

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO TEMPORAL DA ATENUAÇÃO DE COMPOSTOS
ETENOCORADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE UMA ÁREA
INDUSTRIAL NO BAIRRO DE JURUBATUBA, SÃO PAULO, BRASIL**

LUIZ GUILHERME GOMES FREGONA

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para qualificação a defesa do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Recursos Minerais e Hidrogeologia.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo

São Paulo
2023

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

Fregona, Luiz Guilherme Gomes
Avaliação Temporal da Atenuação de Compostos
Etenoclorados na Água Subterrânea de uma Área
Industrial no Bairro de Jurubatuba, São Paulo,
Brasil / Luiz Guilherme Gomes Fregona; orientador
Reginaldo Antônio Bertolo. -- São Paulo, 2023.
119 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Recursos Minerais e Hidrogeologia) -- Instituto
de Geociências, Universidade de São Paulo, 2023.

1. HIDROGEOLOGIA. 2. HIDROGEOQUÍMICA. 3.
CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 4. AQUÍFERO
FRATURADO. 5. GESTÃO AMBIENTAL. I. Bertolo,
Reginaldo Antônio, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO TEMPORAL DA ATENUAÇÃO DE COMPOSTOS
ETENOCLODRADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE UMA ÁREA
INDUSTRIAL NO BAIRRO DE JURUBATUBA, SÃO PAULO, BRASIL**

LUIZ GUILHERME GOMES FREGONA

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo

Dissertação de Mestrado

Nº 910

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo

Prof. Dr. Paulo Lojkasek Lima

Prof. Dr. Juliana Gardenalli de Freitas

SÃO PAULO

2023

AGRADECIMENTOS

Durante minha jornada, existiram muitas pessoas acolhedoras e companheiras que possibilitaram a construção deste trabalho. Nos próximos parágrafos, tentarei agradecer inteiramente a todos, mas mesmo àqueles, em que por um lapso de memória não lembrar, aqui fica o meu “muito obrigado”.

Ao meu orientador e incrível mentor, Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo, pela ótima companhia, excelente tutoria e incrível amizade. Sem a sua ajuda certamente nada disso seria possível. À minha família, pelo apoio e companheirismo, meu porto seguro nos momentos difíceis dessa jornada. Obrigado, meu irmão, pelas risadas e brincadeiras, obrigado, minha mãe, pelo companheirismo e amor, obrigado, meu pai, pelo suporte e apoio, obrigado, meus queridos primos, Gustavo e Felipe, pelos passeios e risadas, e obrigado, minha vó, pela sabedoria e amor.

Aos meus queridos amigos de longa data, João e Lucas, agradeço imensamente pelo apoio nesse e em muitos outros desafios. Que eu possa fazer parte de suas jornadas, assim como vocês fizeram da minha. Aos meus colegas, Paulinho, Fernanda, Fábio, Eli, Alex, Daphne, Vermelho (Paulo) e Marcos, pelas risadas, conversas e grandes momentos de aprendizado. Muito obrigado por sempre estarem disponíveis a contribuir nos momentos mais difíceis.

Ao laboratório *Analytical Technology*, em especial a Paula, responsável pela comunicação com nossa equipe, pelo ótimo suporte, atendimento e rapidez no fornecimento dos resultados. À Capes e FUSP, pela concessão das bolsas de mestrado durante todo o projeto e pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

“Nas profundezas do inconsciente humano encontra-se uma necessidade difusa de um universo lógico e que faça sentido. Mas o universo real está sempre um passo adiante da lógica” (HERBERT, 1965).

RESUMO

FREGONA, L. L. G., 2021, Avaliação temporal da atenuação de compostos etenoclorados na água subterrânea de uma área industrial no bairro de Jurubatuba, São Paulo, Brasil [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 118 p.

O bairro Jurubatuba abriga um importante polo industrial brasileiro e apresenta um dos focos de contaminação de águas subterrâneas mais relevantes do Estado de São Paulo. A contaminação é composta principalmente por solventes organoclorados, em especial por tetracloroetano (PCE) e seus derivados. Por ser um composto mais denso do que a água, sua fase livre naturalmente migra para porções mais profundas do aquífero, o que dificulta as investigações que levam à construção de um modelo hidrogeoquímico confiável. O objetivo do projeto foi avaliar a efetividade e a intensidade da atenuação natural de compostos etenoclorados, no espaço e no tempo, e assim contribuir para a construção de um modelo hidrogeoquímico conceitual para a área de estudo. A investigação foi conduzida apenas em uma dimensão, ao longo da profundidade. Sistemas multiníveis e poços convencionais a menos de 3 metros entre si foram usados para monitorar as cargas hidráulicas e coletar amostras de águas subterrâneas em diferentes níveis do aquífero intergranular e fraturado. Concentrações de $\text{CH}_4(\text{g})$, SO_4^{2-} , S^{2-} , Fe^{2+} e Mn^{2+} foram utilizadas como indicadores das condições redox do meio; Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- e HCO_3^- como parâmetros para o diagnóstico das fácies hidrogeoquímicas ao longo do perfil; e as concentrações de compostos etenoclorados (PCE, TCE, DCE e Cloreto de Vinila) e gases leves (etano e eteno) como indicadores da atenuação. Assinaturas isotópicas em sulfato dissolvido funcionaram como uma evidência da interconectividade entre aquíferos e da presença ou não, de atividade bacteriana. Uma tendência positiva para condições mais ideais para a degradação de VOCs foi observada entre 22,6 metros a 46,4 metros, especialmente na rocha alterada dura. A preservação da fração molar de PCE e TCE ao longo do tempo nas unidades superiores (3,7 a 14,25 metros) e profundas (50,9 a 55,5 metros) revelaram condições impróprias para atenuação natural. A partir de 2020, se observou um aumento das concentrações de metano em todo o perfil aquífero, porém em condições geoquímicas desfavoráveis à metanogênese em múltiplos pontos. Essa ocorrência sugere um aporte do metano proveniente de outras áreas, possivelmente devido a atividades de remediação em áreas vizinhas. Entretanto, devido à recente produção de eteno, a hipótese de produção de metano *on-site* não foi excluída em algumas profundidades específicas. Esses resultados demonstram a necessidade de uma rica coleção de informações para a caracterização da atenuação de etenoclorados em aquíferos fraturados.

Palavras-chave: Etenoclorados, atenuação natural, Jurubatuba, modelo conceitual de contaminação, áreas contaminadas.

ABSTRACT

FREGONA, L. L. G., 2021, Temporal evaluation of chlorinated ethenes attenuation in groundwater at Jurubatuba's industrial neighborhood, São Paulo, Brasil [Master's Thesis], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 118 p.

The Jurubatuba neighborhood is home to an important industrial park in Brazil and is one of the most important sources of groundwater contamination in the State of São Paulo. The site's contamination is mainly composed by organochlorine solvents, especially PCE and its products. Because they are compounds heavier than water, their free phase naturally migrates to deeper portions of the aquifer, which makes it difficult to build a reliable hydrogeochemical model. The goal of this project was to evaluate the efficiency and intensity of natural attenuation processes in all depths throughout time, and thus contribute to the construction of a conceptual hydrogeochemical model for the study area. The investigation was conducted only in one dimension. Multilevel systems and conventional wells within 3 meters of each other were used to monitor hydraulic loads and collect groundwater samples at different levels of the intergranular and fractured aquifer. The concentrations of $\text{CH}_4(\text{g})$, SO_4^{2-} , S^{2-} , Fe^{2+} e Mn^{2+} were used as redox condition indicators; Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- e HCO_3^- as parameters for classification of hydrogeochemical facies; and the contents of chlorinated ethenes (PCE, TCE, DCE, and Vinyl Chloride) as indicators of natural attenuation. The isotopic signatures in dissolved sulfate helped us understand the interconnectivity between different aquifer levels, and as a indicator of biological processes. The historical variations of the molar proportion of chlorinated ethenes and the ratio between TOC/VOC were a strong indicators of natural attenuation processes. A positive trend towards more ideal conditions for VOC degradation was observed at most depths from 2016 through 2021, especially in hard weathered rock. Preservation of the molar fraction of PCE and TCE over time in the upper and deeper units revealed bad conditions for attenuation at these levels. The degradation of contaminants did not effectively occur in places that had geological materials of high transmissibility. From 2020 onwards, a strong increase of methane was observed throughout the whole aquifer profile, but in geochemical conditions unfavorable to methanogenesis at multiple points. This pattern suggests an off-site input of methane, possibly due to the intense remediation program in neighboring areas. However, due to the current ethene production, the possibility of on-site methane production was not excluded. These results demonstrate the need for a rich collection of information for characterizing the attenuation of chlorinated ethenes in fractured aquifers.

Keywords: chlorinated ethenes, natural attenuation, conceptual contamination model, isotopes, methane, contaminated sites.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ETENOCORADOS	4
3.2	BIOGEOQUÍMICA DAS ZONAS REDOX	10
3.2.1	MODELO CONCEITUAL DE ZONEAMENTO REDOX.....	10
3.2.2	MODELO CONCEITUAL DE “PLUME FRINGE”.....	12
3.3	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ENXOFRE	15
4	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	23
4.1	HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÃO DA REGIÃO DO JURUBATUBA, SÃO PAULO.....	23
4.2	CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO REGIONAL	28
4.3	MODELOS CONCEITUAIS GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS DO CANAL DO JURUBATUBA, SÃO PAULO – ESCALAS REGIONAIS A SUPER DETALHE.....	31
4.3.1	<i>Modelo conceitual geológico-estrutural</i>	31
4.3.2	<i>Modelo conceitual de fluxo</i>	35
4.3.3	<i>modelo conceitual hidrogeoquímico</i>	40
5	MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1	CRONOLOGIA DAS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM E SEUS OBJETIVOS	47
5.2	MONITORAMENTO DAS CARGAS HIDRÁULICAS	48
5.3	COLETA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	50
5.4	ANÁLISES QUÍMICAS.....	53
5.5	ANÁLISES ISOTÓPICAS	53
6	ARTIGO CIENTÍFICO.....	54
6.1	TÍTULO.....	54
6.2	DESTAQUES	54
6.3	RESUMO	55
6.4	INTRODUÇÃO	56
6.5	ÁREA DE ESTUDO	59
6.6	METODOLOGIA.....	63
6.6.1	MONITORAMENTO DAS CARGAS HIDRÁULICAS	63
6.6.2	AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	63
6.6.3	ANÁLISES QUÍMICAS E ISOTÓPICAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	65
6.7	RESULTADOS	66
6.7.1	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	66
6.7.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO DE ÍONS MAIORES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	69
6.7.3	CONCENTRAÇÃO DE ETENOCORADOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	71
6.7.4	DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	75
6.7.5	MUDANÇAS HISTÓRICAS DAS CONDIÇÕES REDOX DO AQUÍFERO.....	77
6.7.6	ANÁLISES ISOTÓPICAS.....	82
6.8	DISCUSSÃO	86
6.9	CONCLUSÕES.....	88
7	CONCLUSÕES	90
8	REFERÊNCIAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Halorespiração de etenos-clorados (Modificado de USEPA,1998).....	6
Figura 2 - Sequência de reações e taxas da halorespiração em eteno-clorados (Modificado de Wiedemeier et al., 2014).....	7
Figura 3 - Vias metabólicas de decomposição de matéria orgânica em diferentes ambientes redox (Modificado de Lovley e Chapelle, 1995).....	12
Figura 4 – Comparação entre modelo conceituais das condições redox em aquíferos. Em A, zoneamento redox, e em B, <i>plume fringe</i> (modificado de Meckenstock et al., 2015).	13
Figura 5 - Curva da porcentagem acumulada de diferentes receptores de elétrons. Em (a), para NO^{-3} e SO_4^{-2} . Em (b), para Mn^{2+} e Fe^{2+} (Modificado de Zhang et al., 2021).	14
Figura 6 - Box-plots dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ em SO_4^{-2} de várias fontes. Tamanho amostral (n): Precipitação atmosférica = 264, esgoto = 38, solo = 49, fertilizante = 115, evaporitos = 264, minerais sulfetados = 118, detergente = 41, carvão = 100 e oceano = 28 (Modificado de Wang e Zhang, 2019).....	17
Figura 7 - Box-plots dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em SO_4^{-2} de várias fontes. Tamanho amostral (n): Precipitação atmosférica = 66, esgoto = 31, solo = 10, fertilizante = 42, evaporitos = 44, minerais sulfetados = 6, detergente = 12 e combustíveis fósseis = 11 (Modificado de Wang e Zhang, 2019).....	17
Figura 8 - Os principais processos que afetam a assinatura isotópica do enxofre. Δ é a diferença esperada entre a composição isotópica do produto e seu reagente (Modificado de Tuttle et al., 2009).	19
Figura 9 - Digrama de estabilidade do Sistema S-O-H (Takeno, 2005).	20
Figura 10 - Comportamento dos valores de valores de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ durante a sulfato-redução em águas subterrânea (Clark, 2015).	21
Figura 11 - (a) Vista em planta (b) Secção do perfil experimental. Os poços de injeção (CIS) foram utilizados para a injeção de persulfato à montante da segunda linha de poços (Shayan et al., 2017).	22
Figura 12 - Concentração de sulfato na segunda e terceira fileira de poços em estudo piloto realizado por Shayan et al. (2017). Faixa em cinza indica o período de injeção dos oxidantes.	22

Figura 13 - Histórico de ocupação do Bairro Industrial do Jurubatuba. De total desocupação em 1955 a completa ocupação em 1980 (Modificado de ERM e H&A, 2014a).....	23
Figura 14 - Mapa da classificação dos empreendimentos segundo seu potencial poluidor por solventes clorados (Barbosa, 2015).	25
Figura 15 - Site de contaminação por etenos-clorados em um bairro da região do Jurubatuba (Modificado de Amec, 2012).	26
Figura 16 - A distribuição de PCE na água subterrâneas em amostras coletadas nos poços com seções filtrantes nos sedimentos aluvionares (1) e no saprólito (2) em Setembro de 2011 (modificado de Amec, 2012). Em vermelho, localização da área de estudo.	26
Figura 17 - Localização dos poços de monitoramento CMT e Westbay no canto sudoeste da indústria 1 (em vermelho). Modificado de Servmar Ambiental & Engenharia (2013) e Lojkasek-Lima (2018).	27
Figura 18 - Hidrogeologia regional da área de estudo (modificado de FUSP, 2002 apud Silva, 2018).....	30
Figura 19 - Modelo geométrico de fraturas transmissivas, com indicação, em ordem de importância decrescente, das estruturas mais relevantes ao fluxo de água subterrânea na área do Jurubatuba.....	32
Figura 20 - Perfil geológico vertical da área de estudo com a porcentagem de recuperação dos testemunhos obtidos nos furos MP-01(Westbay) e MP-01A (Modificado de Pino et al, 2021).....	33
Figura 21 - Mapas das distribuições das cargas hidráulicas para o aquífero aluvionar durante estação úmida (mar-abr) e seca (set-out). Os valores das cargas hidráulicas representam a média para um período de 5 anos (2008 a 2013) (Barbosa, 2015).	35
Figura 22 - Mapas das distribuições das cargas hidráulicas para o saprólito durante estação úmida (mar-abr) e seca (set-out). Os valores das cargas hidráulicas representam a média para um período de 5 anos (2008 a 2013) (Barbosa, 2015).	36
Figura 23 - Mapa de distribuição das cargas hidráulicas do aquífero cristalino durante o período de 1968 a 2003 (Barbosa, 2015).	37

Figura 24 - Perfilamento do furo MP-01: (1) litotipos; (2) conjuntos de fraturas predominantes (A: subhorizontais; B: N064/27, mergulhando para SE; outras: fraturas que não pertencem aos conjuntos principais definidos por Pino et al. (2021)); (3) Westbay, círculo em branco contendo a numeração das portas; (4) CMT, círculo em branco contendo a numeração das portas; (5) transmissividade; (6) porcentagem de medições de direção de fluxo entre junho de 2016 e dezembro de 2018, entre fluxos descendentes (azul), horizontais (amarelo) e ascendentes (vermelho); (7) unidades hidrogeológicas (UHGs). Fonte: Modificado de Pino et al. (2022).....	39
Figura 25 - Modelo conceitual hidráulico do aquífero livre do Canal do Jurubatuba, São Paulo (Modificado de Pino et al., 2022).....	40
Figura 26 - Perfil vertical da concentração de PCE na rocha da sondagem MP01 (Modificado de Lojkasek-Lima, 2018).....	41
Figura 27 - Perfil vertical da distribuição da concentração do poro de PCE (mg.L^{-1}) e comparação com o limite de solubilidade do PCE a 250°C (Modificado de Lojkasek-Lima, 2018).....	42
Figura 28 - VOCs Totais ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e % de VOCs em amostras de rochas do testemunho de sondagem, MP-01A (Lojkasek-Lima, 2018).	43
Figura 29 - Variação da composição molar (%) e da Concentração de VOCs Totais (mg.L^{-1}) para o poço de monitoramento Westbay – Campanhas de 2016 e 2017 (Lojkasek-Lima, 2018).	45
Figura 30 – Análise da fração molar de PCE (%) em função da composição isotópica de carbono e cloro em PCE para as campanhas de amostragem de 2016 e 2017 (Lojkasek-Lima, 2018).	46
Figura 31 – Diagrama simplificado do sistema multinível Westbay (Modificado de Fisher e Twining, 2011).....	48
Figura 32 – Equipamentos utilizados na amostragem de águas subterrâneas no poço tipo Westbay. A: Tripé e sonda amostradora (destacado em vermelho), B: Controlador MAGI, e C: Sonda multiparâmetros YSI Professional e Aquaread.....	51
Figura 33 - Rotina de descontaminação dos equipamentos entre amostragens de águas subterrâneas das diferentes portas do poço tipo <i>Westbay</i> . A: Liberação dos canisters da	

sonda amostrador; B: Descontaminação de canisters (demarcados em verde) e conectores (demarcados em vermelho).....	51
Figura 34 - Metodologia aplicada na amostragem de poços do tipo CMT (Figura A) e poços convencionais (Figura B). Notar a utilização de célula de fluxo durante a estabilização dos parâmetros físico-químicos na Figura B (poços convencionais) e sua ausência na amostragem do poço do tipo CMT.	52
Figura 35 – Localização da área de estudo (quadrado em vermelho). Em destaque, a localização dos poços de monitoramento utilizados na pesquisa. Todas as propriedades numeradas eram ou ainda são industriais, e apresentam concentrações de etenoclorados acima do limite de potabilidade em seus aquíferos.	59
Figura 36 - Perfilamento do furo MP-01: (1) litotipos; (2) conjuntos de fraturas predominantes (A: subhorizontais; B: N064/27, mergulhando para SE; outras: fraturas que não pertencem aos conjuntos principais definidos por Pino et al. (2021)); (3) poço de monitoramento tipo Westbay, sendo que os círculos em branco contém a numeração das portas; (4) poço de monitoramento tipo CMT, sendo que os círculos em branco apresentam a numeração das portas; (5) transmissividade medidas por ensaios hidráulicos; (6) porcentagem de medições de direção de fluxo entre junho de 2016 e dezembro de 2018, entre fluxos descendentes (azul), horizontais (amarelo) e ascendentes (vermelho); (7) concentração de PCE ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na rocha; (8) Composição molar (%) de VOCs na água subterrânea em 2016 (9) unidades hidrogeológicas (UHGs). Fonte: Modificado de Lojkasek-Lima (2018) e Pino et al. (2022).....	62
Figura 37 - Cargas hidráulicas obtidas nas portas do sistema multinível Westbay e CMT em metros acima do nível do mar (masl) de 2016 a 2022.	68
Figura 38 - Cargas hidráulicas obtidas durante o monitoramento das portas do sistema multinível Westbay (WB01 até WB15) e CMT (CMT02 até CMT07) durante o ciclo de drenagem do aquífero em 2022, em metros acima do nível do mar (masl).....	69
Figura 39 - Exibição e comparação entre os anos de 2016 e 2021 das frações molares e concentrações totais de VOCs ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para os poços de monitoramento convencionais (PMs 11, 11A, e 11B) e sistema de monitoramento multinível Westbay.	73

