado devido à elevada massa detectada nos horizontes de SA e RAM.

Com base nesses resultados, a utilização de ações de remediação baseadas no uso de agentes bioestimuladores para promoção da degradação completa da cadeia de etenos clorados é apontada como promissora

7. CONCLUSÕES

A metodologia de investigação de aquíferos fraturados segundo o método *Discrete Fracture Network* (DFN) se mostrou aplicável e bastante eficaz na elaboração do modelo conceitual no contexto geológico de rochas cristalinas intemperizadas e não intemperizadas.

A maximização da recuperação de testemunhos de rocha é premissa fundamental para aplicação desta metodologia. Dadas à baixa qualidade geomecânica das rochas em grau de intemperismo elevado, os métodos de perfuração em campo exigem o uso de amostradores ou modificações específicas do sistema de perfuração, normalmente não usados no dia a dia do mercado de consultoria ambiental. A resolução amostral de rocha deve ser maximizada, de modo a garantir uma boa representatividade espacial do perfil perfurado. Os critérios de seleção das amostras devem ser balizados preferencialmente em zonas de variação litológica em microescala, assim como nas proximidades de fraturas.

Os dados derivados das análises químicas e físicas de rocha são fundamentais para criação do modelo geológico de detalhe da área e para quantificação da massa de contaminantes existente nos diferentes compartimentos litológicos e de intemperismo. Esses dados constituem a base do método *DFN*.

A utilização de poços de monitoramento multiníveis para caracterização de zonas discretas do aquífero deve ser utilizado preferencialmente, em detrimento ao uso de poços convencionais. Poços de monitoramento em zonas discretas permitem definir em maior detalhe a distribuição das cargas hidráulicas e as características hidroquímicas dos aquífero ao longo de seu perfil vertical.

Cuidados relativos ao isolamento hidráulico do furo de sondagem, previamente à instalação dos poços, e a escolha adequada dos materiais que compõem o perfil construtivo dos poços, são necessários. Isso remete à elaboração de um planejamento sistemático e prévio de todas as ações sequenciais de investigação.

A avaliação conjunta dos dados permitiu a caracterização do perfil de contaminação da área. Os dados indicam que 99% da massa de VOCs totais encontra-se nos horizontes de solo de alteração e rocha alterada mole. Condições de saturação residual do PCE foram encontradas, indicando uma alimentação continuada da pluma de contaminação, sendo os mecanismos de advecção e dispersão mecânica favoráveis para o espalhamento horizontal e vertical da contaminação nestes horizontes.

Os dados indicam que os efeitos do intemperismo modificam as condições físicas da matriz das rochas, favorecendo a interação do contaminante com a matriz. Esse padrão é observado mesmo na zona de transição entre os horizontes de rocha alterada mole (RAM) e rocha alterada dura (RAD) e em alguns metros ao longo da rocha alterada dura. Portanto, a presença do impenetrável à perfuração com trados ociosos helicoidais, não é indicativo da descontinuidade vertical da contaminação. Apesar da massa de VOCs no horizonte de rocha alterada dura representar apenas 1% do total, a capacidade de retenção de massa de contaminantes ao longo da matriz da

rocha neste horizonte, pode gerar uma manutenção contínua de concentrações em fase dissolvida acima dos limites de potabilidade. Em profundidades mais elevadas, o efeito da capacidade de retenção de massa na matriz é considerado como desprezível, dada a diminuição dos efeitos do intemperismo da rocha. Portanto, em rochas sãs, o armazenamento e o fluxo do contaminante, passa ser controlado unicamente pelo sistema de fraturas.

Os resultados analíticos e isotópicos dão indícios claros da reatividade existente no meio aquífero fraturado, com destaque ao topo do horizonte de rocha alterada dura. Deste modo, a viabilidade da utilização de ações de remediação baseada na biodegradação é apontada como promissora.

A avaliação em detalhe do fluxo tridimensional de água subterrânea na área, em conjunto com os resultados obtidos no presente estudo, viabilizará a complementação e o aprimoramento do modelo conceitual de fluxo e transporte da área estudada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15847:2010 - Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento — Métodos de purga. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE) (1998). Geologia de Engenharia, pp.587
- Aravena, R. (2007). Anotações de Sala de Aula. Disciplina Earth 622. Isotope Geochemistry, University of Waterloo.
- Bertolo, R.A. (2017). Bases Técnicas para a Gestão de áreas contaminadas por solventes organoclorados em Aquíferos Fraturados. Tese de Livre Docência - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 117p.
- Bertolo, R., Alves, C., & Maximiano, A. (2017). Áreas Contaminadas. In: Geologia de Engenharia e Ambiental (1a ed., Vol. 3, pp. 227-251). São Paulo: ABGE.
- Becker, M.W., and Shapiro, A.M. (2000). Tracer transport in crystalline fractured rock: Evidence of non-diffusive breakthrough tailing. *Water Resources Research*, 36(7): 1677–1686, 2000.
- Beneteau, K.M., Aravena, R. and Frapé, S.K. (1999). Isotopic characterization of chlorinated solvents-laboratory and field results. *Organic Geochemistry*, 30: 739-753.
- Birgersson, L., Neretnieks, I. (1990). Diffusion in the Matrix of Granitic Rock: Field Test in Stripa Mine. *Water Resources Research*, 26 (11): 2833-2842.
- Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E.A., Frapé, S.K. (2000). Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: implications for assessment of natural attenuation. *Environmental Science & Technology*, 34 (13), 2768– 2772.
- Bradley, P.M. (2000). Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeology Journal*, 8: 104–111.
- Bradley, P.M., Lacombe, P.J., Imbrigiotta, T.E., Chapelle, F.H. and Goodell, D.J. (2009). Flowpath Independent Monitoring of Reductive Dechlorination Potential in a Fractured Rock Aquifer. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 29 (4): 46–55.
- Brown, R.A., Wilson, J.T., Ferrey, M. (2007). Monitored natural attenuation forum: The case for abiotic MNA. *Remediation Journal*, 17 (2): 127-137.
- Butler, E.C. and K.F. Hayes. (1999) Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide. *Environmental Science & Technology* 33: 2021-2027.
- Campos Neto, M.C. Orogenic systems from southwestern Gondwana: an approach to Brasileiro – Pan African cycle and orogenic collage in southeastern Brazil. In: Cordani, U.G., Milani, E.J.,

- Thomas Filho, A., Campos, D.A. (Eds.) (2000). *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, 335-365.
- Cavalcante, I.N. (1990). Estudo Hidrogeológico de Terreno Cristalino com Manto de Intemperismo – Área Piloto de Atibaia (SP). Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 123 p.
- CBH-AT- Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. (2011). Áreas de restrição e controle para captação e uso das águas subterrâneas no município de São Paulo, na região do Jurubatuba, São Paulo.
- Cecílio Jr., M.O. (2009). Estudo do comportamento de um túnel em solo residual de gnaiss por meio de ensaios triaxiais com controle de trajetórias de tensões. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 204 p.
- Cherry, J.A. (1999). Anotações de Sala de Aula. Disciplina Earth 458. Physical Hydrogeology, University of Waterloo.
- Companhia Estadual do Estado de São Paulo (2013). Planilhas de Avaliação de Risco à Saúde Humana. Disponível para download em <http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avaliacao/>. Página visita em Janeiro de 2018.
- Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE). 1975. Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 1 – Grande São Paulo. São Paulo. 3 vol.
- Dietrich, P.; Butler Jr., J.J.; Flaiß, K. (2008). A Rapid Method for Hydraulic Profiling in Unconsolidated Formations, *Groundwater*, 46 (2): 323–328.
- Domenico, P.A. and Schwartz, F.W. (1998). *Physical and Chemical Hydrogeology*, 2nd Edition, Editora, 824pp.
- Einarson. M.D. and Cherry, J.A. (2002) A New Multilevel Ground Water Monitoring System Using Multichannel Tubing. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 22, (4): 52-65
- Ferreira, S.A.M. (2018) Processos Microbiológicos associados à Degradação de Solventes Organoclorados na Água Subterrânea – Jurubatuba – São Paulo - SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 52pp.
- Futai, M.M.; Cecílio Jr., M.O., Abramento, M. (2013). Resistência ao Cisalhamento e Deformabilidade de Solos Residuais da Região Metropolitana de São Paulo. Solos das Regiões Metropolitanas de São Paulo e Curitiba. 512pp.
- Google Earth, disponível em <https://www.google.com.br/maps>. Acesso em Março de 2014.
- Gorecka, M., Gorecki, T. and Parker, B. L. (2001). Automated Cool On-Column Injection for Highly Sensitive Determination of Chlorinated Solvents in Soils and Rocks. 24th International