Figura 40 - Exibição e comparação entre os anos de 2016 e 2021 das frações molares e concentrações totais de VOCs (mg.L ⁻¹) para os poços do sistema de monitoramento multinível CMT.	74
Figura 41 - Média das concentrações de carbono orgânico total (mg.L ⁻¹) entre 2017 e 2020 (área acinzentada), e sua proporção em relação a média de VOCs Totais (mg.L ⁻¹) no mesmo período (linha em vermelho). A esquerda, os resultados para os poços de monitoramento convencionais e o poço multinível Westbay; e a direita, para o poço multinível CMT. Os dados de TOC analisados em 2016 apresentaram valores não confiáveis, e foram desconsiderados para o cálculo das concentrações médias. Não foram coletados amostras para a análise de TOC na campanha de 2021.....	76
Figura 42 - Gráfico de barras da predominância absoluta e relativa dos parâmetros redox em águas subterrâneas sobreposto por gráficos de linhas dos potenciais de oxidação-redução do sistema multinível Westbay e de três poços convencionais (PM-11, PM-11A, PM-11B). Resultados de setembro de 2016 até setembro de 2021.....	80
Figura 43 - Gráfico de barras da predominância absoluta e relativa dos parâmetros redox em águas subterrâneas sobreposto por gráficos de linhas dos potenciais de oxidação-redução do sistema multinível CMT. Resultados de setembro de 2016 até setembro de 2021.	81
Figura 44 - Comparação entre as concentrações de sulfato (mg.L ⁻¹), de δ ¹⁸ O-SO ₄ e δ ³⁴ S-SO ₄ em águas subterrâneas enriquecidas em sulfato dissolvido entre 2020 e 2021. Os dados foram coletados nas 7 portas mais profundas do sistema multinível Westbay.	83
Figura 45 - Assinaturas isotópicas de oxigênio-18 e enxofre-34 em sulfato presente na águas subterrânea das sete portas mais profundas do sistema multinível Westbay, na água do sistema de abastecimento público, e nas águas subterrâneas armazenadas em depósitos aluvionares. No gráfico A, a área sombreada em vermelho representa todas as possíveis assinaturas isotópicas resultantes do enriquecimento dos isotópos de sulfato na presença de reações de sulfato redução para as três portas mais profundas do Westbay. Na estimativa da região avermelhada, foi considerado um erro analítico de 0.4‰. No gráfico B, a área sombreada em roxo indica o campo de mistura em um cenário com três compostos.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de degradação biológica por compostos etenoclorados.	8
Tabela 2 - Grupo de Fraturas Identificadas em scanlines verticais (testemunhos) e horizontais (afloramentos) por Pino et al. (2021) (Modificada de Pino et al, 2021).....	34
Tabela 3 - Análise de genes de Bactéria total e Dehalococcoides sp em poços localizados no Canal do Jurubatuba.....	44
Tabela 4 - Resumo dos parâmetros de qualidade da água subterrânea em diferentes unidades geológicas. Todos os dados são provenientes dos sistemas multiníveis Westbay e CMT, e dos poços convencionais nas cinco campanhas realizadas nos anos de 2016, 2017, 2019, 2020 e 2021.	70

1 INTRODUÇÃO

O tetracloroetano (PCE) é um solvente clorado centenário, amplamente utilizado para uma extensa gama de atividades industriais no século passado por ser um excelente desengraxante não inflamável e não corrosivo (Weidemeier et al., 2014). Em razão disso, o PCE e seus compostos filhos foram e ainda são frequentemente encontrados em aquíferos abaixo de parques industriais importantes ao redor do mundo (Lojkasek-Lima, 2018; Weidemeier et al., 2014; Puigserver et al., 2019; Schiefler et al., 2018; Kennedy et al., 2006).

O amplo despejo mundial de etenoclorados nos solos e aquíferos durante décadas, atrelado a sua alta toxicidade à saúde humana, mesmo a baixas concentrações ($< 5\mu\text{g/L}$), tem gerado dificuldades para a manutenção da segurança hídrica, ambiental e humana em diversos países (Schiefer et al., 2018). Sua forte persistência ambiental também causa preocupação, uma vez que os etenoclorados podem durar no meio ambiente por décadas, ou até mesmo séculos, por conta da: (1) sua baixa solubilidade como fase livre ou residual (Pankow and Cherry, 1996); (2) sua baixa ou inexistente atenuação natural em ambientes oxidantes ou pouco redutores, devido à sua considerável estabilidade química (Pankow and Cherry, 1996); e (3) sua facilidade de armazenamento nos poros de sedimentos finos por difusão (Parker et al., 2004).

Além disso, por ser um composto mais denso do que a água, sua fase livre naturalmente migra para porções mais profundas do aquífero, dependendo apenas das condições naturais do meio e da quantidade despejada (Pankow and Cherry, 1996). Como consequência, grande parte de sua fase livre pode alcançar o aquífero fraturado, representando um grande desafio para sua caracterização, pois combina a complexidade das malhas de fraturas, heterogêneas e anisotrópicas, com uma fase livre densa não aquosa de elevado espalhamento, toxicidade e de degradação não trivial (Bertolo, 2017).

Ao longo das últimas décadas, considerável esforço foi feito para o tratamento de regiões contaminadas por etenoclorados. Em certos locais, processos de atenuação natural, especialmente por decloração redutiva anaeróbica, auxiliam substancialmente na remoção de plumas de PCE e TCE, ou até mesmo as removem por completo (Schiefler et al., 2018), sendo um processo eficaz e de custo nulo. Entretanto, mesmo em um mesmo site, a atenuação natural desses compostos é heterogênea (Schiefler et al., 2018;

Bradley, 2000), o que dificulta na obtenção de um modelo hidrogeoquímico confiável capaz de prover o entendimento da atenuação natural da contaminação, especialmente em aquíferos fraturados (Lojkasek-Lima, 2018).

O presente estudo ilustra como processos de atenuação, naturais ou induzidos, variam fortemente ao longo do tempo e em pequenas escalas, especialmente em aquíferos fraturados, e como uma rica coleção de informações e a utilização de metodologias preestabelecidas são importantes para a sua caracterização. Além disso, como aplicação prática dos resultados, o trabalho buscou contribuir com o aprimoramento do modelo hidrogeoquímico preestabelecido em uma área industrial do bairro do Jurubatuba, a partir da avaliação do comportamento temporal e espacial da atenuação de etenoclorados em águas subterrâneas.

Espera-se que, dessa forma, os resultados desta pesquisa, combinados com trabalhos de referência na região (Lojkasek-Lima, 2018; Ferreira, 2018; Pino et al., 2022; Pino et al., 2021; Silva, 2018; Barbosa et al., 2017), possam servir de base para o aperfeiçoamento de modelos conceituais hidrogeoquímicos em áreas geologicamente similares à estudada e que auxiliem estratégias de remediação com foco no restabelecimento das condições de uso da água subterrânea.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa é avaliar a atenuação natural de compostos etenoclorados, no espaço e no tempo, no aquífero fraturado em uma área industrial localizada na região do Jurubatuba, município de São Paulo. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Monitorar as cargas hidráulicas do aquífero para avaliar as condições de fluxo da água subterrânea no local;
- Monitorar a variação temporal das concentrações dos contaminantes principais, assim como de outros parâmetros químicos, para avaliar as condições geoquímicas de degradação natural dos contaminantes;
- Realizar análises isotópicas de enxofre e oxigênio em sulfato dissolvido, para contribuir na avaliação da degradação dos contaminantes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Degradação de Compostos Etenoclorados

A diminuição da massa de compostos etenoclorados ocorre exclusivamente por conta da ação de processos químicos (abióticos) e biológicos no sítio de contaminação. Ambos os mecanismos agem de maneira distinta sobre o corpo poluidor, porém são igualmente dependentes do tipo de halocarbono contaminante e das condições do meio.

Os processos abióticos são puramente químicos e tipicamente mais lentos. A intensidade das reações dependem da concentração de catalizadores na água subterrânea, do pH, da temperatura do meio e dos teores de matéria orgânica e metais dissolvidos (Vogel et al., 1987). Em trabalho de Weidemeier et al. (2014), os autores reconheceram e classificaram em quatro os tipos principais de reações abióticas, sendo elas: hidrólise, desidrohalogenação, hidrogenólise e dihidroeliminação.

As reações de hidrólise e dehidrohalonização foram descritas por Pankow e Cherry (1996) como reações de substituição química em função da “substituição” de íons halogênicos por outro grupo funcional na cadeia reacional. Na hidrólise, os íons de hidroxila presentes na água substituem o cloreto ou o brometo encontrado em haletos orgânicos (Equação 1), enquanto a desidrohalogenação envolve a eliminação de um átomo de halogênio e a formação de uma ligação dupla entre carbonos (Equação 2).



Em que,

R-X = solvente clorado e R-OH = álcool.



Em que,

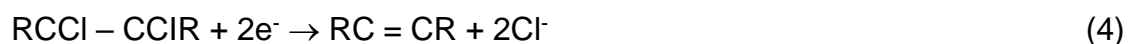
CH₂X-CH₂X = solvente clorado de cadeia simples, CH₂=CH₂X = solvente clorado de cadeia dupla e HX = ácido.

As reações de hidrogenólise são descritas por Weidemeier et al. (2014) como simples reações de substituição onde um átomo de cloreto é substituído por um átomo de hidrogênio com a adição de dois elétrons a molécula (Equação 3). Enquanto que a dihaloeliminação envolve apenas a eliminação de dois átomos de cloro (Equação 4). Apesar de serem processos abióticos, usualmente ambos tendem a não ocorrerem na ausência de atividade bacteriana. Geralmente, as condições redutoras necessárias para a produção de suas reações são frequentemente realizadas por atividade microbiana. A adição de produtos abióticos como metais zero valentes (ferro, zinco, dentre outros), e de minerais sulfetados como FeS e FeS₂ podem acelerar em algumas ordem de magnitudes a taxa de degradação de etenoclorados por processos de β-eliminação (Hara et al., 2005).



Em que,

RCI = solvente clorado, RH = solvente clorado com menos um átomo de cloro.



Em que,

RCI = solvente clorado, RH = solvente clorado com menos dois átomo de cloro.

Os compostos etenoclorados também podem ser degradados por microrganismos por processos de decloração redutiva. Entretanto, quando tais reações são biológicas, as reações são denominadas halorespiração. Tipicamente, a halorespiração ocorre sob condições anaeróbicas, e durante sua execução, etenoclorados são reduzidos, na forma de receptores de elétrons, em contato com um doador de elétrons. A halorespiração foi descrita por USEPA (1998) como um processo sequencial em que compostos altamente clorados são reduzidos para produtos não clorados e inertes. O tetracloroeteno (PCE), um forte oxidante clorado, é inicialmente degradado para o tricloroeteno (TCE) e o TCE degradado para os isômeros de dicloroeteno (cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE e 1,1-DCE), produtos levemente clorados e fracamente oxidantes. Quando inseridos em ambiente propício, os isômeros de dicloroeteno podem vir a formar produtos fracamente clorados,

como o cloreto de vinila, ou até mesmo não clorados, como os gases etano e eteno (Figura 1).

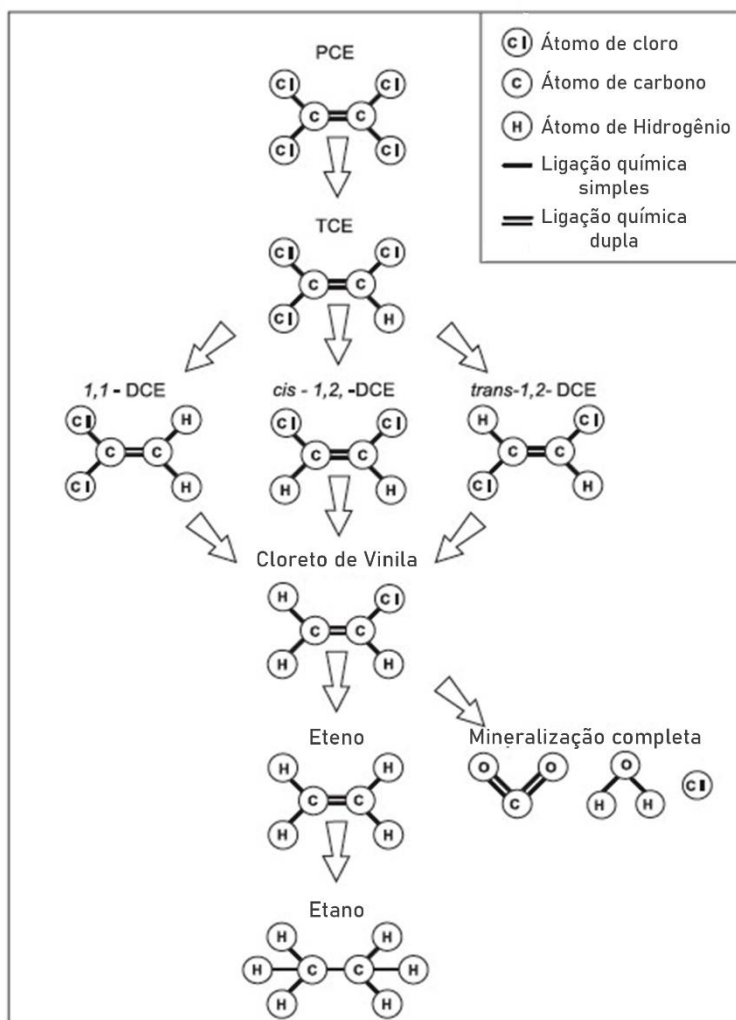


Figura 1 - Halorespiração de etenos-clorados (Modificado de USEPA,1998)

Apesar da halorespiração ser sequencial, ou seja, contínua, a sua progressão é dependente, além de muitos outros fatores, do balanço entre o grau de oxidação do eteno-clorado e as condições redox do meio. Como foi apresentado por Bradley (2000), o PCE, com 4 átomos de cloro, é mais oxidante do que todos os receptores de elétrons naturais presentes na água subterrânea. Como consequência, o tetracloreto de eteno é rapidamente e imediatamente reduzido em condições anaeróbicas. Com a diminuição do conteúdo de cloreto nos produtos filhos, o potencial oxidativo dos compostos diminui, sendo necessárias condições redox cada vez mais redutoras para a sua biodegradação.

A decloração redutiva de TCE para DCE acontece em condições ferro-redutoras e o DCE é degradado para cloreto de vinila (VC) em condições sulfato-redutoras e em condições de metanogênese. A redução de VC para eteno normalmente é associada à presença de condições metanogênicas fortemente redutoras (Wiedemeier et al., 1999 e Bradley, 2000). A velocidade das reações durante a decloração redutiva sequencial também diminui com a redução no conteúdo de cloreto na estrutura dos etenoclorados. Como resultado, a decloração é frequentemente incompleta, o que leva a acumulação de DCE e cloreto de vinila no aquífero (Bradley, 2000 e Wiedemeier et al., 2014). Diferentemente das reações de oxidação biológica, essas aumentam de velocidade e importância com o passar do tempo (Wiedemeier et al., 2014) (Figura 2).

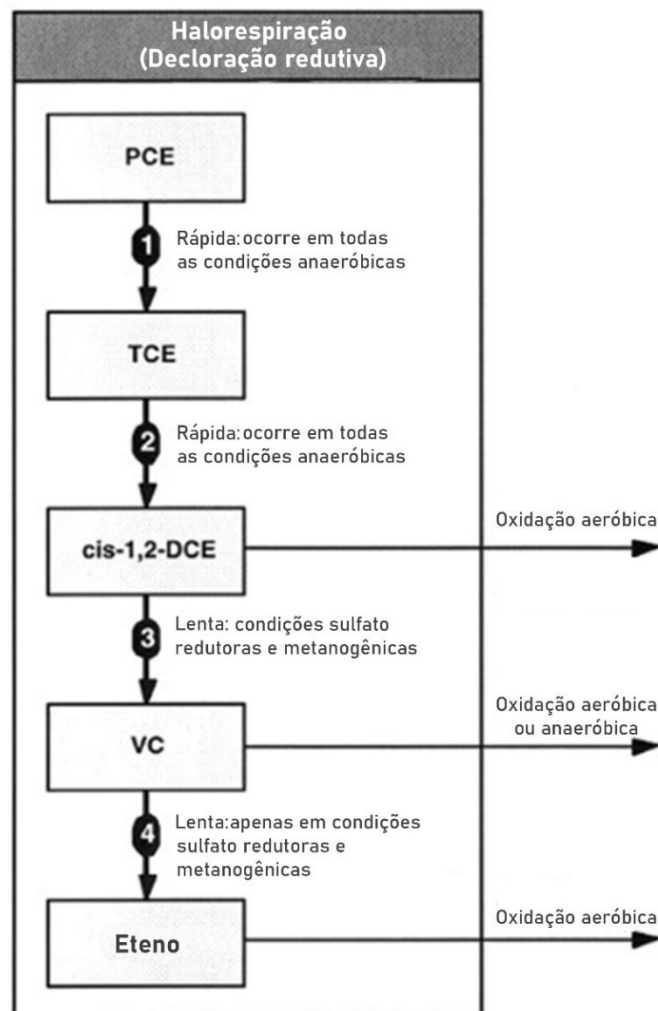


Figura 2 - Sequência de reações e taxas da halorespiração em eteno-clorados (Modificado de Wiedemeier et al., 2014).