- Symposium on Capillary Chromatography and Electrophoresis, Las Vegas, Nevada, May 20-24.
- Hart, S.T., Alves F.M, Cho, J. (2007). Conceptual Model of Tropically Weathered and Fractured Crystalline Bedrock and its Implications for In Situ Chemical Oxidation. *In: U.S. EPA/ NGWA Fractured Rock Conference: State of the Science and Measuring Success in Remediation*, Portland, Main.
- Hasui, Y., Carneiro, C.D.R. and Coimbra, A.M. (1975). The Ribeira Folded Belt. *In: Revista Brasileira de Geociências*, 5 (4): 257-266.
- Hasui, Y. and Sadowski, G.R. (1976). Evolução geológica do Precambriano na região sudeste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 6 (3): 182-200.
- Hirata, R.C.A. and Ferreira, L.M.R. (2001). Os aquíferos de la Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade a poluição. *Revista Brasileira de Geociências*, 31 (1): 43-50.
- Huang, L., Sturchio, N.C., Abrajano, T., Heraty, L.J., and Holt, B.D. (1999). Carbon and Chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochemistry*, 30 (8): 777– 778.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Butler, B.J. (1999). Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and Field studies. *Environmental Science & Technology*, 33: 2733-2738.
- Hunkeler, D., R. Aravena, B.L. Parker, J.A. Cherry, and X. Diao (2003). Monitoring Oxidation of Chlorinated Ethenes by Permanganate in Groundwater Using Stable Isotopes: Laboratory and Field Studies: *Environmental Science and Technology*, 37, 4, 798-804
- Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A., and Parker, B.L. (2004). Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *Contaminant Hydrology*, 74 (1-4), 265-282
- Hunkeler, D. Aravena, D., Shouakar-Stash, O., Weisbrod, N., Nasses, A., Netzer, L., Ronen, D. (2011). Carbon and Chlorine Isotope Ratios of Chlorinated Ethenes Migrating through a Thick Unsaturated Zone of a Sandy Aquifer. *Environmental Science and Technology*, 45, 19, 8247-8253
- Hurley, J.C. (2003). Rock core investigation of DNAPL penetration and persistence in fractured sandstone. Master's thesis, Earth Sciences Department, University of Waterloo, pp. 370
- Interstate Technology Regulatory Council (2017). Characterization and Remediation in Fractured Rocks. Acesso realizado em Janeiro de 2018. Disponível para download em <https://fracturedrx-1.itrcweb.org/>;

- Juliani, C. (1992). O Embasamento Pré-Cambriano da Bacia de São Paulo. *In: Problemas Geológicos e Geotécnicos na região Metropolitana de São Paulo*. ABAS/ABGE/SBG-SP, São Paulo, pp.3-20.
- Keller, C. E., Cherry, J. A., Parker, B. L. (2004). New method for continuous transmissivity profiling in fractured rock. *Groundwater*, 52 (3): 352-67.
- Kennel, J.R. (2008). Advances in Rock Core VOC Analyses for High Resolution Characterization of Chlorinated Solvent Contamination in a Dolostone Aquifer. Master's Thesis, University of Waterloo, On, Canada.
- Kueper, B.H. and McWhorter, D.B. (1991). The behavior of Dense, Nonaqueous Phase Liquids in Fractured Clay and Rock. *Groundwater*, 25 (5): 716-728.
- L'Apicciarella, E. S. P. (2009) Contaminação e áreas de restrição de uso de água subterrânea no entorno do canal Jurubatuba em São Paulo – SP. Dissertação de mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 125pp.
- Lee, W. and B. Batchelor. (2002). Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Pyrite and magnetite. *Environmental Science & Technology* 36: 5147-5154.
- Liang, X., Dong, Y., Kuder, T., Krumholz, L.R., Philip, R.P., Butler, E.C. (2007). Distinguishing Abiotic and Biotic Transformation of Tetrachloroethene and Trichloroethene by Stable Carbon Isotope Fractionation. *Environmental. Science & Technology*, 41: 7094-7100.
- Lima, G.; Parker, B.L; Meyer, J. (2012). Dechlorinating microorganisms in a sedimentary rock matrix contaminated with a mixture of VOCs. *Environmental. Science & Technology*, 46: 5756-5763.
- Lojkasek-Lima, P., Aravena, R., Parker, B.L., and Cherry, J.A. (2012). Fingerprinting TCE in a Bedrock Aquifer using Compound Specific Isotope Analysis. *Groundwater*, 50 (5): 754-764.
- Meyer, J.R. (2005). Migration of a mixed organic contaminant plume in a multilayer sedimentary rock aquifer system. Master's thesis, Earth Sciences Department, University of Waterloo, Ontario, Canada.
- Meyer, J.R., Parker, B.L. and Cherry, J.A. (2008). Detailed Hydraulic Head Profiles as Essential Data for Defining Hydrogeologic Units in Layered Fractured Sedimentary Rock. *Environmental Geology*, 56 (1): 27-44.
- Monteiro, M.D.; Gurgueira, M.D. and Rocha, H.C. (2012). Geologia da Região Metropolitana de São Paulo. *In: Solos das Regiões Metropolitanas de São Paulo e Curitiba*, p. 15-44.
- Monteiro, M.D. (2016). Contribuição à caracterização hidrogeológica de maciços fraturados e solos residuais em projetos de obras subterrâneas na região metropolitana de São Paulo, - Tese de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 52pp.

- Pankow, J.F. and Cherry, J.A. (1996). Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater. Waterloo Press, pp. 522.
- Parker, B.L., Gillham, R.W. and Cherry, J.A. (1994). Diffusive disappearance of immiscible phase organic liquids in fractured geologic media. *Groundwater*, 32 (5): 805-820.
- Parker, B.L., Cherry, J.A., Chapman, S.W., Guilbeault, M.A. (2003). Review and Analysis of Chlorinated Solvent Dense Nonaqueous Phase Liquid Distributions in Five Sandy Aquifers. *Vadose Zone Journal* 2:116–137.
- Parker, B. L. (2007). Investigating contaminated sites on fractured rock using the DFN approach. In: NGWA Fractured Rock Conference: State of the Science and Measuring Success in Remediation, Proceedings. 18p.
- Parker, B.L., Chapman, S.W., Kennel, J. and Meyer, J.R. (2008). Rock Core VOC Preparation, Sampling, Analyses, and Data Management Standard Operating Procedure. University of Guelph, Ontario, Canada.
- Parker, B.L., Chapman, S.W. and Cherry, J.A. (2010). Plume Persistence in Fractured Sedimentary Rock After Source Zone Removal. *Ground Water*. Vol. 48, pp. 799-803.
- Pede, M.A.Z. (2004). Caracterização da Condutividade Hidráulica do Embasamento Cristalino Alterado Saturado na Região Metropolitana de São Paulo. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 95 p..
- Pehme, P.E., Parker, B. L., Cherry, J. A., Greenhouse, J. P. (2010). Improved Resolution of Ambient Flow through Fractured Rock with Temperature Logs. *Groundwater*, 48 (2): 191-205.
- Pehme, P. E., Parker, B. L., Cherry, J. A., Molson, J. W., Greenhouse, J. P. (2013). Enhanced detection of hydraulically active fractures by temperature profiling in lined heated bedrock boreholes. *Journal of Hydrogeology*, 484: 1-15.
- Pino, D.; Lojkasek-Lima, P.; Barbosa, M.; Bertolo, R. (2016) Aplicação do método Discrete Fracture Network para estudo hidrogeológico estrutural de aquífero fraturado: caso da região de Jurubatuba, São Paulo (SP). In: 48º Congresso Brasileiro Geologia, 2016, Porto Alegre RS. Anais do 48º Congresso Brasileiro de Geologia.
- Pino, D.S. (2017). Caracterização Hidráulica de Super Detalhe do Aquífero Cristalino Fraturado do Jurubatuba, São Paulo (SP). São Paulo: Exame de qualificação de doutorado. IGc-USP.
- Quinn, P., Cherry, J.A. and Parker, B.L. (2012). Hydraulic testing using a versatile straddle packer system for improved transmissivity estimation in fractured-rock boreholes. *Hydrogeology Journal* 20 (8): 1529-1547.
- Rebouças A. (1992) Condições de Uso e Proteção de Águas Subterrâneas. In: ABAS, ABGE, SBG/SP, Sem. Probl. Geológ, Geotécnicos na Região Metropolitana de São Paulo. Atas, p.77.

- Riccomini, C. (1989). O Rift Continental do Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 256p.
- Riccomini, C. & Coimbra, A.M. (1992). Geologia da Bacia de São Paulo. *In: Aspectos Geológicos e Geotécnicos da Bacia Sedimentar de São Paulo*, ABMS, São Paulo, 59p.
- São Paulo (SMA, SERHS, SES). (2006). Resolução conjunta SMA/SERHS/SS n. 3, de 21.06.2006.
- Shapiro, A. (2001). Effective matrix diffusion in kilometer-scale transport in fractured crystalline rock. *Water Resources Research* 37, 3, 507-522.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G. F., Sleep, B., Witt, M., Klecka, G. M., Harkness, M., Spivack, J. (2001). Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base. *Environmental Science & Technology*, 35:261-269.
- Slater, G.F., Ahad, J.M.E., Lollar, B.S., Allen-King, R., and Sleep, B. (2000). Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOC's. *Analytical Chemistry* 72: 5669– 5672.
- Servmar Ambiental & Engenharia (2013). Relatório de Investigação Detalhada Complementar - Ergomat Indústria e Comércio Ltda.
- Shapiro, A.M. (2001). Effective matrix diffusion in kilometer-scale transport in fractured crystalline rock. *Water Resources Research*, 37 (3): 507-522.
- Shouakar-Stash, O., Drimmie, R.J., Zhang, M., and Frappe, S.K. (2006). Compound-specific chlorine isotopes ratio of TCE, PCE and DCE isomers by direct injection using CF-IRM. *Applied Geochemistry*, 21 (Special Issue), 766-781.
- Skagius, K. & Neretnieks, I. (1986). Porosities and Diffusivities of Some Nonsorbing Species in Crystalline Rocks. *Water Resources Research*, 22 (3): 389-398.
- Sterling, S. N. (1999). Comparison of Discrete Depth Sampling Using Rock Core and a Removable Multilevel System in a TCE Contaminated Fractured Sandstone, Master's thesis, Earth Sciences Department, University of Waterloo.
- Sterling, S. N., Parker, B. L., Cherry, J. A., Williams, J. H., Lane, J. W. and Haeni, F. P. (2005). Vertical cross contamination of trichloroethylene in a borehole in fractured sandstone. *Groundwater*, 43(4): 557-573.
- Taylor, R.G. & Howard, K.W.F. (2000). A tectono-geomorphic model of the hydrogeology of deeply weathered crystalline rock: evidence from Uganda. *Hydrogeology Journal*, 8: 279-294.
- Taylor, R.G. (2001). Weathered rock aquifers: vital but poorly developed. *Waterlines*, 20 (2): 3-6.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1998). Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. EPA/600/R-98/128.

- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2008). A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). EPA 600/R-08/148.
- van Warmerdam, E.M., Frapce, S.K., Aravena, R., Drimmie R.J. and Cherry, J.A. (1995). Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Applied Geochemistry*, 10: 547-552.
- Vaz, L.F. (1996). Classificação Genética dos Solos e dos Horizontes de Alteração de Rocha em Regiões Tropicais. *Solos e Rochas*, 19 (2): 117-136.
- Vieira, S. R. S. S. (1996). Estudo de processos metamórfico - metassomáticos nos Complexos Embu e Pilar no bloco Juquitiba, SP. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 210 p.
- Vogel, T.M., C.S. Criddle and P.L. McCarty. (1987) Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science & Technology* 21: 722-736.
- Wanner, P.; Hunkeler, D. (2015) Carbon and chlorine isotopologue fractionation of chlorinated hydrocarbons during diffusion in water and low permeability sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157, 198-212.
- Wanner, P.; Parker, B., Chapman, S.W, Aravena, R. and Hunkeler, D. (2016) Quantification of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Saturated Low Permeability Sediments Using Compound-Specific Isotope Analysis *Environmental Science & Technology* 50, 11, pp 5622–5630
- Westbay Instruments Inc. 1992-94. Multilevel Groundwater Monitoring with the MP System. pp. 20.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Wilson, J.T., Newell, C. (1999). *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. Wiley, pp.632.

ANEXO 1. RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE ROCHA

Anexo 1.a - Resultados Analíticos dos Brancos de Equipamento – MP-01.

	1,1-DCE (µg/L)	DCM (µg/L)	t-DCE (µg/L)	1,1-DCA (µg/L)	c-DCE (µg/L)	CF (µg/L)	1,2-DCA (µg/L)	1,1,1-TCA (µg/L)	CT (µg/L)	TCE (µg/L)	1,1,2-TCA (µg/L)	PCE (µg/L)	1,1,2,2-PCA (µg/L)
JB-E-005	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-006	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-002	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-001	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-009	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-012	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-007	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-003	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-020	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-011	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-008	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-010	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-119	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-129	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-013	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-016	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-017	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-018	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-E-019	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

LOQ: Limite de Quantificação: PCE e TCE: 0,5 µg/L; c-DCE e t-DCE (14 µg/L); 1,1-DCE (5 µg/L); 1,1,2,2-PCA (5 µg/L); 1,1,1 TCA e 1,1,2-TCA (0,5 µg/L); 1,2-DCA (20 µg/L); CT (0,5 µg/L); CT (1 µg/L) e DCM (5 µg/L).

Anexo 1.c - Resultados Analíticos dos Brancos de Metanol de alta pureza para preservação das amostras – MP-01

	1,1,1-DCE (µg/L)	DCM (µg/L)	t-DCE (µg/L)	1,1-DCA (µg/L)	c-DCE (µg/L)	CF (µg/L)	1,2-DCA (µg/L)	1,1,1-TCA (µg/L)	CT (µg/L)	TCE (µg/L)	1,1,2-TCA (µg/L)	PCE (µg/L)	1,1,2,2-PCA (µg/L)
JB-MB-001-	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-002	11,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-003	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-005	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-006	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-007	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-020	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-008	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-009	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-010	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-011	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-012	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-013	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-014	< LOQ	28,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-015	< LOQ	23,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-016	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-014	< LOQ	21,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-015	< LOQ	22,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

- LOQ: Limite de Quantificação: PCE e TCE: 0,5 µg/L; c-DCE e t-DCE (14 µg/L); 1,1-DCE (5 µg/L); 1,1,2,2-PCA (5 µg/L); 1,1,1 TCA e 1,1,2-TCA (0,5 µg/L); 1,2-DCA (20 µg/L); CT (0,5 µg/L); CT (1 µg/L) e DCM (5 µg/L).

Anexo 1.d – Resultados Analíticos dos Brancos de Metanol de Lavagem- MP-01

	1,1-DCE (µg/L)	DCM (µg/L)	t-DCE (µg/L)	1,1-DCA (µg/L)	c-DCE (µg/L)	CF (µg/L)	1,2-DCA (µg/L)	1,1,1-TCA (µg/L)	CT (µg/L)	TCE (µg/L)	1,1,2-TCA (µg/L)	PCE (µg/L)	1,1,2,2-PCA (µg/L)
JB-WB-001	< LOQ	32,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-003	< LOQ	21,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-004	< LOQ	554,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	30,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,8	< LOQ
JB-WB-006	< LOQ	10,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-007	< LOQ	10,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-008	< LOQ	14,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-101	< LOQ	39,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-102	< LOQ	39,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-103	< LOQ	10,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10001	< LOQ	565,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	31,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,7	< LOQ
JB-WB-10002	< LOQ	32,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10007	< LOQ	7,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-100	< LOQ	18,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10010	< LOQ	6,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10011	< LOQ	32,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-005	< LOQ	40,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-002	< LOQ	32,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-001	< LOQ	32,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-002	< LOQ	33,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-003	< LOQ	21,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-004	< LOQ	558,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	30,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,7	< LOQ
JB-WB-006	< LOQ	14,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-007	< LOQ	14,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-008	< LOQ	13,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-101	< LOQ	40,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-102	< LOQ	39,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-103	< LOQ	12,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10001	< LOQ	586,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	30,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,7	< LOQ
JB-WB-10002	< LOQ	33,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10007	< LOQ	6,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10010	< LOQ	7,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10011	< LOQ	31,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-100	< LOQ	15,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-10005	< LOQ	41,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

- LOQ: Limite de Quantificação: PCE e TCE: 0,5 µg/L; c-DCE e t-DCE (14 µg/L); 1,1-DCE (5 µg/L); 1,1,2,2-PCA (5 µg/L);

1,1,1 TCA e 1,1,2-TCA (0,5 µg/L); 1,2-DCA (20 µg/L); CT (0,5 µg/L); CT (1 µg/L) e DCM (5 µg/L).

Anexo 1.e - Resultados Analíticos de todos os Brancos realizados- MP-01A.

	[1,1-DCE] (µg/L)	[CFC-113] (µg/L)	[t-DCE] (µg/L)	[c-DCE] (µg/L)	[CF] (µg/L)	1,1,1-TCA, (µg/L)	[CT] (µg/L)	[TCE] (µg/L)	[PCE] (µg/L)
JB-0MP1A-X-TB-01	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-02	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-03	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-04	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-05	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-06	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-07	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-08	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-09	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-11	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-12	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-13	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-14	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-16	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-17	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-TB-18	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-E-01	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-E-02	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-E-03	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-E-04	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-E-05	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-0MP1A-X-E-06	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-10001 blank	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	11.7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-00002	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	12.9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-MB-00004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	12.3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-00001	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	13.1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JB-WB-00002	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	12.8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

- TB (Branco de Viagem); E (Branco de Equipamento); MB (Branco de Metanol); WB (Branco de Metanol)

- LOQ: Limite de Quantificação: PCE e TCE: 0,5 µg/L; c-DCE e t-DCE (14 µg/L); 1,1-DCE (5 µg/L); 1,1,2,2-PCA (5 µg/L); 1,1,1 TCA e 1,1,2-TCA (0.5 µg/L); 1,2-DCA (20 µg/L); CT (0.5 µg/L); CT (1 µg/L) e DCM (5 µg/L).

Anexo 1.f. Resultados Analíticos das Amostras Duplicatas- MP-01 e MP-01A

µg VOC/g de rocha						
	Amostras	Prof. (m)	PCE	TCE	c-DCE	1,1-DCE
MP-01	JB-00MP1-X0062	5.42	0.010	0.002	0.100	0.099
	JB-00MP1-X0072		0.007	0.002	0.000	0.068
	RPD (%)		33.9	10.0	200.0	37.7
	JB-00MP1-X0015	9.28	2.360	0.007	0.075	0.017
	JB-00MP1-X0019		2.140	0.006	0.082	0.035
	RPD (%)		9.8	15.4	-8.9	-69.2
	JB-00MP1-X0110	11,83	0.085	0.003	ND	0.006
	JB-00MP1-X0114		0.038	0.001	ND	0.015
	RPD (%)		76.4	100.0	0.0	-85.7
MP-01A	JB-00MP1A-X0034	14.58	0.229	0.030	0.137	ND
	JB-00MP1A-X0041		0.175	0.025	0.112	ND
	RPD (%)		26.6	17.9	20.6	0.0

Anexo 1.g. Laudos Analíticos ($\mu\text{g/g}$) das amostras de rocha – MP-01

Profundidade da Amostra (m)	PCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	TCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	cis-1,2-DCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	Trans-1,2-DCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	1,1-DCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida
0,96	0,000	0,000	0,000	0,000	0,300
1,11	0,000	0,000	0,057	0,089	0,173
1,36	0,000	0,000	0,000	0,138	0,163
1,44	0,000	0,002	0,093	3,112	0,231
1,63	0,000	0,010	0,655	0,000	0,178
1,74	0,000	0,012	0,709	0,000	0,067
1,79	0,000	0,042	2,023	0,000	0,587
1,89	0,000	0,026	0,276	0,000	0,226
2,00	0,006	0,110	0,042	0,000	0,215
2,09	0,039	0,127	0,030	0,000	0,151
2,14	0,028	0,030	0,000	0,000	0,347
2,35	0,001	0,000	0,000	0,000	0,053
2,39	0,000	0,000	0,000	0,000	0,599
2,54	0,005	0,000	0,000	6,178	0,182
2,59	0,000	0,000	0,000	2,650	0,243
2,76	0,000	0,000	0,000	6,639	0,051
2,86	0,000	0,000	0,000	0,000	0,313
2,90	0,000	0,000	0,000	1,535	0,411
3,10	0,000	0,000	0,091	0,217	0,080
3,30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,105
3,46	0,000	0,000	1,122	0,000	0,116
3,71	0,000	0,000	0,000	0,000	0,080
3,74	0,000	0,000	0,124	0,000	0,107
3,79	0,004	0,000	0,251	0,000	0,433
4,18	0,000	0,001	0,000	0,000	0,261
4,24	0,001	0,003	0,000	0,000	0,199
4,38	0,004	0,003	0,000	0,000	0,828
4,66	0,010	0,005	0,000	0,000	0,067
4,69	0,176	0,007	0,000	0,021	0,005
4,72	0,174	0,007	0,000	0,005	0,000
4,73	0,005	0,003	0,274	0,000	0,042
4,85	0,005	0,003	0,240	0,000	0,076
4,99	0,006	0,003	0,000	0,000	0,071
5,02	1,779	0,004	0,017	0,000	0,010
5,07	0,713	0,021	0,071	0,000	0,002
5,17	0,001	0,000	0,000	0,000	0,028
5,28	2,033	0,004	0,000	0,000	0,030
5,31	0,001	0,000	0,000	0,000	0,065
5,33	0,003	0,001	0,000	0,000	0,062
5,42	0,010	0,002	0,104	0,000	0,099
5,42	0,007	0,002	0,000	0,000	0,068

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
5,48	0,003	0,000	0,000	0,000	0,093
5,59	0,004	0,000	0,000	0,000	0,192
6,06	0,014	0,000	0,000	0,000	0,075
6,11	1,432	0,047	0,000	0,000	0,064
6,21	2,268	0,056	0,041	0,000	0,047
6,28	1,789	0,028	0,000	0,000	0,082
6,35	1,563	0,018	0,000	0,000	0,022
6,37	0,013	0,000	0,076	0,000	0,129
6,42	0,004	0,002	0,422	0,000	0,065
6,48	1,287	0,010	0,018	0,000	0,019
6,52	1,598	0,010	0,000	0,000	0,030
6,52	0,012	0,000	0,079	0,000	0,054
6,76	0,026	0,001	0,026	0,000	0,043
6,84	0,031	0,001	0,000	0,000	0,086
6,93	0,162	0,010	0,000	0,000	0,038
7,02	0,313	0,019	0,072	0,000	0,045
7,67	2,062	0,016	0,000	0,000	0,011
7,77	1,519	0,009	0,031	0,000	0,026
7,82	2,085	0,012	0,034	0,000	0,019
7,92	2,260	0,012	0,011	0,000	0,012
7,97	1,326	0,007	0,000	0,000	0,019
8,01	3,004	0,013	0,034	0,000	0,028
8,04	1,741	0,007	0,162	0,000	0,022
8,11	1,516	0,006	0,103	0,000	0,013
8,15	1,313	0,005	0,021	0,000	0,010
8,29	1,452	0,005	0,000	0,000	0,012
8,43	0,334	0,001	0,000	0,000	0,011
8,47	0,949	0,003	0,244	0,000	0,029
8,54	0,309	0,001	0,000	0,000	0,008
8,59	0,145	0,000	0,000	0,000	0,017
8,77	3,241	0,010	0,000	0,000	0,075
8,87	2,290	0,005	0,018	0,000	0,012
8,99	0,308	0,001	0,000	0,000	0,013
9,07	0,010	0,005	0,000	0,000	0,038
9,16	2,445	0,005	0,055	0,000	0,039
9,19	2,809	0,006	0,000	0,000	0,041
9,28	2,360	0,007	0,076	0,000	0,017
9,28	2,134	0,006	0,082	0,000	0,035
9,32	1,213	0,004	0,179	0,000	0,020
9,34	0,283	0,001	0,000	0,000	0,046
9,44	0,068	0,000	0,000	0,000	0,005
9,59	0,174	0,001	0,022	0,000	0,035
9,59	0,007	0,000	0,000	0,000	0,042
9,62	1,341	0,008	0,000	0,000	0,000

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
9,66	0,063	0,000	0,000	0,005	0,006
9,75	0,174	0,001	0,000	0,056	0,094
9,77	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
9,81	0,174	0,002	0,000	0,007	0,001
9,84	0,169	0,001	0,000	0,009	0,004
9,86	0,498	0,006	0,000	0,007	0,006
9,92	0,565	0,017	0,000	0,044	0,030
10,91	0,141	0,005	0,000	0,015	0,035
10,92	1,629	0,005	0,000	0,000	0,010
10,98	0,231	0,009	0,000	0,000	0,045
11,01	0,979	0,004	0,000	0,000	0,049
11,05	0,006	0,003	0,538	0,000	0,106
11,12	0,034	0,001	0,000	0,050	0,013
11,22	0,157	0,005	0,000	0,000	0,004
11,29	0,100	0,003	0,000	0,006	0,010
11,37	0,082	0,003	0,000	0,056	0,006
11,44	0,082	0,002	0,030	0,000	0,085
11,50	0,074	0,002	0,000	0,018	0,008
11,56	0,001	0,000	0,000	0,010	0,000
11,66	0,045	0,001	0,000	0,003	0,010
11,75	0,158	0,005	0,000	0,000	0,000
11,83	0,086	0,003	0,000	0,000	0,006
11,83	0,038	0,001	0,000	0,000	0,015
12,04	0,956	0,039	0,030	0,000	0,012
12,08	0,757	0,032	0,020	0,023	0,001
12,12	1,386	0,070	0,155	0,000	0,001
12,15	1,742	0,099	0,081	0,000	0,001
12,20	0,596	0,035	0,026	0,000	0,000
12,24	1,116	0,062	0,027	0,000	0,004
12,90	1,220	0,007	0,028	0,000	0,001
13,10	0,431	0,007	0,006	0,000	0,006
13,20	0,688	0,040	0,022	0,000	0,010
13,59	1,207	0,031	0,055	0,000	0,023
13,69	1,744	0,056	0,086	0,000	0,006
13,84	2,547	0,048	0,080	0,000	0,026
13,89	1,381	0,041	0,064	0,000	0,001
14,00	2,632	0,074	0,110	0,000	0,000
14,05	3,262	0,103	0,150	0,000	0,008
14,11	1,222	0,038	0,067	0,000	0,001
14,20	2,044	0,077	0,128	0,000	0,027
14,24	1,793	0,060	0,088	0,004	0,001
14,27	0,827	0,026	0,031	0,005	0,007
14,36	1,908	0,063	0,091	0,000	0,004
14,41	0,824	0,025	0,033	0,000	0,000

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
14,48	1,868	0,066	0,092	0,000	0,005
14,56	0,716	0,021	0,027	0,000	0,000
14,65	1,802	0,059	0,100	0,004	0,001
14,71	1,163	0,028	0,050	0,006	0,019
14,80	0,018	0,000	0,000	0,000	0,115
14,85	0,044	0,002	0,017	0,003	0,005
14,91	0,415	0,012	0,022	0,000	0,005
14,97	0,016	0,000	0,000	0,006	0,002
15,00	0,027	0,001	0,020	0,009	0,002
15,03	0,052	0,002	0,000	0,010	0,023
15,08	0,036	0,002	0,009	0,004	0,001
15,11	0,044	0,002	0,011	0,009	0,006
15,14	0,210	0,010	0,037	0,005	0,001
15,19	0,047	0,002	0,023	0,008	0,001
15,70	0,034	0,002	0,000	0,015	0,013
15,72	0,041	0,003	0,013	0,004	0,004
16,50	0,034	0,001	0,068	0,000	0,085
17,75	0,018	0,004	0,013	0,000	0,004
17,82	0,041	0,001	0,003	0,000	0,010
17,86	0,011	0,002	0,013	0,008	0,003
17,90	0,013	0,002	0,012	0,024	0,032
17,97	0,010	0,002	0,036	0,000	0,002
18,06	0,005	0,001	0,032	0,011	0,001
18,66	0,008	0,001	0,009	0,008	0,008
18,74	0,014	0,003	0,015	0,006	0,001
18,82	0,014	0,002	0,005	0,010	0,002
19,25	0,006	0,001	0,006	0,015	0,002
19,32	0,022	0,001	0,000	0,013	0,007
19,40	0,001	0,000	0,000	0,007	0,006
20,03	0,006	0,002	0,011	0,014	0,005
20,07	0,003	0,001	0,000	0,014	0,013
20,19	0,003	0,000	0,011	0,008	0,002
20,22	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001
20,37	0,001	0,000	0,000	0,007	0,002
20,40	0,001	0,000	0,000	0,008	0,002
20,52	0,007	0,002	0,024	0,000	0,001
20,87	0,003	0,000	0,000	0,005	0,000
20,98	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000
22,20	0,014	0,002	0,012	0,010	0,000
22,23	0,004	0,001	0,000	0,006	0,000
22,29	0,001	0,000	0,000	0,006	0,000
22,34	0,004	0,001	0,015	0,014	0,001
22,42	0,000	0,000	0,000	0,006	0,001
22,47	0,002	0,001	0,000	0,017	0,001