Puigserver et al. (2014) avaliaram a capacidade e velocidade da decloração redutiva em fontes antigas de DNAPL na presença de nitrato e sulfato em aquífero raso sedimentar. Suas principais descobertas foram relacionadas à observação de um aumento significativo da degradação de PCE e compostos filhos na fronteira entre aquíferos e corpos de águas superficiais pobres em nitrato e sulfato. Como resultado, os autores interpretaram que as baixas concentrações de nitrato e sulfato, por conta da diluição causada pela injeção de águas superficiais no aquífero, diminuíram a competição entre os microrganismos por elétrons. Sob tais condições, os etenoclorados se tornariam mais abundantes proporcionalmente aos receptores naturais, o que resultaria na intensificação de sua biodegradação.

Concomitantemente ou não com as reações de halorespiração, segundo Wiedemeier et al. (2014), os compostos etenoclorados podem ser, também, degradados via cometabolismo aeróbico e anaeróbico e via oxidações aeróbica e anaeróbica, reações que são catalisadas por microrganismos. Algumas diferenças pontuadas por Wiedemeier et al. (2014) entre as duas categorias de reações estão relacionadas ao uso dos solventes organoclorados como alimento por microrganismos (reações de oxidação) ou não (cometabolismo), além da efetividade na biodegradação. Na maioria das vezes, a degradação via cometabolismo anaeróbico ou aeróbico não é significativa em plumas de solventes clorados como processo atenuador, sendo “suficientemente” lenta e incompleta. É importante notar que não são todos os solventes clorados que são degradados via todas essas reações. Curiosamente, os orgânicos altamente clorados tendem a ser degradados por um número menor de vias metabólicas e, por isso, acabam sendo alterados por um número reduzido de processos (Wiedemeier et al., 2014) (Tabela 1).

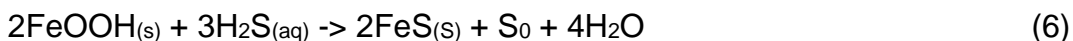
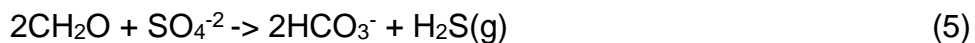
Tabela 1 - Processos de degradação biológica por compostos etenoclorados.

Composto	Halorespiração	Oxidação aeróbica	Oxidação anaeróbica	Cometabolismo aeróbico	Cometabolismo anaeróbico
PCE	X				X
TCE	X			X	X
DCE	X	X	X	X	X
Cloreto de Vinila	X	X	X	X	X

Fonte: Wiedemeier et al. (2014, p. 875)

A caracterização química em site contaminado por eteno clorados na cidade de Frankenthal foi apresentada por Schmidt e Tiehm (2008), que detectaram a presença de dois processos de dechloração, a aeróbica oxidativa e a anaeróbica redutiva. Os autores apontaram que a degradação de cloreto de vinila pela dechloração redutiva anaeróbica foi restrita a zonas fortemente anaeróbicas e concomitante à sulfato redução, frequentemente associadas à área fonte do contaminante. A degradação de DCE e CV também estava associado à dechloração oxidativa aeróbica, responsável pela mineralização de ambos. Em condições aeróbicas, também foi detectado pelos autores a presença de cometabolismo de DCE a partir do uso de cloreto de vinila como substrato.

Além dos mecanismos clássicos pontuados até aqui, Butler e Hayes (1999) e Butler e Hayes (2001), com base em uma série de experimentos de bancada, demonstraram a efetividade do sulfeto de ferro como agente atenuador químico, porém pontuaram a importância de pH neutro ou ácido e de minerais sulfetados altamente reativos como pré-requisitos. O mecanismo foi denominado, posteriormente, como dechloração redutiva biogeoquímica (BiRD). A BiRD foi documentada como uma série de reações sequenciais divididas em três etapas, sendo elas, respectivamente: 1) sulfato respiração; 2) precipitação geoquímica de FeS; e 3) dechloração química. A oxidação biológica do carbono orgânico seria responsável pela produção de sulfeto de hidrogênio (Equação 5), sendo imediatamente consumido por óxidos e hidróxidos de ferro (Equação 6). O FeS(s) produzido pela reação anterior facilitaria a redução do contaminante clorado por meio de processos abióticos (Equação 7).



Outros autores observaram a ação da BiRD em diferentes cenários. Em ambiente controlado, Kennedy e Everest (2001) notaram a produção de minerais sulfetados por

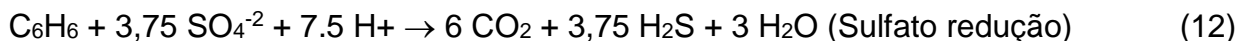
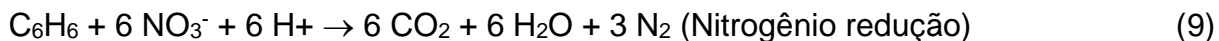
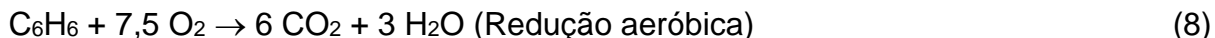
microrganismos com a introdução de carbono orgânico e SO_4^{2-} em sedimentos, concordante às descobertas de Butler e Hayes (1999) e Butler e Hayes (2001). Kennedy et al. (2006) publicaram um estudo de caso da decloração reductiva biogeoquímica na atenuação natural de TCE em águas subterrâneas naturalmente ricas em SO_4^{2-} e Fe (III) próximas a um despejo de gasolina na força área de Oklahoma, nos Estados Unidos. Os autores observaram a completa degradação do TCE sem a geração de compostos filhos próximo a locais com altas concentrações de minerais sulfetados.

3.2 Biogeoquímica das Zonas Redox

3.2.1 Modelo conceitual de zoneamento redox

Os processos redox em aquíferos normalmente são mediados por microrganismos via transferência de elétrons entre espécies químicas redutoras (doadores de elétrons) e oxidantes (receptores de elétrons). Tipicamente, os compostos orgânicos naturais (matéria orgânica do solo) ou antrópicos (compostos que compõem os hidrocarbonetos de petróleo, óleos vegetais, melão, dentre outros) se comportam como doadores de elétrons e reduzem espécies dissolvidas sensíveis às alterações no potencial redox do meio, como o $\text{O}_2(\text{g})$, NO_3^- , Mn (IV), Fe (III), SO_4^{2-} e o carbono inorgânico (Christensen et al., 2000).

A introdução pontual de compostos orgânicos em águas pristinas, quando em quantidades apreciáveis, alteram as condições redox naturais do meio, uma vez que desencadeariam uma série de reações redox. De acordo com o modelo conceitual defendido por Christensen et al. (2000) e Wiedemeier et al. (1999), condições fortemente redutoras se desenvolveriam em regiões próximas à fonte orgânica e, a partir desse ponto, ocorreria uma gradativa mudança à jusante para faixas redox originalmente presentes no aquífero. Segundo os autores, considerando um excesso de doadores de elétrons, as reações energeticamente mais favoráveis e, portanto, com menores energias livre de Gibbs, aconteceriam primeiro até a exaustão do respectivo receptor de elétrons. Como consequência, cada faixa redox seria homogênea e a transição entre elas aconteceria de modo abrupto. O reconhecido modelo conceitual indica a presença de 6 principais reações redox, também conhecidas como TEAPs (*Terminal Electron Acceptor Processes*), utilizando o benzeno (C_6H_6) como agente redutor, as TEAPs seriam descritas pelas seguintes equações (Equações 8 a 13) (Wiedemeier et al., 1999):



Vale ressaltar, conforme os trabalhos de McMahon e Chapelle (1991), que, ao contrário do que se observa acima, a conversão dos compostos orgânicos para gás carbônico não é trivial e está condicionado a uma extensa via metabólica. Durante o processo de transformação da matéria orgânica, complexos polímeros orgânicos são alterados em subprodutos simples (H_2 , acetato e ácidos graxos de cadeia curta) comumente por reações de hidrólise e fermentação (Figura 3). Esses subprodutos representariam os verdadeiros doadores de elétrons e seriam um pré-requisito para as equações redox em aquíferos.

A maioria dos trabalhos na literatura defendem a utilização das espécies redox sensitivas e da intensidade auferida do potencial redox (Eh) na identificação individual das zonas redox, porém a confiabilidade de cada um deles ainda é discutida. O trabalho de Lindberg e Runnells (1984) questiona o uso do Eh como indicador quantitativo das condições redox do meio. Os autores argumentam que, em ambientes naturais, a falta de equilíbrio interno inviabilizaria os resultados medidos. Entretanto, a pesquisa de Christensen et al. (2000) demonstra com sucesso a eficácia da utilização qualitativa do potencial redox na separação entre zonas fortemente reduzidas (metanogênese, sulfato-redução e ferro-redução) e fracamente reduzidas (nitrito-redução) ou oxidantes.

A aplicação de íons (SO_4^{2-} , HS^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , NO^- , NO^{3-}) e gases dissolvidos (CH_4 , N_2O , O_2) no monitoramento de zonas redox não foi debatida quanto à sua inviabilidade por autores, e, sim, quanto a sua eficácia (Christensen et al., 2000; Albrechtsen et al., 1995). As principais preocupações dos autores foram direcionadas às alterações nos resultados por métodos de coleta, por reações de precipitação/dissolução

e pelo transporte hidrodinâmico de espécies estáveis originalmente produzidas a jusante (CH₄, N₂O, Fe²⁺, Mn²⁺, NH₄⁺).

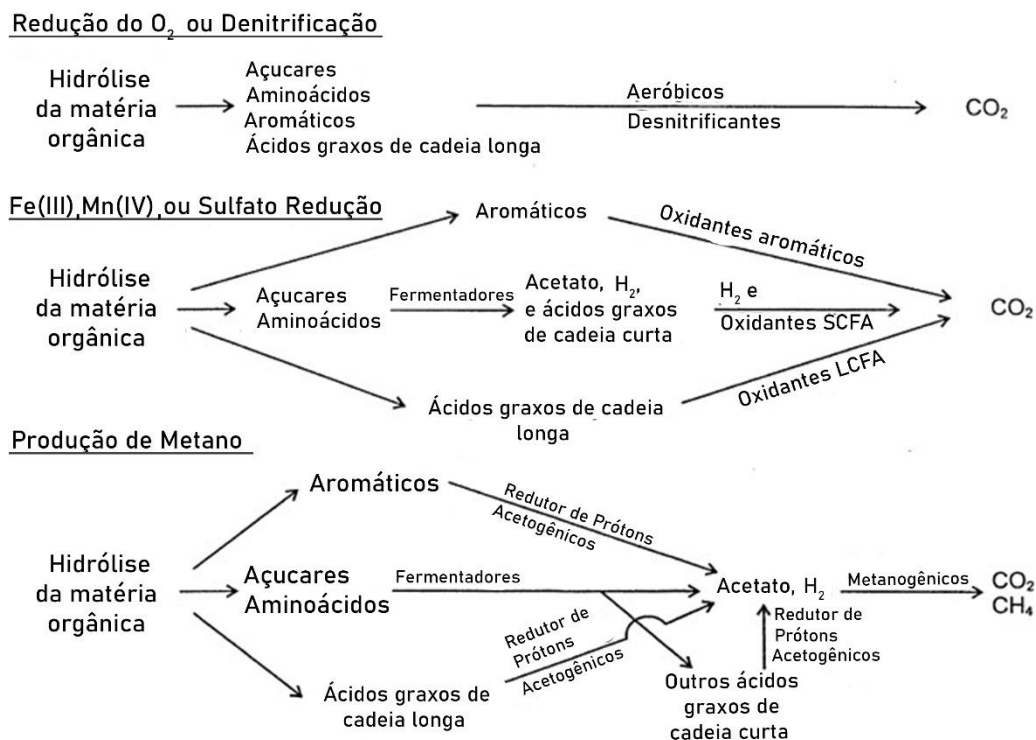


Figura 3 - Vias metabólicas de decomposição de matéria orgânica em diferentes ambientes redox (Modificado de Lovley e Chapelle, 1995).

3.2.2 Modelo conceitual de “plume fringe”

Contrariamente ao entendimento do modelo de zoneamento redox, estudos recentes indicam que inúmeras reações redox ocorreriam simultaneamente na área de influência do composto orgânico e, portanto, não existiria uma sequência específica. De acordo com Meckenstock et al. (2015), em aquíferos altamente contaminados, doadores de elétrons estariam presentes em quantidades muito acima da capacidade de oxidação de todos os receptores de elétrons naturais, inviabilizando a competição entre os doadores de elétrons e, conseqüentemente, a produção de zonas redox individualizadas. Os inúmeros processos redutores exemplificados no modelo de zoneamento redox teriam, portanto, o potencial de acontecerem simultaneamente, próximo à área fonte, não se limitando a um tipo específico de reação em um mesmo local (Figura 4).

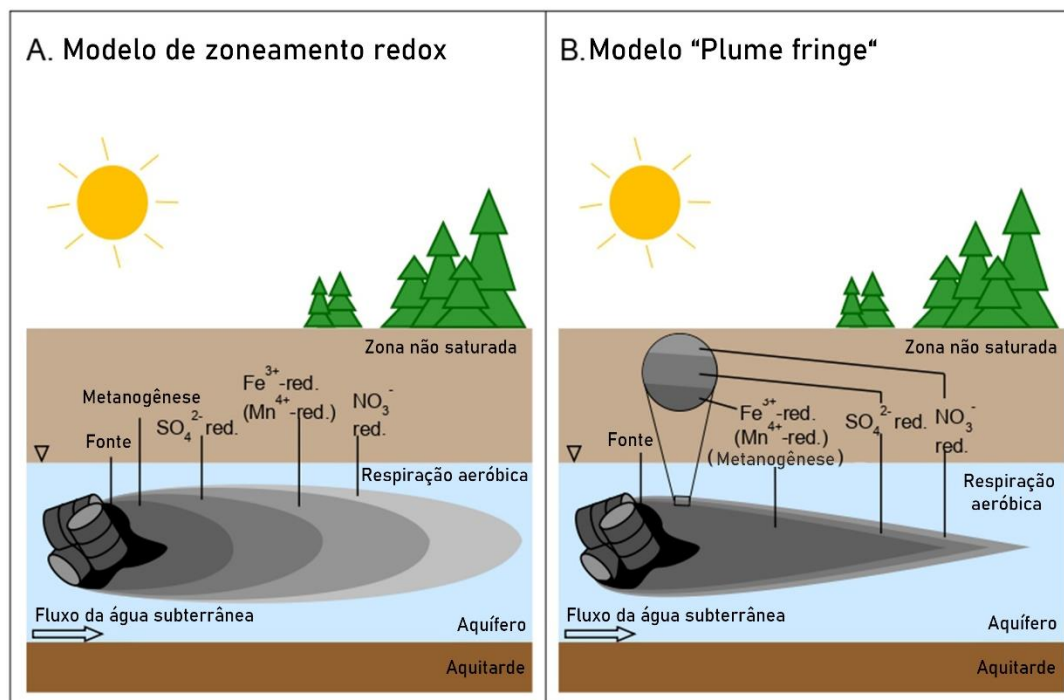


Figura 4 – Comparação entre modelos conceituais das condições redox em aquíferos. Em A, zoneamento redox, e em B, *plume fringe* (modificado de Meckenstock et al., 2015).

Hansel et al. (2015) conduziram uma investigação sistemática do papel de óxidos de ferro na sulfato-redução em ensaios de bancada por populações de microrganismos. Os autores concluíram, com base na análise conjugada dos dados de concentrações das fases sólidas de Fe (II) e sulfeto, das espécies dissolvidas e gasosas, e pela caracterização contínua da cepa bacteriana, que a sulfato-redução precedia ou ocorria simultaneamente à ferro-redução em sedimentos, independente de possuir maior energia livre de Gibb's. Além da redução simultânea do sulfato e do ferro (III), Marozava et al. (2014) observaram a redução de nitrato, ferro (III), manganês (IV) e ácidos húmicos ocorrerem ao mesmo tempo em culturas axênicas de microrganismos *Geobactereaceae*. A observação de reações redox em um mesmo espaço não se limitou a experimentos de laboratório. Estudos recentes observaram padrões similares em campo. Curzio et al. (2019) investigaram a ação de múltiplas TEAPs em escala regional e de campo em um aquífero aluvionar. Baseado em análises estatísticas de componentes principais (PCAs), na especiação química de Fe e Mn por modelagem geoquímica e pela krigagem fatorial multicolateral, esses autores reportaram uma altíssima correlação entre a ocorrência de ferro-manganês redução em ambas as projeções escalares.

A delimitação de zonas redox no antigo modelo foi discutida por vários autores (Christensen et al., 2000; WHO, 2011; Wiedemeier et al., 1999; McMahon e Chapelle, 1991; McMahon e Chapelle, 2008) e, portanto, ao longo do tempo, parâmetros não enviesados foram desenvolvidos para a classificação das observações em campo. Entretanto, isso não acontece para o novo modelo, uma vez que, na maioria dos casos, não é possível a delimitação individual de cada uma das zonas separadamente. Em trabalhos recentes, Zhang et al. (2021) propuseram uma abordagem quantitativa para o problema, assumindo que o crescimento de microrganismos é composto por 4 fases: atraso, exponencial, estacionário e morte. Considerando que as taxas de produção de íons reduzidos pelos microrganismos em cada uma das fases é única, o ângulo de suas curvas de distribuição também seriam (Figura 5). Com base nessa observação, os autores definiriam os valores limites da concentração de receptores de elétrons para cada uma das fases.

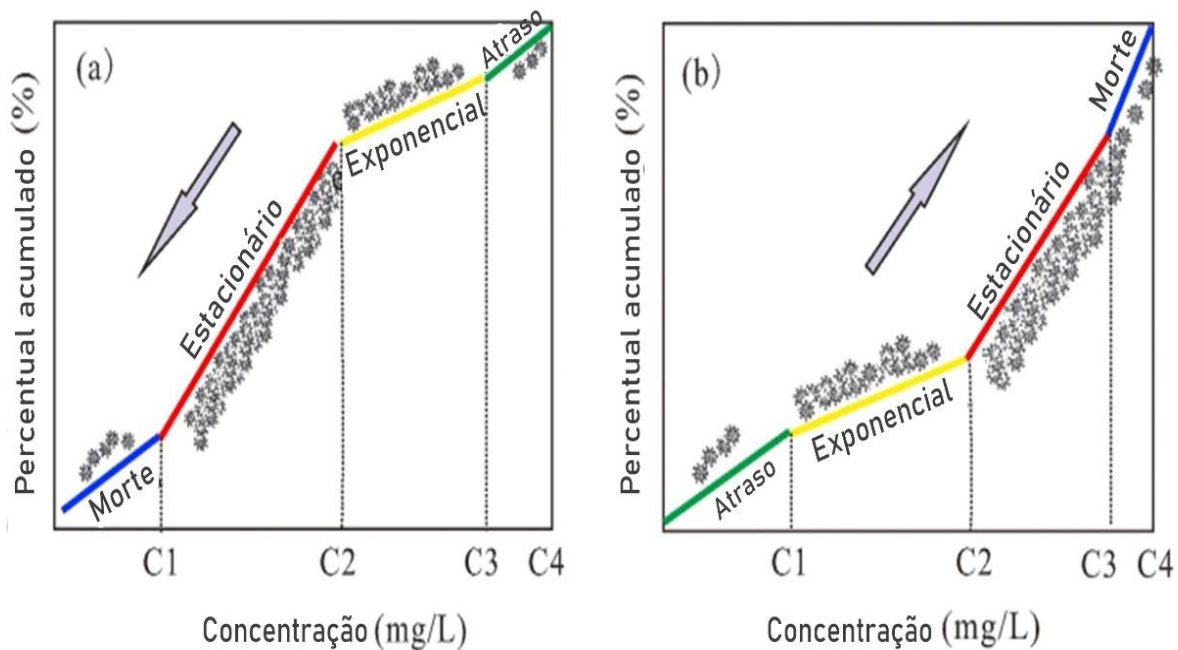


Figura 5 - Curva da porcentagem acumulada de diferentes receptores de elétrons. Em (a), para NO_3^- e SO_4^{2-} . Em (b), para Mn^{2+} e Fe^{2+} (Modificado de Zhang et al., 2021).

3.3 Geoquímica Isotópica do Enxofre

Os isótopos ambientais têm muito a oferecer em situações em que a origem da contaminação é desconhecida e quando se deseja entender a evolução da qualidade da água. Recorrentemente, a análise isotópica promove o entendimento das reações químicas e microbiológicas em subsuperfície, além de determinar a integridade de barreiras hidráulicas formadas por aquíferos e aquíclodos e a susceptibilidade de águas rasas contaminarem águas mais profundas e vice-versa (Clark e Fritz, 1997).

Dentre os isótopos ambientais, dois grupos se destacam: os isótopos estáveis e os instáveis. Em investigações ambientais, cada um deles contribui de maneiras distintas, porém complementares. O conteúdo de isótopos estáveis em determinada substância, por exemplo, pode ser alterado após mudanças de estados ou reações bioquímicas, o que acaba gerando uma assinatura isotópica característica, que serve como um traçador natural dos processos químicos que modificaram a razão isotópica inicial da substância. Em contrapartida, os isótopos radioativos, devido a sua capacidade em se transformarem em elementos distintos sempre seguindo um padrão temporal (metade dos elementos pais decaem para elementos filhos em determinado tempo t), provêm uma forte evidência temporal sobre os processos hidrogeológicos atuantes na água ou sobre o composto analisado (Clark e Fritz, 1997).

No contexto urbano, a gestão de recursos hídricos requer cada vez mais indicadores que permitam a detecção de contaminantes antrópicos (Strauch et al., 2007). A identificação de recargas por processos artificiais, como vazamentos em tubulação de esgoto, é complexa por conta da sua variabilidade temporal e espacial e, frequentemente, com múltiplas fontes envolvidas (Vázquez-Suné et al., 2010). De modo geral, o uso de isótopos estáveis nesse cenário é fundamentalmente relacionado à identificação da origem, entendimento de plumas combinadas e monitoramento da atenuação natural dos contaminantes (Philip, 2007).

O sulfato, ânion comum em águas subterrâneas, é encontrado em uma ampla gama de ambientes hidrogeológicos naturais e é essencial em diversos ciclos biogeoquímicos. Com a crescente industrialização e urbanização, sua concentração em águas subterrâneas tem aumentado de modo artificial e, como consequência, tem colocado em risco a saúde humana em grandes centros urbanos. Devido à necessidade

de localizar as fontes do sulfato e seus fatores de controle químico com a premissa de controlar a poluição dos ambientes aquáticos, a aplicação de isótopos de enxofre e oxigênio em sulfato dissolvido começou a ser amplamente utilizada. A aplicação de maior destaque se deu na diferenciação entre fontes antrópicas e naturais, conforme trabalhos de Wang e Zhang (2019), Tostevin et al. (2016), Zhu et al. (2016) e Skuce et al. (2015).

Tradicionalmente, o uso de isótopos estáveis demanda a determinação da razão isotópica do elemento alvo na substância analisada. A proporção entre os isótopos estáveis é usualmente expressa como δ e é caracterizada pela abundância relativa entre duas espécies de um mesmo elemento em relação a um padrão de referência (Equação 14). No caso do sulfato, utiliza-se, em grande parte das análises, as razões $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, usando a troilita (FeS) encontrada no *Canyon Diablo* nos Estados Unidos como padrão para o enxofre e o VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) para o oxigênio.

$$\delta_{\text{amostra}(\text{‰})} = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] * 10^3 \quad (14)$$

Em que,

R_{amostra} : proporção entre [isótopos pesados]/[isótopos leves]

Embora existam dificuldades na distinção entre as inúmeras fontes do sulfato na água, sua proveniência é um tanto quanto conhecida e é dividida em naturais e antrópicas. As naturais incluem a dissolução de minerais sulfatados, oxidação de minerais sulfetados, atividade vulcânica, águas salinas e a decomposição da matéria orgânica. Similarmente, as antrópicas são compostas por esgotos industriais e domésticos, fertilizantes, combustíveis fósseis, compostos químicos oxidativos, detergentes sintéticos e drenagens de mina (Wang e Zhang, 2019).

Estudos anteriores demonstraram que cada uma das fontes citadas de sulfato possui uma assinatura de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ característica (Wang e Zhang, 2019). Precipitações atmosféricas, por exemplo, apresentam valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre -3‰ e -12‰ e de $\delta^{18}\text{O}$ ao redor de 5‰ e -17‰, evaporitos entre -14‰ a -35‰ e 14,5‰ a 32,5‰, respectivamente, e piritas entre -15‰ até 4‰ de $\delta^{34}\text{S}$ e - 5‰ até 4‰ de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 6 e 7).

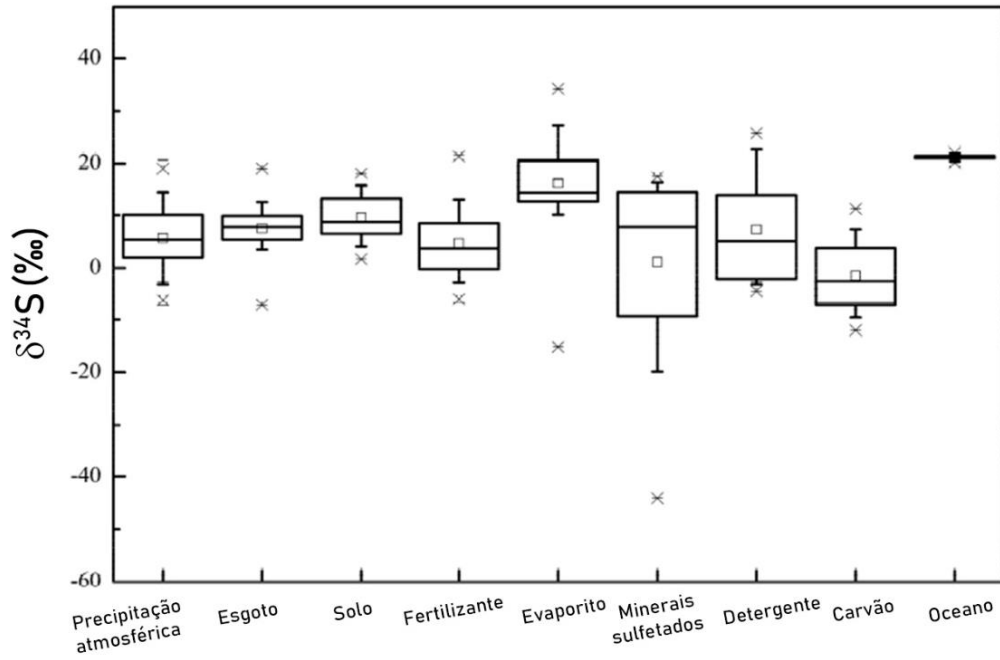


Figura 6 - Box-plots dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ em SO_4^{2-} de várias fontes. Tamanho amostral (n): Precipitação atmosférica = 264, esgoto = 38, solo = 49, fertilizante = 115, evaporitos = 264, minerais sulfetados = 118, detergente = 41, carvão = 100 e oceano = 28 (Modificado de Wang e Zhang, 2019).

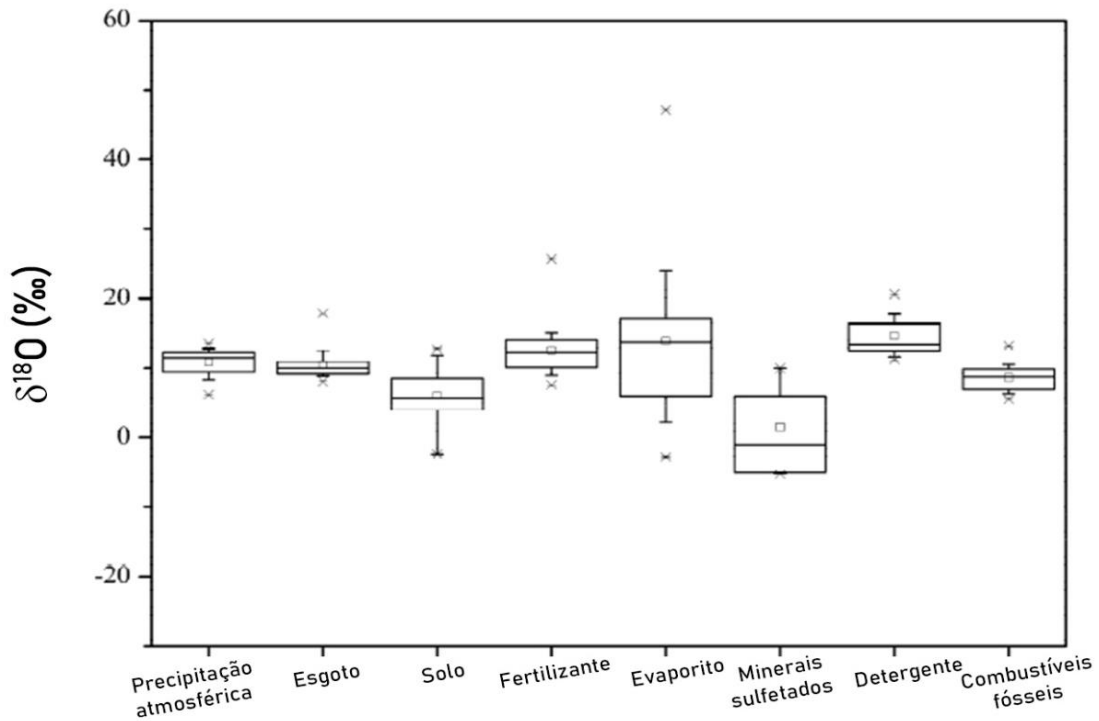


Figura 7 - Box-plots dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em SO_4^{2-} de várias fontes. Tamanho amostral (n): Precipitação atmosférica = 66, esgoto = 31, solo = 10, fertilizante = 42, evaporitos = 44, minerais sulfetados = 6, detergente = 12 e combustíveis fósseis = 11 (Modificado de Wang e Zhang, 2019).

Segundo Zhu et al. (2016), a composição isotópica de enxofre na atmosfera é afetada quase que em sua totalidade pela queima de combustíveis fósseis em áreas urbanas e comumente exibem valores positivos. O mesmo ocorre com a assinatura isotópica do oxigênio no sulfato dissolvido. Hosono et al. (2007) citam que as condições geológicas do substrato rochoso, a atividade humana local e os materiais brutos utilizados na fabricação do composto são os principais responsáveis pelos valores de enxofre em esgotos e fertilizantes. Os autores também explicam que a assinatura isotópica de compostos químicos, como detergentes industriais e compostos oxidativos, é atribuída fundamentalmente à isotopia de suas matérias-primas.

Clark e Fritz (1997) destacam a relevância da dissolução de evaporitos na razão isotópica do sulfato em águas subterrâneas, primariamente por conta de sua alta solubilidade. A anidrita [CaSO_4] e a gipsita [$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] são os principais constituintes portadores de SO_4^{2-} em rochas evaporíticas marinhas e podem ser os principais responsáveis pela presença desse ânion em aquíferos sedimentares. Wang e Zhang (2019) apresentam e explicam que os processos biológicos (mineralização de enxofre orgânico e redução de sulfato), a composição do meio (tipos de substâncias portadoras de enxofre) e os processos abióticos (migração e transformação de sulfetos) dominam a assinatura isotópica do enxofre em solos. Vale ressaltar que, de acordo com o autor, os processos de redução de sulfato enriquecem o sulfato residual em enxofre-34, pois os microrganismos tendem a utilizar os isótopos leves em seu metabolismo. Em contrapartida, o sulfeto formado pela reação exibe uma assinatura empobrecida em enxofre-34. A composição isotópica de enxofre e de oxigênio em sulfato dissolvido nem sempre está exclusivamente relacionada às assinaturas de seus compostos originais, e sim a uma interação complexa entre o conteúdo isotópico de seus antecedentes e do fracionamento isotópico histórico provocado por determinadas reações e processos físicos-químicos. Os mecanismos que induzem o fracionamento isotópico de cada um deles previsivelmente também são diferentes. A assinatura do oxigênio em sulfato é, em sua maioria, controlada pelo intemperismo, reações de oxidação, redução por microrganismos sulfato redutoras e pela composição isotópica da água local (Fritz et al., 1989). Em contrapartida, poucos processos são capazes de produzir o fracionamento do enxofre-34.

Conforme Tuttle et al. (2009) existe pouco ou nenhum fracionamento durante grande parte das transformações do enxofre, o que permite o rastreamento de fontes de enxofre isotopicamente distintas. Como observado na figura 8 produzida em seu trabalho, apenas por meio de reações sulfato redutoras foram observadas alterações apreciáveis das assinaturas de sulfato entre produto e reagente.

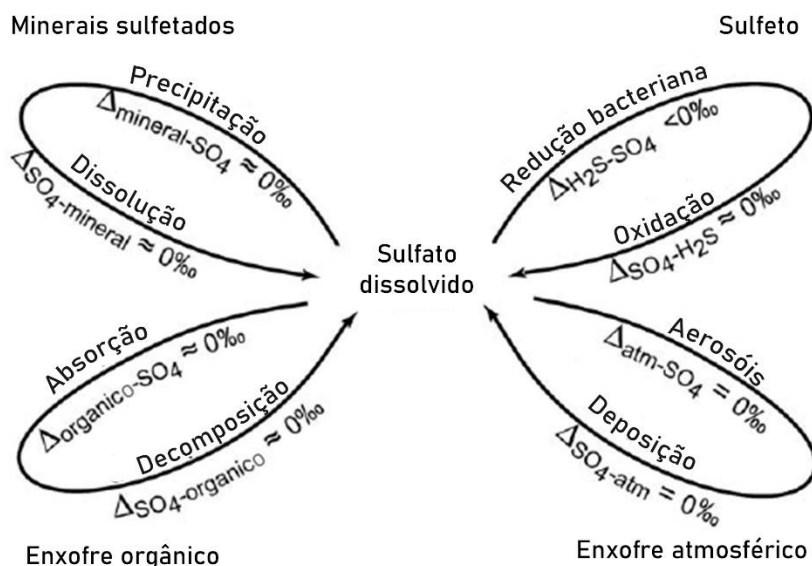
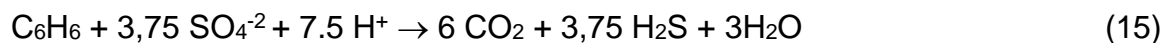


Figura 8 - Os principais processos que afetam a assinatura isotópica do enxofre. Δ é a diferença esperada entre a composição isotópica do produto e seu reagente (Modificado de Tuttle et al., 2009).

A redução de sulfato é uma reação comum em águas subterrâneas e é mediada por um grupo de microrganismos nomeados como bactérias redutoras de sulfato (BRSs). As BRSs são amplamente distribuídas em ambientes anóxicos e, quando em condições ideais, reduzem o sulfato a partir da oxidação da matéria orgânica (ou H_2) (Hoefs, 2009). O ambiente favorável ao crescimento das BRSs, em geral, apresenta características moderadamente alcalinas (pH 7,0 – 7,8), mesofílicas (28 – 38°), redutoras (-150 mV a 300 mV) e anóxicas (Madigan et al., 2016). Entretanto, isso não exclui a possibilidade de se encontrar extremófilos redutores de sulfato. As reações de sulfato redução operam com a transferência de 8 elétrons entre o composto orgânico e o sulfato dissolvido como demonstrado na equação 15 (Clark, 2015). No exemplo abaixo, o benzeno (C_6H_6), agente redutor, oxida para gás carbônico (CO_2), o sulfato (SO_4^{2-}), agente oxidante, reduz para sulfeto de hidrogênio (H_2S) com a alcalinização da água (consumo de H^+).



A produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) normalmente ocorre em pH ácidos e neutros, sendo mais comuns em condições básicas os íons HS^- e S^{2-} (Takeno, 2005) (Figura 9). Na presença de quantidades apreciáveis de metais dissolvidos na água, a observação do H_2S e de seus íons relativos é dificultada, pois sua formação será, na maioria dos casos, acompanhada pela precipitação de sulfetos (Clark, 2015).