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
22,51	0,004	0,000	0,000	0,012	0,000
22,84	0,009	0,002	0,016	0,004	0,000
22,88	0,008	0,001	0,012	0,018	0,000
22,96	0,001	0,000	0,000	0,005	0,000
22,99	0,010	0,000	0,016	0,029	0,000
22,99	0,009	0,002	0,009	0,000	0,000
23,08	0,015	0,001	0,014	0,032	0,000
23,39	0,011	0,002	0,016	0,006	0,001
23,49	0,008	0,002	0,012	0,010	0,000
23,60	0,000	0,000	0,000	0,049	0,001
23,98	0,002	0,000	0,000	0,014	0,000
24,09	0,001	0,001	0,000	0,009	0,001
24,19	0,006	0,000	0,009	0,053	0,000
24,66	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001
24,68	0,001	0,000	0,012	0,032	0,001
24,82	0,047	0,006	0,034	0,008	0,000
25,16	0,001	0,000	0,000	0,007	0,000
25,51	0,017	0,000	0,000	0,009	0,001
26,35	0,014	0,004	0,027	0,000	0,001
27,20	0,001	0,000	0,000	0,011	0,001
27,48	0,004	0,001	0,006	0,000	0,001
27,93	0,003	0,000	0,000	0,014	0,001
28,63	0,000	0,000	0,014	0,030	0,000
28,65	0,000	0,000	0,000	0,014	0,001
28,94	0,006	0,003	0,007	0,007	0,001
29,08	0,019	0,001	0,016	0,006	0,000
29,24	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000
29,27	0,000	0,000	0,015	0,021	0,000
29,41	0,002	0,000	0,000	0,012	0,001
30,01	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001
30,29	0,004	0,001	0,014	0,016	0,001
30,50	0,004	0,000	0,000	0,012	0,001
30,73	0,001	0,000	0,014	0,000	0,000
30,75	0,000	0,000	0,000	0,022	0,001
30,92	0,001	0,001	0,000	0,004	0,000
31,22	0,000	0,000	0,000	0,010	0,004
31,35	0,001	0,000	0,000	0,011	0,000
31,52	0,026	0,004	0,009	0,021	0,005
31,58	0,010	0,002	0,014	0,017	0,001
31,93	0,010	0,000	0,000	0,008	0,000
32,13	0,001	0,000	0,000	0,007	0,000
32,42	0,014	0,003	0,017	0,004	0,000
32,98	0,004	0,000	0,000	0,021	0,000
33,22	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
33,24	0,004	0,001	0,004	0,005	0,001
33,62	0,001	0,000	0,000	0,012	0,000
33,68	0,001	0,000	0,000	0,023	0,000
33,68	0,003	0,000	0,000	0,010	0,001
34,29	0,004	0,003	0,012	0,007	0,000
34,34	0,004	0,001	0,000	0,008	0,000
34,42	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000
34,52	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
34,56	0,001	0,001	0,012	0,006	0,000
34,83	0,001	0,000	0,008	0,010	0,000
34,87	0,002	0,000	0,000	0,008	0,000
34,89	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
35,16	0,000	0,000	0,000	0,034	0,000
35,18	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
35,74	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
35,94	0,005	0,000	0,000	0,006	0,001
36,05	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
36,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
36,08	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
36,55	0,000	0,000	0,000	0,010	0,001
37,32	0,003	0,000	0,000	0,007	0,001
37,39	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
37,41	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
37,64	0,002	0,000	0,000	0,011	0,000
37,66	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
37,85	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000
38,23	0,004	0,000	0,000	0,004	0,000
38,41	0,012	0,002	0,005	0,007	0,000
38,55	0,005	0,000	0,000	0,005	0,000
38,67	0,000	0,000	0,005	0,011	0,000
38,80	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
39,01	0,001	0,000	0,000	0,013	0,000
39,29	0,001	0,000	0,013	0,017	0,000
39,45	0,002	0,000	0,000	0,006	0,000
39,68	0,003	0,000	0,009	0,014	0,000
39,88	0,004	0,001	0,000	0,014	0,002
40,07	0,018	0,001	0,006	0,009	0,000
40,23	0,018	0,003	0,017	0,003	0,000
40,24	0,016	0,002	0,009	0,004	0,001
40,51	0,003	0,000	0,000	0,007	0,000
41,40	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000
41,42	0,006	0,000	0,000	0,006	0,000
41,54	0,002	0,000	0,000	0,005	0,000
41,56	0,002	0,000	0,000	0,007	0,001

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
42,09	0,020	0,003	0,012	0,003	0,001
43,52	0,003	0,001	0,000	0,008	0,000
43,55	0,008	0,000	0,000	0,013	0,001
44,16	0,004	0,000	0,000	0,007	0,000
44,19	0,001	0,000	0,000	0,009	0,000
45,94	0,001	0,000	0,000	0,011	0,000
45,97	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000
47,02	0,001	0,000	0,000	0,010	0,000
47,05	0,219	0,004	0,007	0,007	0,001
47,60	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000
47,60	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000
48,10	0,001	0,000	0,000	0,012	0,000
48,17	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000
48,20	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
49,45	0,094	0,005	0,022	0,004	0,007
49,56	0,002	0,000	0,000	0,012	0,001
49,58	0,003	0,000	0,000	0,011	0,000
50,18	0,002	0,000	0,013	0,003	0,000
50,21	0,002	0,000	0,000	0,018	0,000
50,69	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000
50,71	0,001	0,000	0,000	0,007	0,000
51,15	0,019	0,001	0,009	0,009	0,000
51,17	0,002	0,000	0,000	0,008	0,000
51,49	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000
51,51	0,001	0,000	0,006	0,012	0,000
51,87	0,004	0,001	0,004	0,014	0,000
51,94	0,012	0,001	0,000	0,407	0,000
52,20	0,008	0,001	0,000	0,024	0,000
52,48	0,002	0,000	0,000	0,009	0,000
52,87	0,002	0,000	0,000	0,009	0,000
53,06	0,016	0,001	0,010	0,011	0,000
53,08	0,060	0,003	0,014	0,008	0,001
53,35	0,003	0,000	0,000	0,019	0,000
53,38	0,014	0,001	0,016	0,009	0,000
53,43	0,013	0,001	0,000	0,112	0,001
53,78	0,002	0,000	0,000	0,005	0,000
54,06	0,016	0,003	0,006	0,004	0,001
54,10	0,018	0,001	0,005	0,035	0,000
54,49	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000
54,91	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000
54,95	0,001	0,000	0,000	0,009	0,001
55,28	0,003	0,000	0,000	0,004	0,000
55,33	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000
55,36	0,015	0,003	0,006	0,004	0,000

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
55,79	0,017	0,002	0,006	0,012	0,000
56,47	0,038	0,002	0,013	0,002	0,000
56,50	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
56,69	0,002	0,000	0,000	0,010	0,000
56,89	0,012	0,001	0,009	0,000	0,000
56,91	0,003	0,000	0,000	0,014	0,000
56,96	0,006	0,001	0,000	0,006	0,000
57,81	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
57,89	0,015	0,002	0,010	0,003	0,000
57,91	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
57,97	0,002	0,001	0,013	0,000	0,001

Anexo 1.h. Laudos Analíticos ($\mu\text{g/g}$) das amostras de rocha – MP-01A

Profundidade da Amostra (m)	PCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	TCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	cis-1,2-DCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	Trans-1,2-DCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida	1,1-DCE ($\mu\text{g/g}$) - base úmida
6,250	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
6,560	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
8,045	4,534	0,122	0,000	0,420	0,000
9,190	226,072	0,000	0,000	0,000	0,000
9,290	1140,106	0,849	0,000	0,000	0,000
9,370	1818,787	0,001	0,000	0,000	0,000
9,540	9,758	0,073	0,000	0,000	0,000
9,600	3,444	0,029	0,000	0,000	0,000
9,660	3,234	0,029	0,000	0,000	0,000
9,700	997,202	0,001	0,000	0,000	0,000
9,710	1,950	0,016	0,000	0,014	0,000
9,880	3,437	0,019	0,000	0,000	0,000
9,990	2,355	0,033	0,438	0,000	0,000
10,030	0,970	0,015	0,060	0,000	0,023
10,080	1,318	0,030	0,085	0,000	0,000
10,590	58,338	0,206	0,000	0,000	0,000
10,630	4,660	0,191	0,795	0,000	0,000
10,750	3,405	0,144	0,798	0,151	0,000
11,210	1,451	0,044	0,195	0,000	0,000
11,355	1,259	0,062	0,107	0,086	0,000
11,695	0,722	0,016	0,041	0,240	0,007
11,750	0,081	0,000	0,000	0,000	0,000
12,200	1,675	0,039	0,076	0,066	0,000
12,235	2,690	0,068	0,465	0,170	0,000
12,315	0,897	0,027	0,039	0,000	0,008
12,365	0,993	0,033	0,066	0,000	0,000
12,470	1,776	0,072	0,471	0,294	0,000
12,510	1,082	0,041	0,172	0,000	0,000
12,630	0,290	0,015	0,103	0,024	0,010
12,660	0,073	0,003	0,047	0,000	0,000
12,690	0,322	0,014	0,059	0,000	0,000
12,725	0,529	0,004	0,014	0,000	0,000
12,750	0,301	0,005	0,049	0,000	0,000
12,900	0,051	0,002	0,000	0,000	0,000
13,165	0,844	0,017	0,055	0,042	0,000
13,200	0,033	0,001	0,000	0,073	0,006
13,205	1,597	0,049	0,342	0,128	0,000
13,730	1,135	0,033	0,226	0,000	0,000
14,070	2,466	0,088	0,409	0,011	0,000
14,285	2,536	0,109	0,607	0,192	0,000
14,415	2,131	0,084	0,344	0,130	0,000
14,445	0,214	0,004	0,000	0,000	0,000
14,495	0,924	0,034	0,093	0,219	0,000
14,580	0,229	0,030	0,137	0,000	0,000
14,615	0,005	0,000	0,000	0,083	0,000
14,685	0,019	0,001	0,000	0,026	0,007
14,715	0,014	0,001	0,000	0,004	0,000
14,935	0,046	0,002	0,000	0,000	0,000
15,165	0,013	0,000	0,000	0,019	0,000