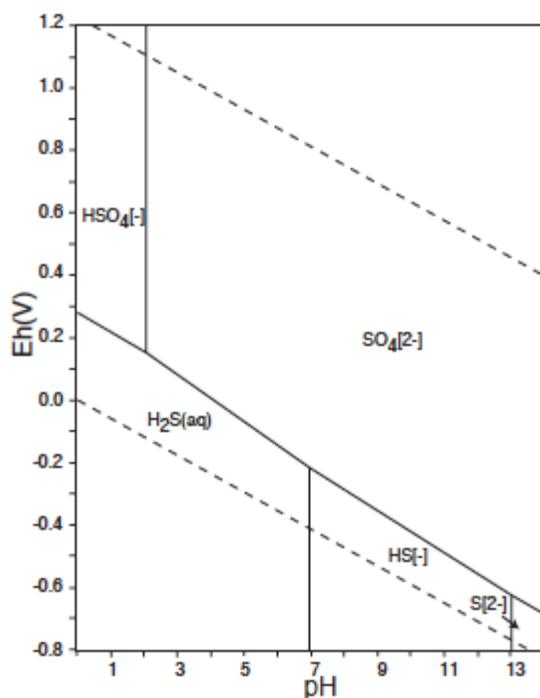


Figura 9 - Digrama de estabilidade do Sistema S-O-H (Takeno, 2005).

O metabolismo de bactérias sulfato redutoras, assim como de outros organismos, é acompanhado por fracionamento isotópico entre seus reagentes e produtos. Hoefs (2009) cita que a preferência desses organismos por isótopos leves acaba acarretando o empobrecimento em ^{34}S nos produtos sulfetados e enriquecimento no resíduo sulfatado. A alteração nos valores de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em sulfato é acentuada durante reações de sulfato redução, porém em intensidades distintas (Clark, 2015). Durante a reação (Figura 10), o sulfato sofre um forte enriquecimento de ^{34}S contrastando com a curva do $\delta^{18}\text{O}$, essa menos dramática devido à interação entre o oxigênio-18 da água e do sulfato (Fritz et al.

1989). A magnitude do fracionamento isotópico ao longo da cadeia metabólica de bactérias sulfato redutoras tem levantado inúmeras questões. Reconhecidamente, até o momento, tem sido demonstrado, nas pesquisas de Farquhar et al. (2007), Fritz et al. (1989) e Brunner e Bernasconi (2005), que fatores como a concentração de sulfato na água, a disponibilidade e tipo de doadores de elétrons e a taxa celular específica de sulfato redução dos protozoários exercem papéis importantes em seu controle. A concentração de sulfeto e o fluxo de água não interferem na resposta biológica dos microrganismos, portanto não variam significativamente a taxa do fracionamento, conforme constatado por Farquhar et al. (2007).

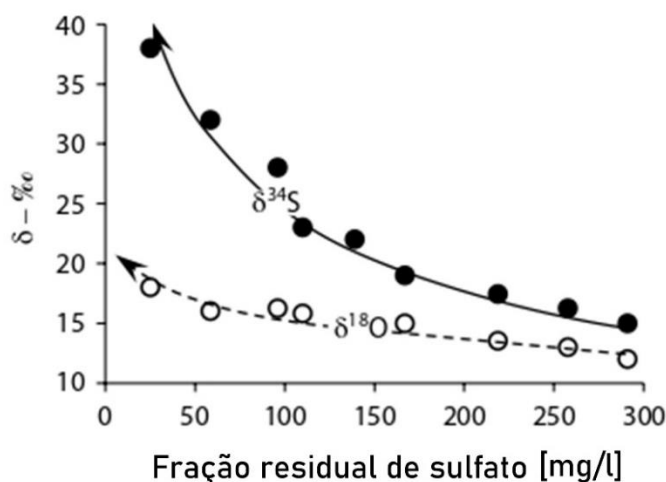


Figura 10 - Comportamento dos valores de valores de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ durante a sulfato-redução em águas subterrânea (Modificado de Clark, 2015).

Em experimento realizado por Shayan et al. (2017), oxidantes ISCO (*in situ chemical oxidation*) foram injetados sobre compostos BTX, em estudo piloto (Figura 11). A injeção e posterior ativação do persulfato elevou as concentrações de sulfato a jusante em área denominada pelo autor como EBR (*enhanced biological remediation*). Interessantemente, conforme constatado pelo pesquisador, foi inferido que, em um primeiro momento, a disponibilização de sulfato no meio alterou as assinaturas isotópicas de enxofre-34 e oxigênio-18 no sulfato dissolvido de maneiras distintas. Um comportamento típico de processos de mistura. Entretanto, com o consumo do sulfato, a tendência de enriquecimento entre os isótopos foi a mesma, indicativo de reações sulfato redutoras.

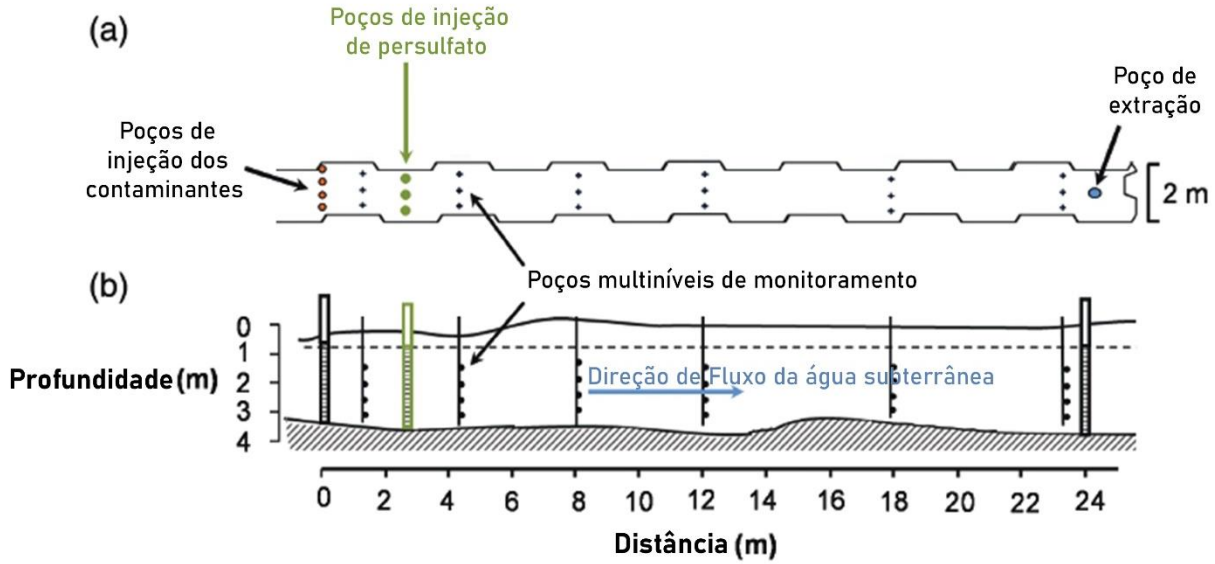


Figura 11 - (a) Vista em planta (b) Secção do perfil experimental. Os poços de injeção (CIS) foram utilizados para a injeção de persulfato à montante da segunda linha de poços (Modificado de Shayan et al., 2017).

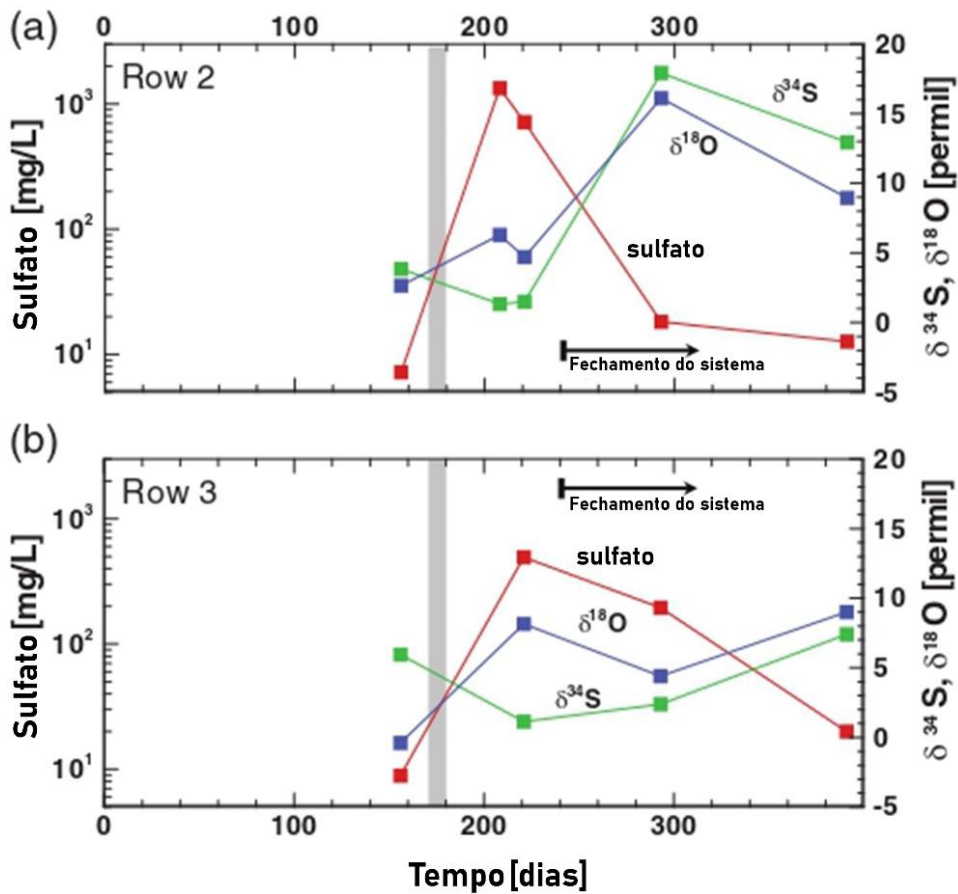


Figura 12 - Concentração de sulfato na segunda e terceira fileira de poços em estudo piloto. Faixa em cinza indica o período de injeção dos oxidantes (Modificado de Shayan et al., 2017).

4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 Histórico de Contaminação da região do Jurubatuba, São Paulo

A área onde hoje se localiza o Bairro Industrial de Jurubatuba permaneceu desabitada até meados da década de 1950. A ocupação do local aconteceu fundamentalmente em três fases com intensidades e comportamentos distintos. A primeira ocorreu antes de 1962 e foi caracterizada por ERM e H&A (2014a) como esparsa, primariamente ao longo do Canal do Jurubatuba e em pontos isolados da região. Entre os anos de 1962 e 1972, uma nova leva de inquilinos se instaurou no local, porém, ainda assim, grandes áreas permaneceram desocupadas. O período de maior êxodo de indústrias para o bairro foi após a segunda fase e até 1980 (ERM e H&A., 2014a) (Figura 13).

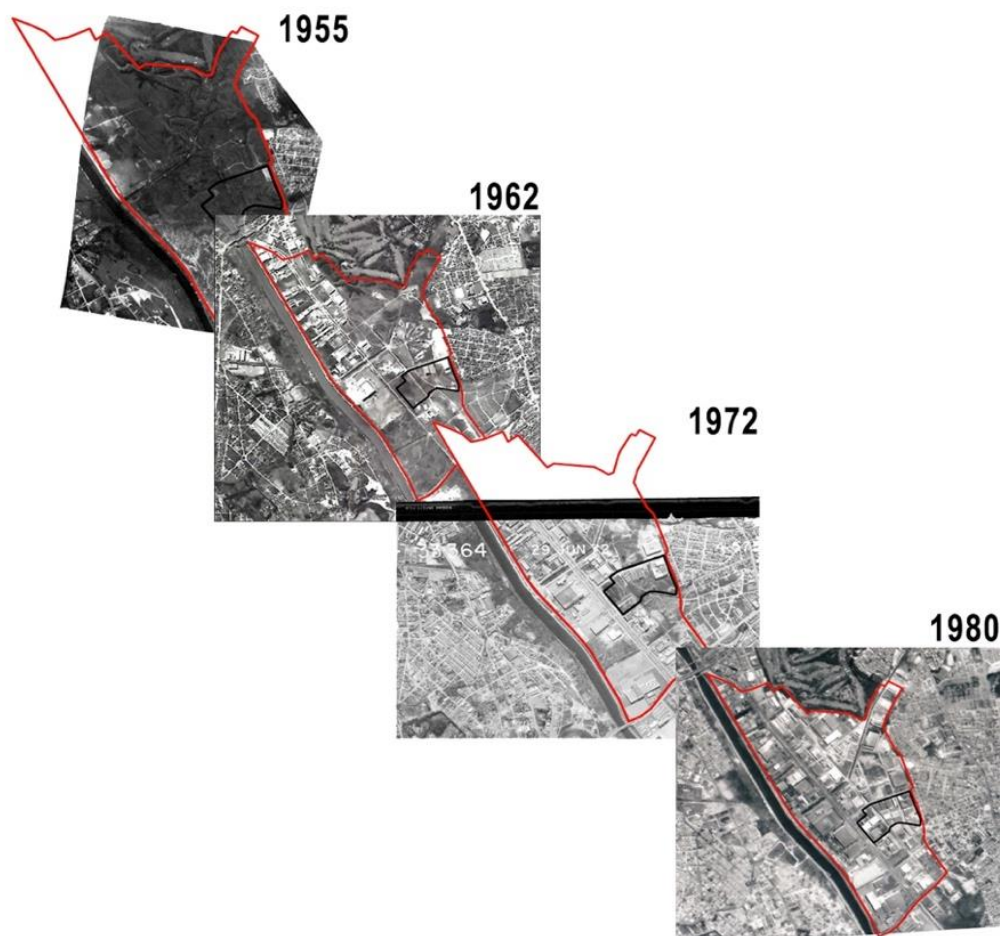


Figura 13 - Histórico de ocupação do Bairro Industrial do Jurubatuba. De total desocupação em 1955 a completa ocupação em 1980 (Modificado de ERM e H&A, 2014a).

A ocupação do local foi bem diversificada. De acordo com levantamento realizado por Pereira e Santini (2007), as indústrias mecânicas (54), indústrias de materiais elétricos e de comunicação (39), metalúrgicas (38), indústrias de produtos plásticos (26), indústrias químicas (14) e farmacêuticas (14) são os principais empreendimentos a operarem em 2007 na área. Entre elas, 16 empresas manipularam solventes organoclorados no passado. O uso e disposição inapropriados dos rejeitos químicos clorados durante décadas produziram inúmeros focos de contaminação na região (DAEE e IG, 2009), que, então, a partir de 2011, foram devidamente delimitados pela deliberação CBH-AT e uma zona de restrição ao uso de águas subterrâneas foi criada no Jurubatuba (CBH-AT, 2011). Na região do Jurubatuba, Barbosa (2015) delimitou geograficamente em detalhe as áreas declaradas contaminadas por solventes clorados por CETESB (2014) e implementou uma categorização entre empreendimentos impactados, potencialmente impactadas por uso histórico (AS) ou por atividades associadas ao uso de solventes clorados (AP) (Figura 14).

Um dos focos de contaminação de águas subterrâneas por eteno-clorados delimitados por Barbosa (2015) localiza-se entre as ruas Eusébio Stevaux e Agostinho Togneri (Figura 15). Segundo relatório de ERM e H&A (2014a) e posterior atualização por ERM e H&A (2016), há evidências de uso em potencial e possível liberação de solventes clorados por alguns empreendimentos do quarteirão, a partir de estruturas ligadas a tanques de armazenamento, equipamentos de desengraxe, galerias de águas pluviais e fossas sépticas. As evidências foram baseadas em registros históricos públicos, visualizações em campo e ensaios químicos em água e solo. As evidências levantadas nos terrenos pertencentes às indústrias 6, 3 e 7 são menos contestáveis e revelam duas áreas-fontes importantes de PCE (Amec, 2012; ERM & H&A, 2014a; ERM e H&A, 2016), e apresentadas no modelo abaixo (Figura 16).

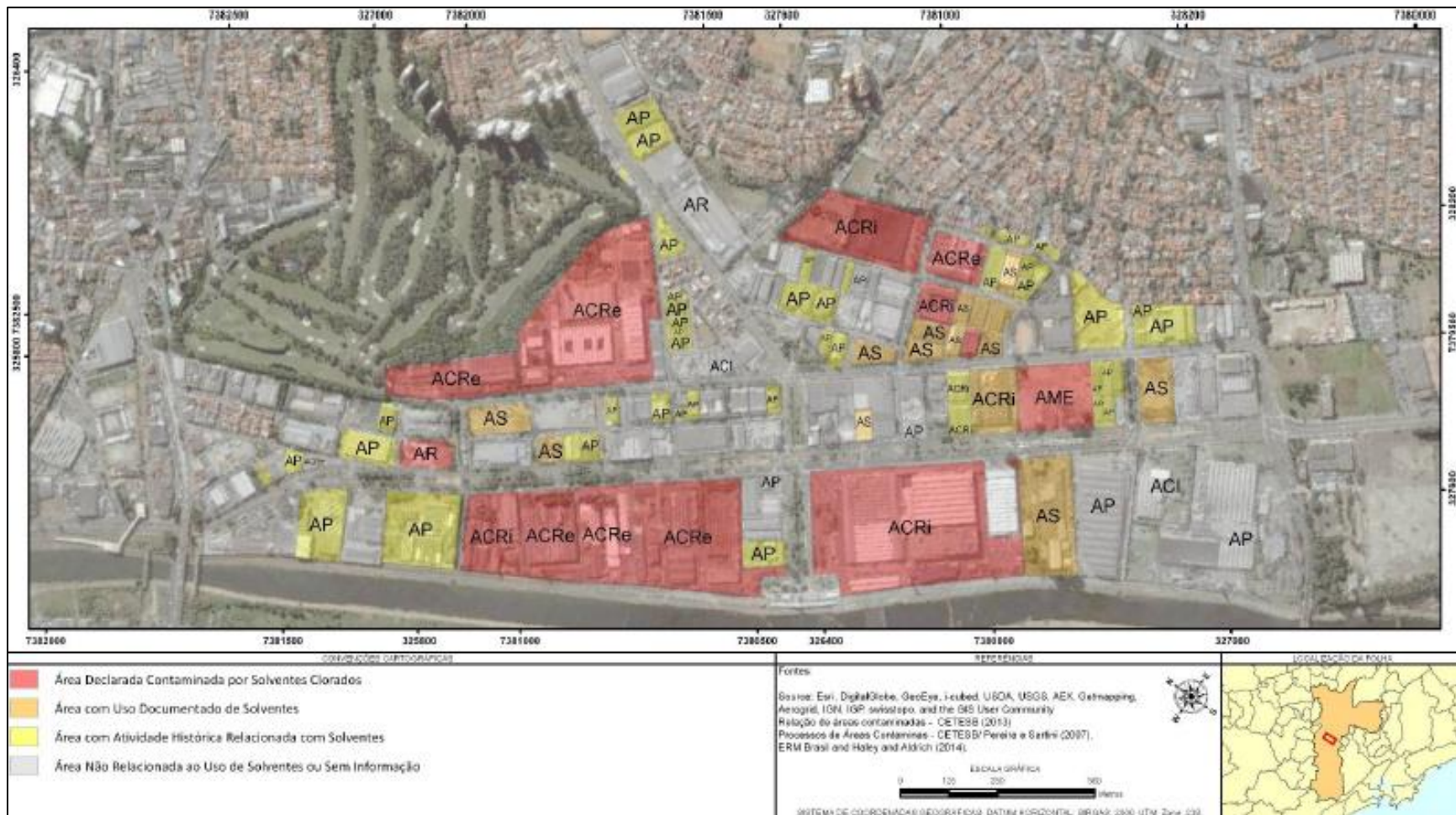


Figura 14 - Mapa da classificação dos empreendimentos segundo seu potencial poluidor por solventes clorados (Barbosa, 2015).

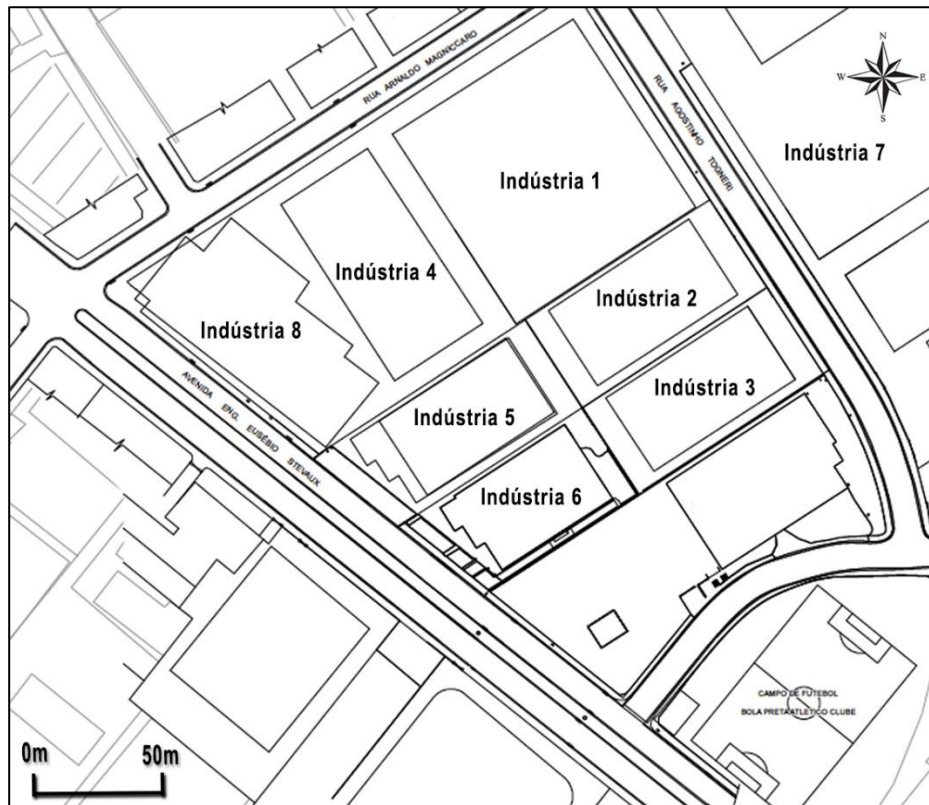


Figura 15 - Site de contaminação por etenos-clorados em um bairro da região do Jurubatuba (Modificado de Amec, 2012).

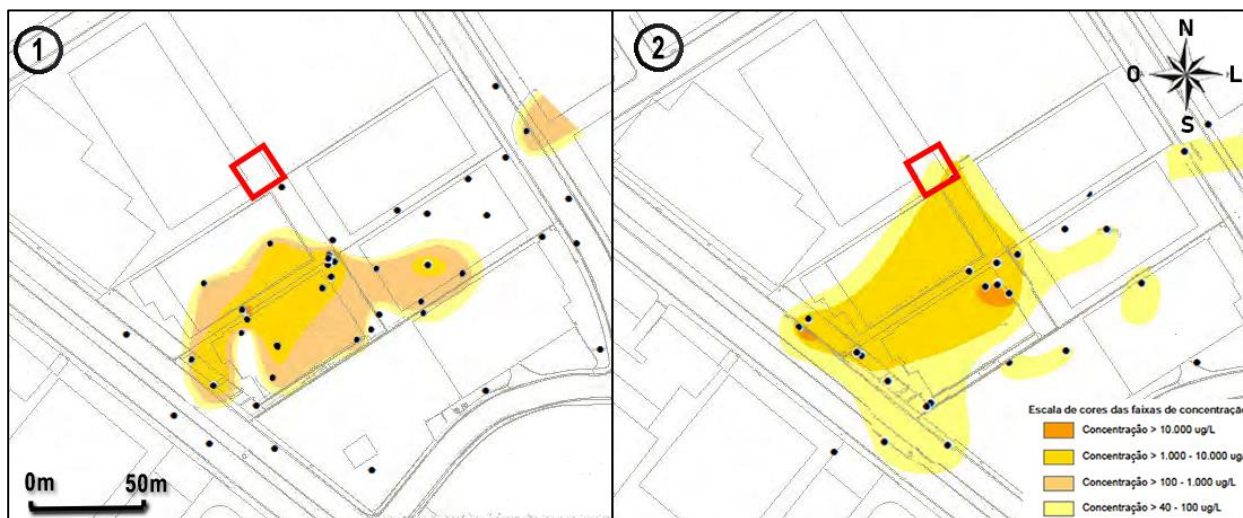


Figura 16 - A distribuição de PCE na água subterrâneas em amostras coletadas nos poços com seções filtrantes nos sedimentos aluvionares (1) e no saprólito (2) em Setembro de 2011 (modificado de Amec, 2012). Em vermelho, localização da área de estudo.

Conforme relatório da Amec (2012), o uso dos solventes foi principalmente correlacionado aos processos de desengraxe e produção de pilhas alcalinas durante os anos de 1980 a 1993. Entretanto, a real situação do impacto foi apenas descoberta em 1996 após investigação *due diligence* realizada pelo responsável à época. O atual estudo foi priorizado no interior da indústria 1 (Figura 15), ponto onde foi observado, por Lojkasek-Lima (2018), concentrações elevadas de etenoclorados em sua extremidade sudoeste (canto norte da pluma de fase dissolvida da figura 16). Nessa área, foram instalados poços multiníveis do tipo CMT e do tipo *Westbay* (Figura 17) para a investigação, além de outros poços de monitoramento convencionais (Lojkasek-Lima, 2018; Pino et al., 2021; Pino et al., 2022).

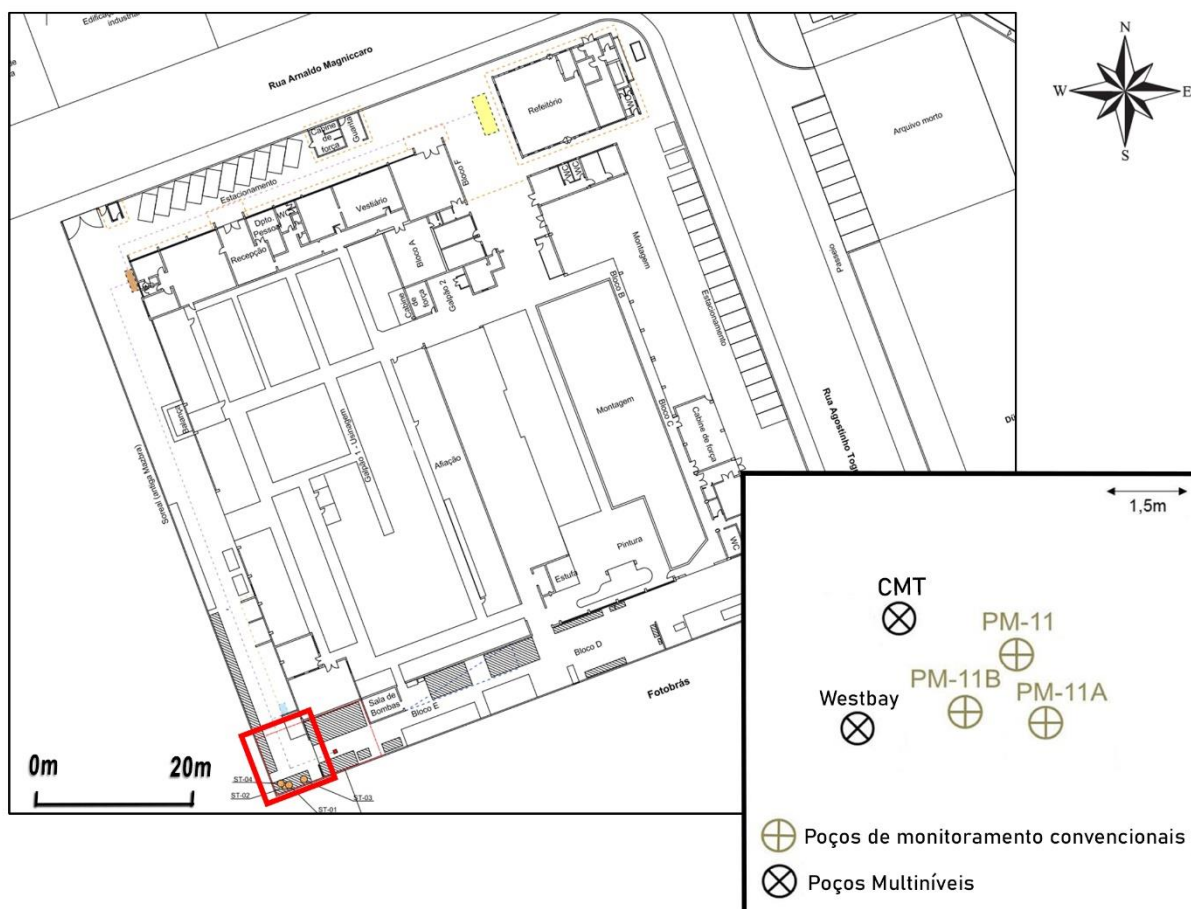


Figura 17 - Localização dos poços de monitoramento CMT e *Westbay* no canto sudoeste da indústria 1 (em vermelho). Modificado de Servmar Ambiental & Engenharia (2013) e Lojkasek-Lima (2018).

4.2 Contexto Geológico e Hidrogeológico Regional

O arcabouço geológico da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está situada no contexto geotectônico do Cinturão de Dobramentos Ribeira sob o Domínio Apiaí-São Roque, a norte, e terreno Embu, a sul (Rodriguez, 1998). O terreno Embu é a unidade geotectônica que majoritariamente sustenta a RSMP, que, em sua maioria, é constituído por rochas metassedimentares correspondentes às unidades do Complexo Embu (Hasui e Sadowski, 1976) e, em menor parte, por uma infraestrutura paleoproterozóica de composição ortognáissico-migmatítica a mesossoma granito-tonalítico e plútons neoproterozóicos (Fernandes, 1991). O empilhamento desse conjunto geotectônico, baseado em Fernandes (1991), é composto por três unidades geológicas metassedimentares: Rio Una, Rio-Paraíbuna e Redenção da Serra. A unidade Rio Una é formada ora por xistos, micáceos, quartzosos ou feldspáticos, ora por quartzitos imaturos. A Unidade Rio-Paraíbuna é reconhecida por apresentar sequências sedimentares clástico-químicas intercaladas com quartzitos, cálcio-silicáticas, biotita gnaisses finos e anfibolitos e, por fim, a Unidade Redenção da Serra possui gnaisses peraluminosos, plagioclásio-biotita gnaisses intercalados com anfibolitos, gnaisses cálcio-silicáticos e mármores restritos. Sobre o terreno Embu, assentam-se rochas sedimentares depositadas como consequência da tectônica distensiva do Rifteamento Continental do Sudeste Brasileiro (RSCB) (Riccomini, 1989). O preenchimento sedimentar da Bacia de São Paulo apresenta leques aluviais relacionados à Formação Resende, depósitos lacustres nomeados como Formação Taubaté, depósitos fluviais meandranes e entrelaçados característicos, respectivamente, da Formação São Paulo e das Formações Resende e Itaquaquetuba (Gurgueira, 2013) e sedimentos sotopostos quaternários.

Vieira (1996) e Lojkasek-Lima (2018) realizaram estudos petrográficos em testemunhos recuperados durante campanhas de sondagem em rochas oriundas do Complexo Embu. Seus resultados reafirmam a literatura. Os litotipos encontrados por Vieira (1996) na região da Represa Billings e do Projeto Juquiá são descritos pelo autor como biotita quartzo xistos com granada, muscovizada e/ou fibrotizados, veios quartzo-feldspáticos, veios graníticos, biotita xistos feldspáticos, gnaisses sillimanitizados fibrotizados com granadas, quartzo xistos, turmalina xistos e quartzitos impuros. Enquanto isso, Lojkasek-Lima (2018) cita a presença de Granada-biotita-feldspato-quartzo gnaisses,

quartzo-biotita gnaiss bandado e pegmatitos maciços com presença de turmalina, muscovita e granada no embasamento da Região Metropolitana de São Paulo.

No contexto geológico apresentado acima está inserida a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (BAT). A BAT é uma unidade hidrológica que engloba os domínios da Bacia de São Paulo e as rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino que a circundam. Conforme descrito por Hirata e Ferrari (2001), a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê é composta por duas unidades aquíferas: (1) o Sistema Aquífero Sedimentar (SAS), formado por sedimentos Cenozóicos e por depósitos aluvionares, livre a semi-confinado, de porosidade primária e bastante heterogêneo; e (2) o Sistema Aquífero Cristalino (SAC), constituído de rochas cristalinas metamórficas e ígneas, frescas a intemperizadas. A partir do detalhamento do comportamento hidráulico em cada uma das unidades, Hirata e Ferrari (2001) subdividiram os antigos sistemas SAC e SAS em 4 novas unidades aquíferas. As unidades constituintes do SAS foram associadas às formações São Paulo, superficial e menos produtiva (Q/s médio de 0,48 m³/h/m), e Rezende, menos espessa, porém mais produtiva (Q/s médio de 0,91 m³/h/m). DAEE e IG (2009) define uma terceira unidade aquífera sedimentar ainda mais superficial denominada Aquífero Quaternário, que engloba depósitos aluviais de extensão e espessura (<10m) muito limitadas e apenas exploráveis por poços cacimba. Assim como o Sistema Aquífero Sedimentar, o SAC também foi segregado em duas unidades pelos autores. A primeira (aquífero A) relacionada às rochas intemperizadas, de natureza livre, com porosidade granular, bastante heterogêneo e com espessura média de 50m (Hirata e Ferrari, 2001) e a segunda (aquífero B) localizada sob o manto de intemperismo e, muitas vezes, conectada hidráulicamente com os aquíferos superiores foi descrita como de caráter livre a semilivre, heterogêneo, anisotrópico e puramente fissural, cuja porosidade e fluxo são vinculados exclusivamente a estruturas rúpteis (fraturas e falhas abertas) na rocha (Figura 18).

A interconexão entre os diferentes níveis aquíferos foi defendida por Rocha et al. (1989) e indicou a proveniência de águas do domínio cristalino alterado para o SAS a partir de cálculos de recarga. DAEE e IG (2009) e Hirata e Ferrari (2001) formalizaram um possível fluxo vertical descendente entre o aquífero cristalino propriamente dito e as camadas superiores do Canal do Jurubatuba e da BAT, respectivamente. A recarga dos sistemas aquíferos na Bacia do Alto Tietê foi apresentada por diversos estudos como

resultante da ação entre dois mecanismos distintos: natural, por infiltração de águas pluviais, e artificial, representada pelas perdas da rede de saneamento público (Hirata e Ferrari, 2001; Silva, 2018; DAEE e IG., 2009). A descarga, na maior parte das vezes, ocorre fundamentalmente nas drenagens principais, porém, como observado na região do Jurubatuba (DAEE e IG., 2009), em algumas regiões, o bombeamento dos poços também se configura como uma importante zona de descarga.

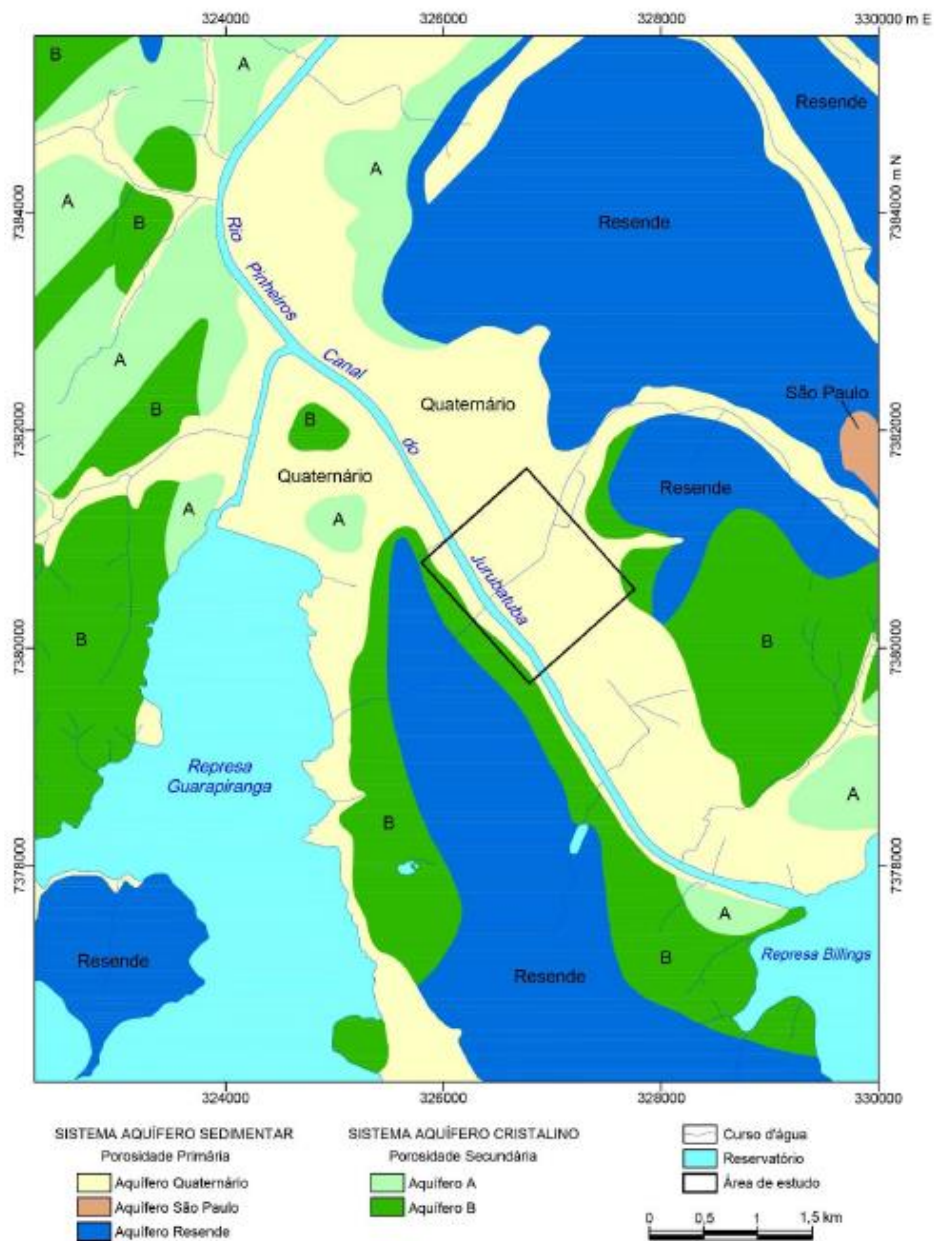


Figura 18 - Hidrogeologia regional da área de estudo (modificado de FUSP, 2002 apud Silva, 2018).