Profundidade da Amostra (m)	PCE (µg/g) - base úmida	TCE (µg/g) - base úmida	cis-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	Trans-1,2-DCE (µg/g) - base úmida	1,1-DCE (µg/g) - base úmida
15,245	0,010	0,000	0,000	0,000	0,007
15,325	0,314	0,010	0,041	0,000	0,000
15,345	0,124	0,005	0,018	0,044	0,000
15,440	0,838	0,034	0,090	0,000	0,014
15,480	0,450	0,019	0,142	0,000	0,011
15,685	0,367	0,024	0,178	0,000	0,015
15,785	0,442	0,021	0,000	0,000	0,000
15,925	0,087	0,018	0,185	0,000	0,024
16,025	1,868	0,068	0,571	0,000	0,008
16,045	1,883	0,064	0,616	0,006	0,009
16,195	1,770	0,095	0,711	0,000	0,009
16,475	1,034	0,081	0,466	0,000	0,009
16,535	0,711	0,060	0,269	0,000	0,010
16,575	0,100	0,012	0,128	0,000	0,004
17,045	0,175	0,025	0,112	-	-
17,075	0,219	0,027	0,198	0,090	0,003
17,105	0,260	0,036	0,169	0,000	-
17,125	0,168	0,026	0,188	0,000	0,000
17,215	0,479	0,065	0,286	0,000	0,000
17,225	0,345	0,046	0,217	0,214	0,000
17,455	1,416	0,252	1,220	0,000	0,000
17,585	0,273	0,058	0,227	0,000	0,000
17,675	0,242	0,066	0,251	0,000	0,000
17,705	0,676	0,180	0,710	0,000	0,000
18,005	0,196	0,038	0,271	0,000	0,000
18,035	0,157	0,028	0,194	0,000	0,000
18,105	0,079	0,015	0,163	0,000	0,022
18,145	0,002	0,000	0,000	0,000	0,010
18,175	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
18,335	0,015	0,002	0,000	0,052	0,000
18,455	0,017	0,003	0,137	0,000	0,000
18,495	0,016	0,003	0,131	0,014	0,012
18,645	0,011	0,002	0,032	0,000	0,000
18,675	0,033	0,007	0,051	0,000	0,000
19,510	0,005	0,001	0,000	0,161	0,000

Anexo 1.i. Dados isotópicos das amostras de rocha – MP-01^a

Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ PCE (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ TCE (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ cis-1,2-DCE (‰)
8,05	-23,1	ND	ND
9,29	-23,96	ND	ND
9,70	-24,29	ND	ND
9,88	-23,61	ND	ND
10,63	-22,62	-37,72	-30,23
11,70	-24,3	ND	ND
12,24	-23,1	ND	ND
12,72	-23,47	ND	ND
13,17	-23,8	ND	ND
13,73	-24,25	ND	ND
14,29	-22,36	-38,31	ND
14,42	-23,3	ND	ND
14,50	-23,2	ND	ND
14,58	-22,9	ND	ND
15,35	-24,0	ND	ND
15,44	-23,7	ND	ND
15,79	-32,4	ND	ND
16,05	-37,9	-33,5	ND
16,20	-24,63	-38,36	-23,38
16,48	-24,1	-37,2	ND
16,54	-24,3	-36,5	-37,4
16,58	-32,94	-40,00	ND
17,11	-23,9	ND	ND
17,22	-23,9	-29,2	ND
17,46	-28,4	ND	-58,8
18,04	-24,1	ND	ND
18,11	-36,1	-38,7	ND
18,68	-25,6	ND	ND
19,51	-41,2	ND	ND

ND: Abaixo do Valor de Detecção

ANEXO 2. RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Anexo 2.a. Limites de Quantificação e Metodologias de Análise de água subterrânea

	CAS	Substâncias	Unidade	Limite de Quantificação mínimo	Metodologia de Referência	
Gases Leves	74-82-8	Metano	mg/L	0.06	GC/FID	USEPA REG.01- NEWENGLAND - NATATTEN.WPD:2002
	74-84-0	Etano	mg/L	0.06	GC/FID	USEPA REG.01- NEWENGLAND - NATATTEN.WPD:2002
	74-85-1	Eteno	mg/L	0.06	GC/FID	USEPA REG.01- NEWENGLAND - NATATTEN.WPD:2002
VOC	75-01-4	Cloreto de Vinila	µg/L	1.50	GC/MS	USEPA 8260C:2006
	156-60-5	Trans-1,2-Dicloroeteno	µg/L	3.00	GC/MS	USEPA 8260C:2006
	156-59-2	Cis-1,2-Dicloroeteno	µg/L	3.00	GC/MS	USEPA 8260C:2006
	79-19-6	Tricloroeteno	µg/L	3.00	GC/MS	USEPA 8260C:2006
	127-18-4	Tetracloroeteno	µg/L	3.00	GC/MS	USEPA 8260C:2006
Inorgânicos	7439-89-6	Ferro Dissolvido	µg/L	50.00	ICP-OES	USEPA 6010C:2007
	7439-96-5	Manganês Dissolvido	µg/L	10.00	ICP-OES	USEPA 6010C:2007
	18785-72-3	Sulfato Total	µg/L	30.00	IC	USEPA 9056A:2007
	001-07-7	Nitrato (como N)	µg/L	15.00	IC	USEPA 9056A:2007
	18496-25-8	Sulfeto	mg/L	0.002	IC	8MEWW - 22nd Ed. 2012 - 4500S2-D

GC - cromatografia a gás FID - ionização de chama, MS: espectrometria de massa; IC - Cromatografia de Ions; ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido. Laboratório Analytical Technology.

	Substâncias	Limite de Quantificação mínimo	Unidade	Metodologia de Referência	
Cátions	Li+	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-900
	Na+	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-900
	NH ₄ ⁺	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-900
	K+	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-900
	Mg ²⁺	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-900
	Ca ²⁺	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-900
ânions	F ⁻	0.01	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	Cl ⁻	0.01	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	NO ₂ ⁻	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	Br ⁻	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	NO ₃ ⁻	0.01	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	HPO ₄ ²⁻	0.001	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	SO ₄ ²⁻	0.01	mg/L	IC	Dionex ICS-90
	[CaCO ₃] mg/dm ³	alcalinidade	mg/dm ³	titulometria	

IC - Cromatografia de Ions. Laboratório CEPAS Igc-USP

Anexo 2.b. Resultados do controle de qualidade das análises de água subterrânea e procedimentos de campo

Compostos	2016				
	Unidade	WB-15	Duplicata WB-17	RPD%	Branco de Equipamento
Tetracloroetano	µg/L	39,3	18,1	73,86759582	<3,0
Tricloroetano	µg/L	<3,0	<3,0	0	<3,0
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	29264,40	22137,7	27,72921729	<3,0
Cloreto de Vinila	µg/L	2066,00	2224,3	-7,37943734	<1,5
Compostos	2017				
	Unidade	WB-15	Duplicata WB-18	RPD%	Branco de Equipamento
Tetracloroetano	µg/L	172,5	170,5	1,166180758	<3,0
Tricloroetano	µg/L	42,3	38,6	0	<3,0
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	14050,9	13055,5	7,344390993	<3,0
Cloreto de Vinila	µg/L	4894,7	3397,1	36,12243421	<1,5