4.3 Modelos Conceituais Geológicos e Hidrogeológicos do Canal do Jurubatuba, São Paulo – Escalas Regionais a Super Detalhe

O desenvolvimento de modelos conceituais hidrogeológicos de áreas contaminadas visa sumarizar, de modo simples e visual, boa parte das questões sobre o meio físico pertinentes ao processo de gerenciamento do passivo ambiental. A caracterização e o aprofundamento das análises são decorrentes da complexidade da região, em termos históricos, biológicos, geológicos, e hidrogeológicos, assim como das características físicas e químicas do contaminante. Quando há o despejo de compostos mais densos do que a água no local e sua detecção em poços profundos situados em rochas cristalinas fraturadas, a inspeção apenas do pacote sedimentar pode não ser o suficiente para o entendimento do passivo, sendo necessário o aprofundamento do perfil de análise até as rochas cristalinas basais, como é o caso da região do Jurubatuba. Uma investigação bem-sucedida de aquíferos fraturados implica na necessidade de se conhecer: (i) a geologia e a geometria da rede de fraturas (direções, espaçamentos, comprimento, abertura e conectividade); (ii) a interação dos contaminantes com as fraturas e a matriz rochosa; e (iii) a possível ocorrência de fluxo multifásico (Bertolo, 2017). A metodologia descrita por Bertolo (2017) para a caracterização de aquíferos fraturados consiste em uma série de técnicas aplicadas em escala regional, local e de detalhe, e espera-se como resultado obter modelos conceituais explicativos da geologia, do fluxo da água subterrânea, e da hidroquímica do meio.

4.3.1 Modelo conceitual geológico-estrutural

A análise detalhada das estruturas rúpteis em escala regional e local da região de São Paulo e a elaboração de um modelo geométrico de fraturas condutivas aplicadas ao estudo do fluxo do aquífero cristalino no bairro do Jurubatuba fizeram parte do objetivo principal do trabalho de Fiume (2013), e apresentado, em síntese, no artigo de Fernandes et al. (2016). A análise contou com: (i) o traçado e estudo de lineamentos regionais; (ii) com o detalhamento de estruturas frescas em pedreiras circunvizinhas; e (iii) com a descrição de microestruturas em poços profundos por perfilagens geofísicas. A autora definiu 4 grupos principais de fraturas transmissivas e que, em tese, são responsáveis pelo fluxo de águas subterrâneas no aquífero cristalino (Figura 19).

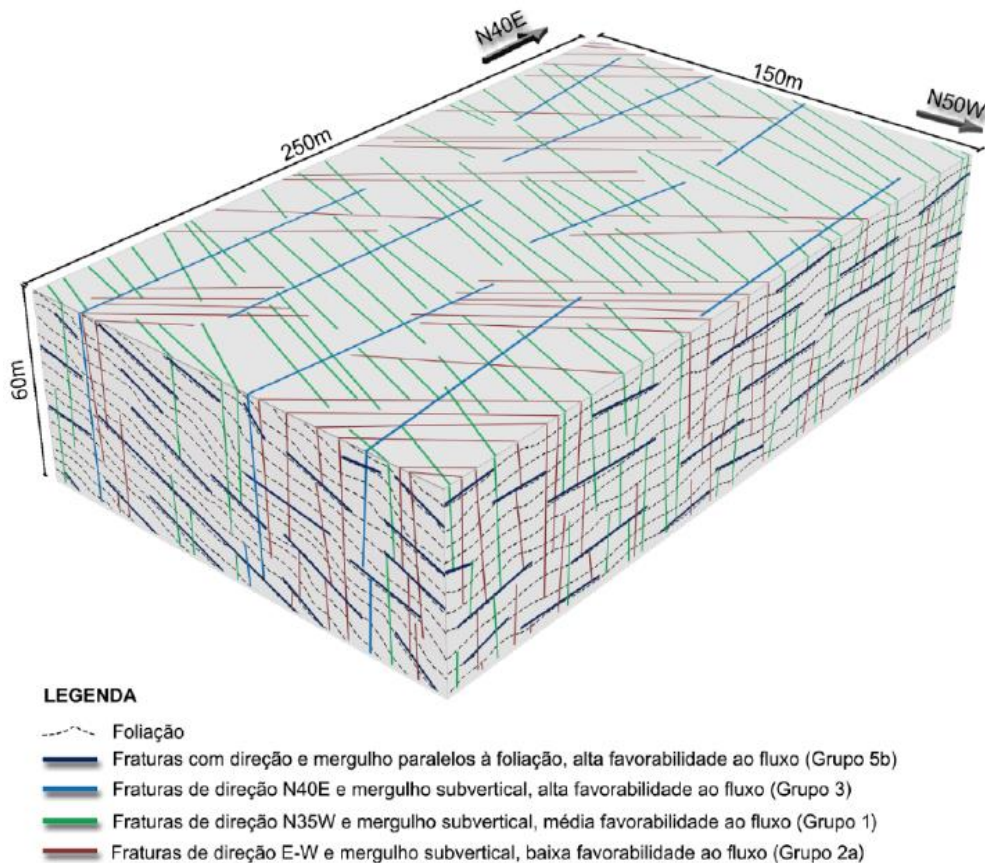
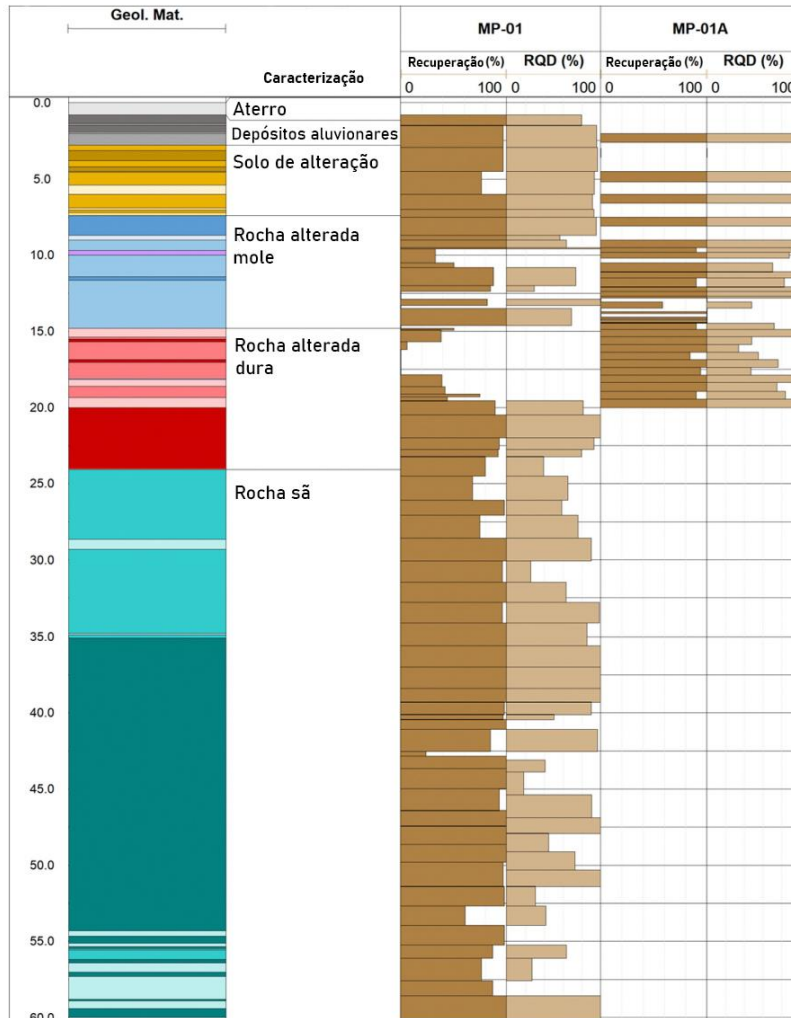
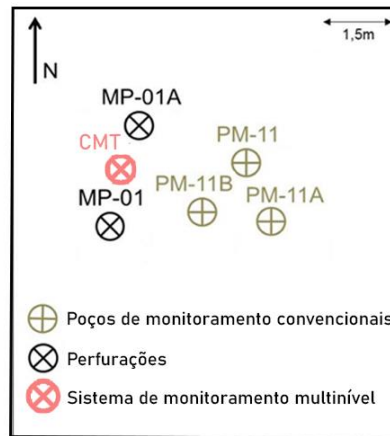


Figura 19 - Modelo geométrico de fraturas transmissivas, com indicação, em ordem de importância decrescente, das estruturas mais relevantes ao fluxo de água subterrânea na área do Jurubatuba.

Pino et al. (2021) buscaram aprofundar o conhecimento da malha de estruturas e dos litotipos descritos por Fernandes et al. (2016) com o uso de técnicas investigativas em escala de super detalhe. De acordo com os autores, os litotipos da área podem ser classificados, do topo para a base, como: (i) depósitos aluviais (DepAl) de argila preta orgânica, intercalados com areia fina na porção basal; (ii) solo de alteração (SA), solo com intercalações centimétricas de dois materiais intemperizados, um com granulação arenosa fina a média, e outro com granulação arenosa argilo-siltosa rica em biotita, foliada; (iii) rocha alterada mole (RAM), rocha com sinais de intemperismo mineral, com feições metamórficas preservadas e formação de porosidade intergranular; (iv) rocha alterada dura (RAD), rocha com estruturas bem conservadas, porosidade intergranular pouco aparente em campo, porém presente, e em contato gradual com a RAM; e (v) rocha sã, embasamento subdividido em gnaiss fino (FGn), gnaiss bandado (BGn) e pegmatito (Peg) (Figura 20).



Aterro
DepAl - argila orgânica
DepAl - areia fina, matrix argilosa
SA - areia média a grossa
SA - areia média
SA - areia argilosa
SA - areia fina, matrix argilosa
RAM - pegmatito alterado
RAM - gnaiss bandado intemperizado
RAM - gnaiss fino intemperizado
QZ - veio de quartzo
RAD - pegmatito intemperizado
RAD - gnaiss bandado intemperizado
RAD - gnaiss fino intemperizado
Rocha sã - pegmatito (Peg)
Rocha sã - gnaiss bandado (BGn)
Rocha sã - gnaiss fino (FGn)



Canto sudoeste da propriedade

Figura 20 - Perfil geológico vertical da área de estudo com a porcentagem de recuperação dos testemunhos obtidos nos furos MP-01 (Westbay) e MP-01A (Modificado de Pino et al, 2021).

O modelo conceitual estrutural dos autores foi desenvolvido baseado em duas fontes diferentes de informações: (i) dados de estruturas não orientadas observadas em testemunhos de sondagens e (ii) dados orientados de afloramentos e perfilagens geofísicas. Dos 5 grupos indicados no trabalho, 3 deles (A, B e C) foram observados apenas em subsuperfície, ao contrário dos grupos D e E observados exclusivamente como macroestruturas. A tabela 2 resume as principais características de cada um dos conjuntos de estruturas. A autora recomenda uma atenção especial para o conjunto de fraturas A (sub-horizontais) e B (N064/27) durante a confecção de modelos conceituais de fluxo do Canal do Jurubatuba, em função de suas orientações em relação à foliação da rocha (paralelas) e por apresentarem feições de oxidação em seus canais, características favoráveis ao fluxo de águas subterrâneas. Adicionalmente, as estruturas classificadas como subverticais de orientação E-W (Grupos D e E) foram correlacionáveis aos trabalhos de Fiume (2013), que apresentaram média à alta favorabilidade ao fluxo.

Tabela 2 - Grupo de Fraturas Identificadas em scanlines verticais (testemunhos) e horizontais (afloramentos) por Pino et al. (2021) (Modificada de Pino et al, 2021).

Grupo	Direção	Mergulho	Espaçamento Morfologia Litologia associada a fratura
A	Sub-horizontal		Espaçamento: 1.0 - 17.3m Morfologia: FD, FMN Litologia associada a fratura: BGn ou FGn (com BGn e Peg)
B	64	27(SE)	Espaçamento: aproximadamente de 0.9m Morfologia:FC, FD Litologia associada a fratura: BGn (FGn, Peg)
C	350-025	49-64(ENE-SE)	Espaçamento: 0.7 - 2.7m Morfologia: FD, FC Litologia associada a fratura: BGn
D	316-322 e 136-142	80-86(NE ou SW)	Espaçamento: 0.4 - 3.2m Morfologia: FC até FMN, superfícies rugosas Litologia associada a fratura: BGn
E	012-040	71-90(SE)	Espaçamento: 0.3 - 1.7m Morfologia: FMN, superfícies onduladas Litologia associada a fratura: BGn
FMN = Fratura com traço fino de espessura observável e variável; FC = Fraturas com traço contínuo de espessura despresível; FD = Fraturas com traço descontínuo com espessuras despresíveis; BGn = gnaisses bandados, FGn = gnaisses finos, Peg = pegmatitos.			

Fonte: Modificado de Pino et al (2021, p. 14).

4.3.2 Modelo conceitual de fluxo

A caracterização hidrogeológica na região foi abordada por diversos projetos acadêmicos (Hirata e Ferrari, 2001; Silva, 2018; DAEE e IG., 2009; Barbosa, 2015; Lojkasek-Lima, 2018; Pino et al., 2022) e comerciais (Amec, 2012; ERM e H&A, 2014b) ao longo das últimas duas décadas. O fluxo regional das águas subterrâneas no aquífero aluvionar e no saprólito (solo de alteração + rocha alterada mole) foi um dos assuntos discutidos no trabalho de Barbosa (2015). Suas análises levaram em consideração dados públicos fragmentados e desconexos de análises químicas e hidráulicas de poços outorgados, que, posteriormente, foram organizados em um banco de dados relacional pelo autor. As informações contidas nesse banco permitiram a produção de mapas temáticos da distribuição das cargas hidráulicas para diferentes níveis aquíferos ao longo tanto da estação seca quanto úmida. A distribuição das cargas hidráulicas indica como áreas principais de descarga o rio Pinheiros (canal do Jurubatuba) e os córregos Poli e Zavuvus para o aquífero sedimentar e apenas o Rio Pinheiros para o saprólito (Figuras 21 e 22).

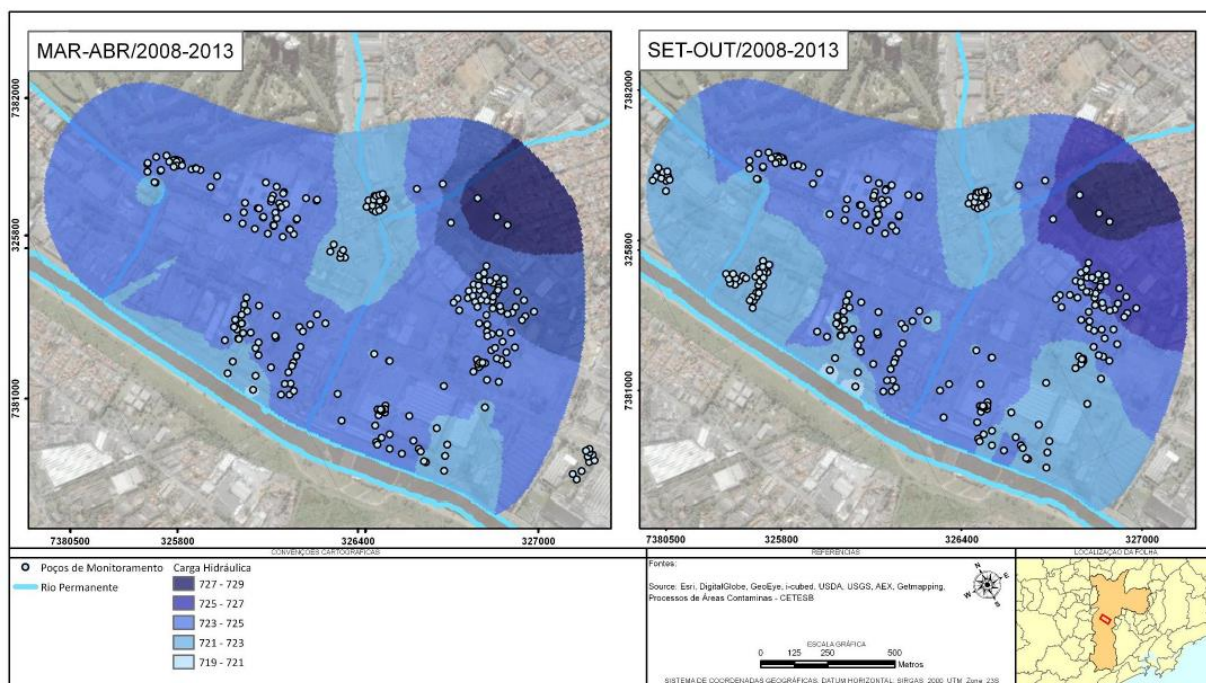


Figura 21 - Mapas das distribuições das cargas hidráulicas para o aquífero aluvionar durante estação úmida (mar-abr) e seca (set-out). Os valores das cargas hidráulicas representam a média para um período de 5 anos (2008 a 2013) (Barbosa, 2015).