Anexo 2.c. Dados Históricos de água subterrânea - PMs e CMT

Parâmetros	Unidade	PM-11A (8.8m)		PM-11B (14.25m)		CMT-02 (3.7m)		CMT-03 (6.2m)		CMT-04 (8.8m)		CMT-05 (10.2m)		CMT-06 (12.2m)		CMT-07 (14.5m)	
		Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017	Set/2016	Set/2017
Tetracloroetano	µg/L	68083	42245	44665	27390	42	< 3.00	14	< 3.00	1852	1851	< 3.00	10	108	< 3.00	< 3.00	< 3.00
Tricloroetano	µg/L	1713	469	3018	1193	< 3.00	< 3.00	0	< 3.00	412	1215	< 3.00	10	28	< 3.00	< 3.00	< 3.00
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	921	182	6144	2456	1391	44	14460	891	68731	19983	65223	17869	16895	6429	13558	3950
Cloreto de Vínica	µg/L	921	< 1.50	6176	475	1056	211	1583	355	5469	6087	526	16880	2675	4826	1653	15106
Gases Dissolvidos																	
Metano	mg/L	0,089	0,137	<0,060	0,758	0,566	0,075	0,149	2,53	<0,060	3,78	0,273	0,484	<0,060	0,898	<0,060	<0,060
Etano	mg/L	<0,06	<0,060	<0,06	<0,060	<0,060	<0,060	0,18	<0,300	<0,06	<0,300	<0,06	<0,060	<0,06	<0,060	<0,06	<0,060
Eteno	mg/L	<0,06	<0,060	<0,06	<0,060	<0,060	<0,060	<0,06	<0,300	<0,06	<0,300	<0,06	<0,060	<0,06	<0,060	<0,06	<0,060
Cátions																	
Cálcio Dissolvido	mg/L	2,14	1,03	19,01	13,74	10,63	2,73	23,64	14,01	59,71	41,90	58,21	49,40	46,27	44,28	60,00	55,86
Potássio Dissolvido	mg/L	1,46	1,61	5,95	5,45	6,03	4,05	8,96	9,60	20,36	18,66	13,18	18,28	12,63	18,91	13,06	20,17
Magnésio Dissolvido	mg/L	0,84	0,41	5,82	3,48	2,62	0,83	4,05	1,66	15,31	10,12	16,96	1,37	11,49	10,31	13,01	9,85
Sódio Dissolvido	mg/L	40,54	33,45	54,58	48,94	216,07	232,50	424,01	116,03	124,02	98,91	215,83	55,65	278,62	61,63	293,79	54,24
Parâmetros REDOX																	
Nitrato (como N)	mg/L	0,03	<0,015	0,06	0,03	0,33	0,28	0,84	0,04	0,14	0,05	7,37	0,06	0,05	0,09	0,88	0,04
Amônio	mg/L	0,05	0,127	0,03	0,166	7,68	11,8	0,50	0,343	0,21	0,519	0,57	0,095	0,68	0,099	0,71	0,124
Manganês Dissolvido	mg/L	0,13	0,11	0,49	0,53	0,70	0,11	1,28	0,50	2,91	1,95	4,05	2,91	96,90	1,59	<10,0	1,93
Ferro Dissolvido	mg/L	86,99	10,51	45,90	5,06	87,63	77,16	12,24	36,45	33,68	21,32	5,30	38,50	0,11	31,34	<30,0	27,09
Sulfato Total	mg/L	0,1377	0,173	0,9803	0,617	1,6122	0,706	62,4891	0,115	18,2764	5,57	92,9406	5,67	114,7131	1,08	48,779	0,895
Sulfeto	mg/L	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,026	<0,005	1,6	<0,005	0,068	<0,005	0,021	<0,005	0,186	<0,005	1,89	<0,005
Carbono Orgânico Total	mg/L	40,85	4,5	68,4	2,3	124,5	45,3	313,2	52,3	124,3	27,6	149,9	109	200,2	98,3	248,5	80,6
Cloreto Total	mg/L	26,95	36,4	47,38	42	203,62	164,5	159,97	62,7	152,76	105,7	181,83	204,2	149,52	158,4	164,39	176,6
Inorgânicos																	
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	173,3	NA	282	NA	634	NA	640	NA	475,3	NA	1013,3	NA	937,3	NA	1003,3
Fluoreto Total	mg/L	NA	<0,030	NA	0,092	NA	0,06	NA	0,229	NA	0,169	NA	0,28	NA	0,488	NA	0,854
Ortofosfato como P	mg/L	NA	0,051	NA	<0,010	NA	<0,010	NA	2,58	NA	1,13	NA	4,79	NA	3,81	NA	3,89
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	16,9	NA	29,4	NA	61,3	NA	136	NA	92,7	NA	141	NA	128	NA	159
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	NA	63,24	NA	122,40	NA	295,80	NA	485,52	NA	289,68	NA	518,16	NA	530,40	NA	591600,00
Ferro Total	µg/L	11850,2	10650,6	68315,2	5339,7	99842,5	77444,4	129603,9	36695,7	87777,3	23673,9	48427,1	39250	47201,2	38010,9	88813,1	34000
Manganês Total	µg/L	173,7	122,8	688,4	541,7	772,5	111,1	2061,6	543,6	3250	2100	2924,2	3119,6	2133,2	1808,7	3069,7	2003,3
Parâmetros de Campo																	
pH	-	3,05	5,41	5,77	5,29	6,26	6,12	7,28	6,5	6,55	6,28	6,44	6,38	6,73	6,7	6,96	6,64
Condutividade Elétrica	µS/cm	120	426	511	263	2031	1413	4371	1182	1405	972	2001	1829	2357	1823	2637	1823
ORP	mV	5,49	74,6	62,7	72	-63,3	-51	-51,4	-105	-95,4	-58	-70,3	-87	-109,3	-99	-113	-90
TDS	mg/L	NA	277	NA	170	NA	918	NA	768	NA	633	NA	1189	NA	1184	NA	1186
Temperatura	oC	22,1	22,5	21,6	22,7	21,19	22,4	23,3	21,9	25,6	23,2	23,2	23,3	27,1	24,9	19,8	23,85
OD	mg/L	0,1	0	0	0	NA	0,07	NA	0,55	1,3	0,77	0,74	0,83	0,4	0,5	0,8	0,48

Anexo 2.d. Dados Históricos de água subterrânea – Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-16 (15.3m)	WB-15 (16.8m)	WB-14 (19.3m)	WB-13 (22.6m)	WB-12 (24.1m)	WB-11 (27.2m)	WB-10 (30.5m)	WB-09 (35.1m)					
Tetracloroeteno	µg/L	< 3.00	39,3	172,5	24,60	64,9	< 3.00	3657,90	4254	< 3.00	< 3.00	148,40	< 3.00	
Tricloroeteno	µg/L	< 3.00	< 3.00	42,3	0,00	17,2	< 3.00	533,50	303,5	< 3.00	< 3.00	75,40	< 3.00	
Cis-1,2-Dicloroeteno	µg/L	2972,10	314,8	29264,40	14050,9	6679	56,80	3810,30	2694,5	1613,50	13,2	2873,10	370,6	
Cloroeto de Vinila	µg/L	128,60	< 1.50	2066,00	4894,7	886,90	3101	626,20	2861,9	403,60	286,7	154,70	173,7	
Gases Dissolvidos														
Metano	mg/L	<0.060	0,108	0,286	0,162	< 0.060	1,03	< 0.060	0,649	< 0.060	0,079	< 0.060	< 0.060	< 0.060
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	0,547	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060
Cátions														
Cálcio Dissolvido	mg/L	17,58	9,76	55,92	58,54	62,77	58,94	47,72	17,88	21,36	18,82	19,35	19,36	17,85
Potássio Dissolvido	mg/L	3,37	3,66	11,04	10,83	10,34	8,97	8,76	4,26	4,17	4,20	4,39	4,32	4,08
Magnésio Dissolvido	mg/L	1,34	1,07	7,32	7,52	8,33	6,55	5,60	2,85	2,46	2,42	2,31	2,95	2,44
Sódio Dissolvido	mg/L	5,36	2,56	55,79	3,25	56,19	3,40	39,74	78,48	22,79	48,48	29,94	5,63	26,85
Parâmetros REDOX														
Nitrato (como N)	µg/L	0,04	0,08	0,05	0,02	0,19	0,04	0,08	0,02	0,20	0,06	0,06	0,19	0,26
Amônio	mg/L	0,87	0,80	0,02	0,27	0,03	0,04	0,04	0,27	0,02	0,16	0,03	0,19	0,04
Manganes Dissolvido	mg/L	0,22	< 10,0	2,67	1945,00	4,53	3,42	NA	1,36	1,12	0,76	0,73	0,84	0,78
Ferro Dissolvido	mg/L	1,46	< 30,0	81,63	50,65	25,15	34,30	20,14	21,83	6,73	3,42	3,48	2,95	4,50
Sulfato Total	mg/L	0,10	0,04	0,22	0,11	0,76	0,08	0,27	0,05	2,13	3,18	35,30	1,82	2,26
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
Carbono Orgânico Total	mg/L	19,62	4,29	6,794	3,49	68,63	4,78	54,01	6,77	32,47	2,05	26,78	NA	23,33
Cloroeto Total	mg/L	9,78	9,36	83,80	89,00	70,02	90,00	58,96	100,20	28,12	31,90	21,00	30,20	17,65
Inorgânicos														
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	58	NA	316	NA	286	NA	464	NA	232	NA	136	NA
Fluoreto Total	mg/L	NA	0,239	NA	0,228	NA	0,248	NA	0,297	NA	0,236	NA	0,291	NA
Ortofosfato como P	mg/L	NA	< 0.010	NA	< 0.010	NA	< 0.010	NA	< 0.010	NA	< 0.010	NA	< 0.010	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	7,33	NA	41,3	NA	46,4	NA	44,4	NA	28,1	NA	35,4	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	µg/L	NA	28560	NA	163200	NA	193800	NA	171360	NA	97920	NA	132600	NA
Ferro Total	µg/L	NA	635,9	NA	59664,3	NA	37772,1	NA	30822,2	NA	6947,6	NA	3660,6	NA
Manganês Total	µg/L	NA	< 10,0	NA	2763,4	NA	4023,8	NA	3260,3	NA	1291,4	NA	974	NA
Parâmetros de Campo														
pH	-	6,87	7,56	6,8	6,42	6,53	6,52	6,55	6,44	6,1	5,96	6,07	6,73	6,22
Condutividade Elétrica	µS/cm	583	99	707	777	702	636	677,2	576	325,3	371	316,2	476	265,2
ORP	mV	-61,1	12,2	-94,2	-83	-76,5	-73	-71,4	-65,9	-5,5	69,1	-34	-45	-48,6
TDS	mg/L	NA	64	NA	505	NA	413	NA	374	NA	240	NA	308	NA
Temperatura	oC	NA	22	NA	22	20,3	22	24,2	27,13	22,8	22,7	24,6	22	24,4
OD	mg/L	NA	2,61	NA	0,58	5,07	2,13	4,75	2,19	5,16	3,12	NA	1,95	3,85

Anexo 2.d. Dados Históricos de água subterrânea – Westbay (cont.)

Parâmetros	Unidade	WB-08 (36.6m)	WB-07 (39.9m)	WB-06 (41.5m)	WB-05 (44.9m)	WB-04 (46.4m)	WB-03 (50.9m)	WB-02 (53.9m)	WB-01 (55.5m)
Tetracloroetano	µg/L	0,00	< 3,00	33,6	< 3,00	< 3,00	2264,4	683,1	3144,3
Tricloroetano	µg/L	0,00	< 3,00	14	< 3,00	< 3,00	416,7	< 3,00	1045
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	482,80	< 3,00	1065,7	493,2	58,8	4030,5	3988,9	6095,7
Cloreto de Vinila	µg/L	45,50	< 1,50	64,4	359	58,8	321,9	211,1	980,5
Gasos Dissolvidos									
Metano	mg/L	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060
Etano	mg/L	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060
Eteno	mg/L	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060	< 0,060
Cátions									
Cálcio Dissolvido	mg/L	28,79	16,93	31,54	24,06	7,93	44,93	41,25	78,14
Potássio Dissolvido	mg/L	3,79	3,93	5,44	4,13	2,62	7,43	7,15	8,38
Magnésio Dissolvido	mg/L	1,93	2,28	3,90	3,32	1,14	5,79	5,42	10,37
Sódio Dissolvido	mg/L	12,37	62,45	24,63	45,95	36,96	42,35	22,34	57,41
Parâmetros REDOX									
Nitrato (como N)	µg/L	0,13	0,03	0,02	0,09	0,04	0,05	< 0,015	0,03
Amônio	mg/L	0,01	-	< 0,064	0,15	< 0,064	0,21	0,23	0,12
Manganês Dissolvido	mg/L	0,70	0,52	0,50	0,45	0,37	0,82	0,72	0,07
Ferro Dissolvido	mg/L	3,87	2,99	3,89	3,10	2,11	4,40	17,20	3,99
Sulfato Total	mg/L	10,80	0,23	30,99	42,54	25,00	54,29	79,75	114,49
Sulfeto	mg/L	< 0,005	-	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Carbono Orgânico Total	mg/L	9,835	-	20,66	27,94	2,48	34,94	36,23	56,5
Cloreto Total	mg/L	16,78	27,00	14,01	15,51	29,60	30,02	32,79	38,50
Inorgânicos									
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	< 5,00	NA	510	NA	NA	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	NA	0,192	NA	0,343	NA	0,315	NA	0,423
Ortofosfato como P	mg/L	NA	< 0,010	NA	< 0,010	NA	< 0,010	NA	< 0,010
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	-	NA	25,3	NA	NA	NA	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	µg/L	NA	81600	NA	116280	NA	128520	NA	195660
Ferro Total	µg/L	NA	3335,9	NA	9314,9	NA	1154,3	NA	6828,3
Manganês Total	µg/L	NA	522	NA	743,5	NA	822,2	NA	1243,5
Parâmetros de Campo									
pH	-	6,72	6,65	7,03	6,46	6,58	6,68	6,88	6,63
Condutividade Elétrica	µS/cm	180	335	253,4	528	299,5	546	791	668
ORP	mV	-48,7	-64,6	-50,1	-39	-56,6	-24,5	-22,4	-43,2
TDS	mg/L	NA	217	NA	343	NA	304	NA	NA
Temperatura	oC	20,4	29,3	23	22,6	21,5	19,5	20,9	23,2
OD	mg/L	NA	1,67	5,9	3,1	3,3	4,8	3,01	5,8

Anexo 2.e. Dados isotópicos das amostras de água subterrânea – PM e CMT

Poço	PM-11A	PM-11B	CMT-02	CMT-03	CMT-04	CMT-05	CMT-06	CMT-07
Profundidade (m)	8,8	14,25	3,7	6,2	8,8	10,2	12,2	14,5
2016								
$\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰)	-24,51	-22,97	-21,90	-22,50	-21,40	-20,51	-21,00	-
$\delta^{13}\text{C-TCE}$ (‰)	-29,68	-30,56	-	-	-18,90	NA	-24,40	-
$\delta^{13}\text{C-cis-1,2- DCE}$ (‰)	-32,77	-24,03	-12,74	-19,16	-20,40	-21,53	-20,10	-19,80
$\delta^{13}\text{C-CV}$ (‰)	-	-	-21,73	-	-38,90	-38,50	-37,70	-37,57
$\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (‰)	1,15	-	2,40	2,17	2,13	NA	2,13	-
$\delta^{37}\text{Cl-TCE}$ (‰)	-	-	5,15	6,26	4,84	NA	3,36	-
$\delta^{37}\text{Cl-cis-1,2- DCE}$ (‰)	1,35	1,26	6,66	5,67	6,19	6,27	6,09	6,41
2017								
$\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰)	-23,90	-23,10	-	-	-21,50	-20,50	-22,39	-
$\delta^{13}\text{C-TCE}$ (‰)	-26,90	-32,10	-	-	-19,30	-10,40	-20,77	-
$\delta^{13}\text{C-cis-1,2- DCE}$ (‰)	-29,20	-22,60	-10,29	-17,73	-19,60	-9,42	-12,34	-13,60
$\delta^{13}\text{C-VC}$ (‰)	-	ND	-24,70	-	-31,80	-29,80	-21,71	-18,40
$\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (‰)	1,78	1,89	-	1,97	2,23	2,34	-	-
$\delta^{37}\text{Cl-TCE}$ (‰)	1,61	0,88	-	-	4,51	7,49	-	-
$\delta^{37}\text{Cl-cis-1,2- DCE}$ (‰)	3,44	4,11	7,35	5,15	5,94	7,71	6,80	6,41

Anexo 2.f. Dados isotópicos das amostras de água subterrânea – Westbay

Poço	WB-16	WB-15	WB-14	WB-13	WB-12	WB-11	WB-10	WB-09	WB-08	WB-07	WB-06	WB-05	WB-04	WB-03	WB-02	WB-01
Profundidade (m)	15,3	16,8	19,3	22,6	24,1	27,2	30,5	35,1	36,6	39,9	41,5	44,9	46,4	50,9	53,9	55,5
2016																
$\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰)	-	-22,50	-22,24	-21,50	-	-	-	-	-	-19,63	-21,17	-	-	-22,44	-23,20	-22,30
$\delta^{13}\text{C-TCE}$ (‰)	-	-22,00	-18,38	-19,67	-	-	-	-15,80	-16,70	-7,70	-20,75	-	-	-20,60	-20,20	-21,70
$\delta^{13}\text{C-cis-1,2-DCE}$ (‰)	-16,60	-14,70	-14,00	-10,43	-	-	-17,38	-18,70	-31,63	-19,50	-18,54	-9,75	-16,08	-20,20	-19,50	-21,00
$\delta^{13}\text{C-CV}$ (‰)	-33,80	-35,10	-33,90	-21,53	-	-	-32,70	-31,60	-	-32,30	-32,93	-34,27	-34,39	-	-34,10	-30,80
$\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (‰)	-	1,95	2,03	NA	-	-	-	2,51	-	2,95	-	-	-	1,92	1,88	2,06
$\delta^{37}\text{Cl-TCE}$ (‰)	-	-	-	-	-	-	-	5,11	-	7,87	-	-	-	3,58	4,02	3,55
$\delta^{37}\text{Cl-cis-1,2-DCE}$ (‰)	6,08	6,65	6,57	8,43	-	-	6,56	5,77	-	6,07	6,06	7,08	6,17	5,39	5,93	5,30
2017																
$\delta^{13}\text{C-PCE}$ (‰)	-	-24,29	ND	-	-22,70	-	-	-	-	-19,90	-31,70	-	-	-22,60	-22,07	-23,80
$\delta^{13}\text{C-TCE}$ (‰)	-	-20,40	ND	-	-24,10	-	-	-	-	NA	-22,30	-	-	-21,40	-20,30	-22,50
$\delta^{13}\text{C-cis-1,2-DCE}$ (‰)	-	-11,10	-8,20	-19,33	-20,10	24,43	-5,16	-16,27	-	-19,10	-16,10	-16,10	-	-20,90	-20,00	-21,40
$\delta^{13}\text{C-VC}$ (‰)	-	-26,60	-21,81	-18,21	-29,70	-20,43	-32,55	-12,58	-	-41,25	-31,00	-12,30	-11,95	-31,50	-30,70	-30,00
$\delta^{37}\text{Cl-PCE}$ (‰)	-	1,68	1,87	-	1,32	-	-	-	-	NA	-	-	-	1,89	2,00	1,89
$\delta^{37}\text{Cl-TCE}$ (‰)	-	4,12	-	-	2,33	-	-	-	-	NA	3,65	-	-	3,64	3,87	2,76
$\delta^{37}\text{Cl-cis-1,2-DCE}$ (‰)	-	6,10	6,63	-	5,44	10,34	8,12	-	-	5,86	6,49	6,16	-	5,26	5,32	5,27

ANEXO 3. SUMÁRIO DOS PARÂMETROS FÍSICOS DE SOLO E ROCHA

Anexo 3.a. Sumário dos Pâmetros Físicos de Solo e rocha – MP-01A

Profundidade (m)	Massa específica do solo (base natural)	Massa específica do solo (base seca)	Massa específica dos grãos	Porosidade total relativa		Fração de carbono orgânico		
				%		g/kg	g/g	%
(m)	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	%		g/kg	g/g	%
6,15	-	2,3	2,61	0,119	11,88	1,45	0,00145	0,145
6,5	-	2,3	2,66	0,135	13,53	1,26	0,00126	0,126
9,74	2,62	2,61	2,85	0,084	8,42	3,74	0,00374	0,374
9,88	2,53	2,52	2,8	0,100	10,00	2,59	0,00259	0,259
10,8	2,27	2,22	2,75	0,193	19,27	4,04	0,00404	0,404
11,715	2,35	2,34	2,74	0,146	14,60	2,54	0,00254	0,254
12,24	2,3	2,3	2,75	0,164	16,36	1,76	0,00176	0,176
12,565	2,5	2,5	2,67	0,064	6,37	0,9	0,0009	0,09
12,88	2,36	2,33	2,66	0,124	12,41	1,44	0,00144	0,144
13,1	2,5	2,5	2,64	0,053	5,30	1,68	0,00168	0,168
13,195	2,52	2,5	2,76	0,094	9,42	2,72	0,00272	0,272
14,515	2,56	2,55	2,79	0,086	8,60	1,3	0,0013	0,13
15,53	2,5	2,5	2,73	0,084	8,42	0,24	0,00024	0,024
16,07	2,25	2,22	2,77	0,199	19,86	3,25	0,00325	0,325
16,67	2,3	2,3	2,68	0,142	14,18	0,12	0,00012	0,012
17,25	-	2,49	2,58	0,035	3,49	1,43	0,00143	0,143
17,97	-	2,36	2,75	0,142	14,18	1,26	0,00126	0,126
18,77	-	-	2,78	-	-	-	-	-