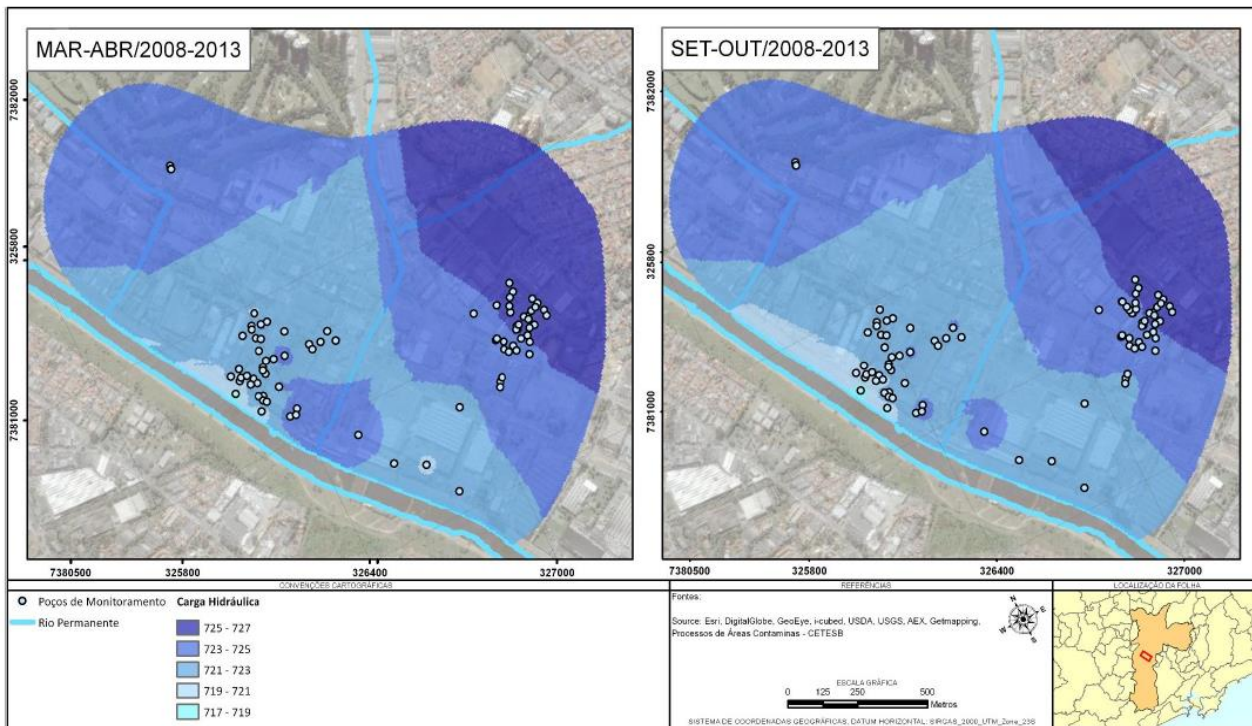


Figura 22 - Mapas das distribuições das cargas hidráulicas para o saprólito durante estação úmida (mar-abr) e seca (set-out). Os valores das cargas hidráulicas representam a média para um período de 5 anos (2008 a 2013) (Barbosa, 2015).

A falta de quantidades apreciáveis de dados recentes levou o autor a produzir um mapa com a distribuição média das cargas hidráulicas do aquífero cristalino entre 1968 e 2003, período anterior à interdição dos poços de abastecimento. O regime de fluxo no aquífero cristalino, nesse intervalo, demonstrou uma forte tendência a ser primariamente controlado pelo bombeamento dos poços, não sendo possível identificar um padrão de direção de fluxo da água (Barbosa, 2015) (Figura 23). Entretanto, com o estabelecimento da zona de restrição e a interdição dos poços, a recuperação do nível d'água se deu de maneira muito rápida, alterando possivelmente o regime de fluxo hidráulico regional.

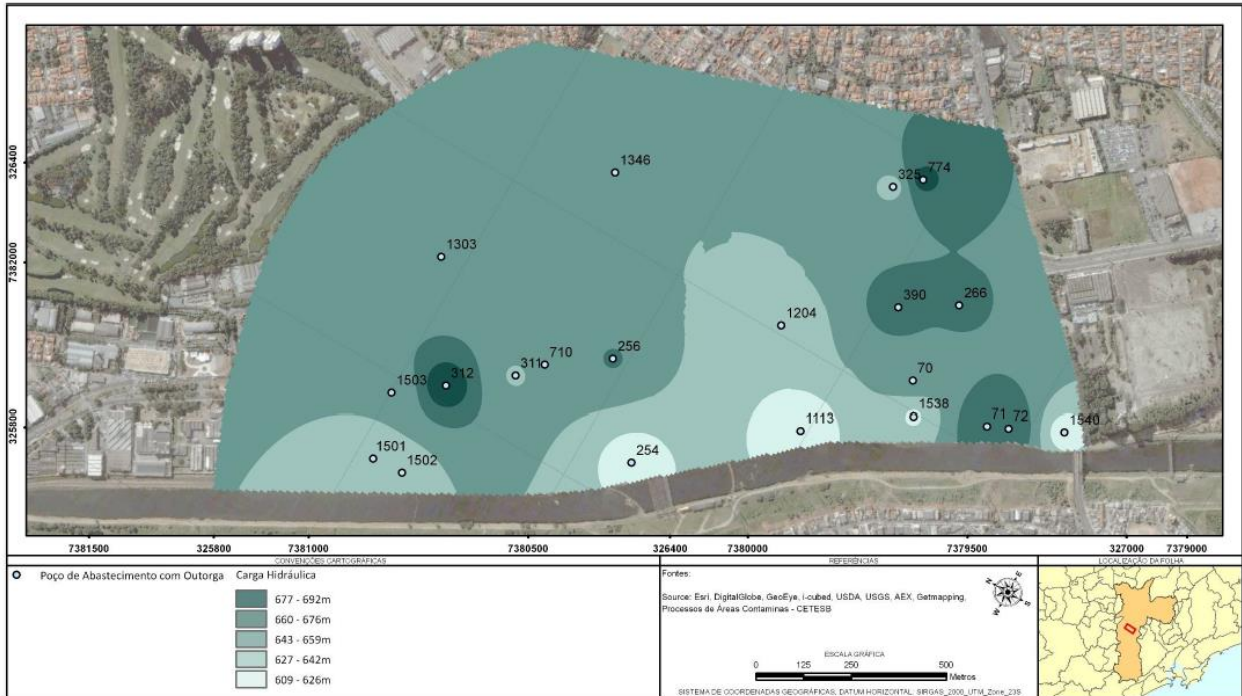


Figura 23 - Mapa de distribuição das cargas hidráulicas do aquífero cristalino durante o período de 1968 a 2003 (Barbosa, 2015).

Silva (2018) buscou entender a intensidade e a dinâmica anual dos eventos de recarga no aquífero intergranular e fraturado no local. Em suas conclusões, o autor avaliou uma série de eventos e pontuou que: (i) a recarga efetiva do aquífero aconteceu apenas durante períodos mais chuvosos, quando a pluviometria média mensal ultrapassou os 100 mm, tipicamente entre os meses de novembro e março; (ii) a contribuição antrópica na recarga do aquífero foi observada em todos os aquíferos avaliados, intergranular e fraturado, e foi numericamente superior à pluviometria em duas das três áreas estudadas; (iii) o autor observou, em diversas amostras coletadas em poços rasos e profundos, a presença relevante, em menor ou maior grau, de indicadores de contaminações antrópicas, como o amônio e o nitrato em poços rasos e o cloreto e o sulfato em poços profundos; (iv) poços mais rasos apresentaram composições isotópicas similares de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das razões encontradas nos *end-members* (água de abastecimento público e esgoto), ficando evidente as contribuições dessas fontes antrópicas na recarga do aquífero raso.

A avaliação do transporte das águas subterrâneas em escala de super detalhe e a construção de um modelo conceitual de fluxo baseado nessas informações foram as contribuições do trabalho de Pino et al. (2022). As conclusões do projeto foram embasadas em diversas técnicas de alta-resolução, sendo elas: (i) testes hidráulicos (*Heatpulse flow meter profile*, *Packer tests*, *Active line source profiling* (ALS)) no aquífero fraturado em poços estrategicamente posicionados; (ii) resultados do monitoramento das cargas hidráulicas de dois poços multiníveis, CMT (*Continuous Multichannel Tubing*) e *Westbay*, em todo o perfil rochoso; (iii) análises isotópicas de O^{18} e D em amostras provenientes dos poços multiníveis citados no item ii, além de 3 poços convencionais; e (iiii) dados públicos de agências de meio ambiente.

Baseado nos resultados obtidos, 6 unidades hidrogeológicas foram propostas pelos autores para a área de estudo: (1) UHG1: inclui apenas os depósitos aluviais (DepAl); (2) UHG2: compreende o solo de alteração (SA) e os primeiros metros da rocha imperizada mole (RAM), caracterizado por estruturas reliquiares e baixos valores de transmissividade ($10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), com variações entre fluxos horizontais e descendentes; (3) UHG 3: compreende parte da RAM e o topo da rocha alterada dura (RAD), caracterizado por fraturas nítidas, porém intemperizadas, baixa transmissividade (10^{-7} a $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), com fluxo descendente; UHG4: compreende a base da RAD e a unidade do gnaiss bandado (BGn), com conjuntos de fraturas do tipo A (subhorizontais) e B (N064/27, mergulhando para SE), transmissividade variando de 10^{-8} a $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, com fluxo descendente; UHG5: inclui a base do BGn e pegmatito (Peg), com conjunto de fraturas do tipo B, e valores de transmissividade aproximadamente constantes (em torno de $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), com fluxo descendente ou horizontal; e a unidade UHG6: unidade hidrogeológica mais profunda que compreende a alternância de BGn, FGn e pegmatito (Peg), com todos os conjuntos de fraturas (A: subhorizontal, B: N064/27, mergulhando para SE, e C: N350-025/49-64, mergulhando para ENE-SE) e uma ampla gama de valores de transmissividade (10^{-8} a $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) (Figura 24).

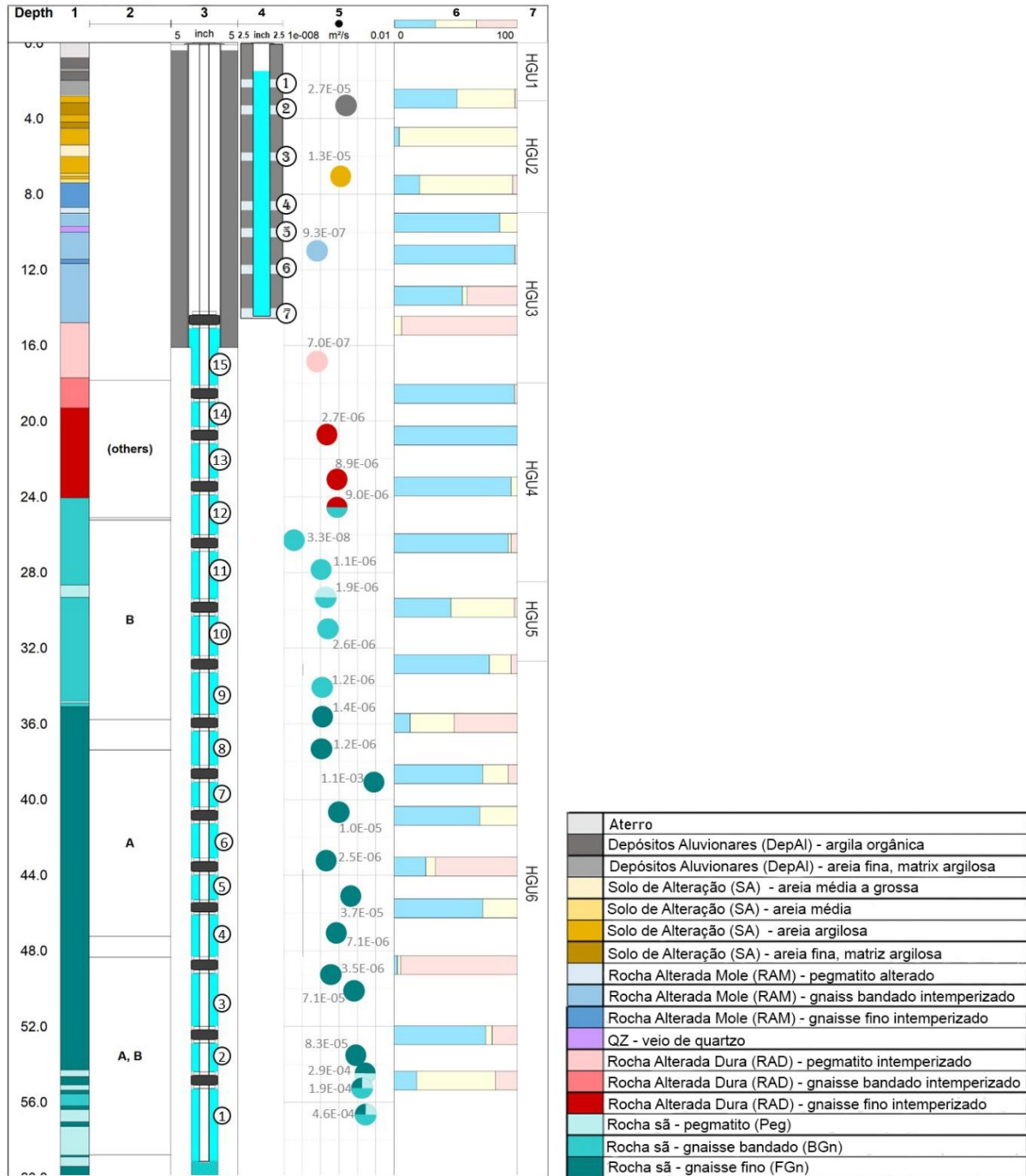


Figura 24 - Perfilamento do furo MP-01: (1) litotipos; (2) conjuntos de fraturas predominantes (A: subhorizontais; B: N064/27, mergulhando para SE; outras: fraturas que não pertencem aos conjuntos principais definidos por Pino et al. (2021)); (3) Westbay, círculo em branco contendo a numeração das portas; (4) CMT, círculo em branco contendo a numeração das portas; (5) transmissividade; (6) porcentagem de medições de direção de fluxo entre junho de 2016 e dezembro de 2018, entre fluxos descendentes (azul), horizontais (amarelo) e ascendentes (vermelho); (7) unidades hidrogeológicas (UHGs). Fonte: Modificado de Pino et al. (2022).

Os padrões observados nos resultados também permitiram aos autores chegarem em algumas conclusões referentes ao fluxo das águas subterrâneas locais. A análise das cargas hidráulicas mensuradas nos poços *Westbay* e *CMT* entre junho de 2016 e dezembro de 2018 apresentaram um fluxo predominantemente descendente na área dos poços até, aproximadamente, 40 metros de profundidade. Adicionalmente, os resultados dos testes hidráulicos e das análises isotópicas indicaram uma provável interconexão entre o aquífero cristalino e as camadas sotopostas intemperizadas (Figura 25).

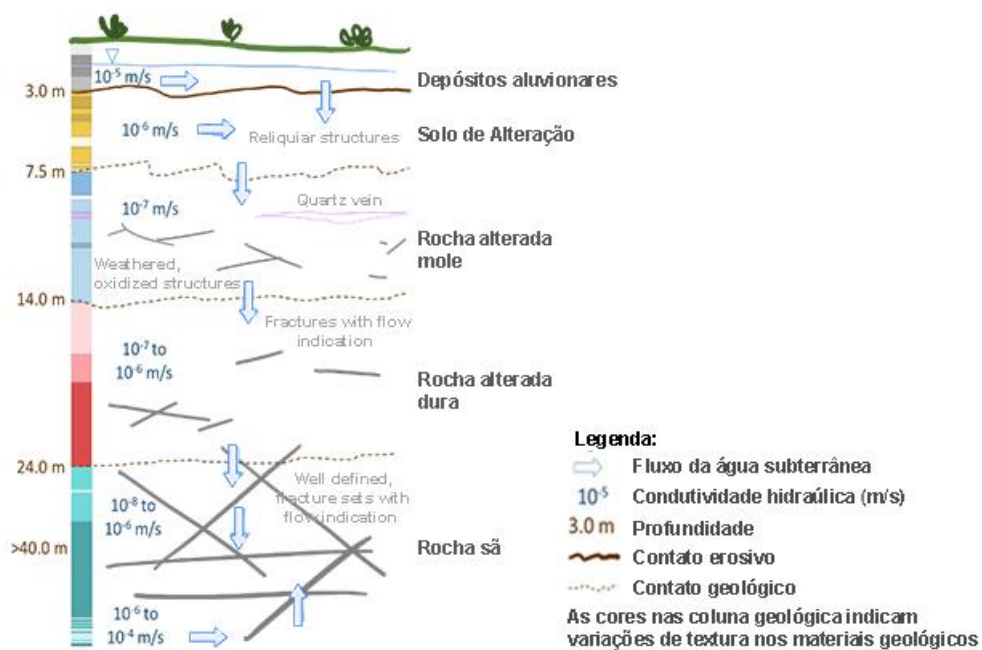


Figura 25 - Modelo conceitual hidráulico do aquífero livre do Canal do Jurubatuba, São Paulo (Modificado de Pino et al., 2022).

4.3.3 modelo conceitual hidrogeoquímico

A região do Canal do Jurubatuba foi densamente urbanizada durante o século 20 e apresenta um histórico de anos de despejo inapropriado de compostos químicos, em especial de etenos-clorados (DAEE e IG., 2009). As características físico-químicas e toxicidade dos etenoclorados, além do volume e extensão de suas plumas de contaminação nos aquíferos do bairro, têm sido objeto de estudo de várias instituições. Algumas das descobertas foram apresentadas no item 4.1 desse documento (Amec, 2012). Infelizmente, em grande parte, esses projetos têm se focado apenas nas porções rasas e sedimentares do aquífero.

Nos trabalhos acadêmicos de Ferreira (2018) e Lojkasek-Lima (2018), os autores investigaram, respectivamente, as relações entre biota-contaminante-ambiente, as interações entre rocha-contaminante, e de *fingerprints* isotópicos e químicos da pluma dissolvida, em porções rasas e profundas do aquífero. Todos os projetos focaram na análise em super detalhe de poços proximais, a partir da construção de um perfil 1-D em profundidade. A metodologia empregada no estudo da contaminação em rocha/solo por Lojkasek-Lima (2018) consistiu em três etapas principais: (i) amostragem de testemunhos de sondagem; (ii) análises químicas das concentrações total de VOCs na matriz rochosa; e (iii) análises isotópicas CSIA. A distribuição vertical da massa de PCE no solo de alteração e na matriz rochosa podem ser observados na figura abaixo:

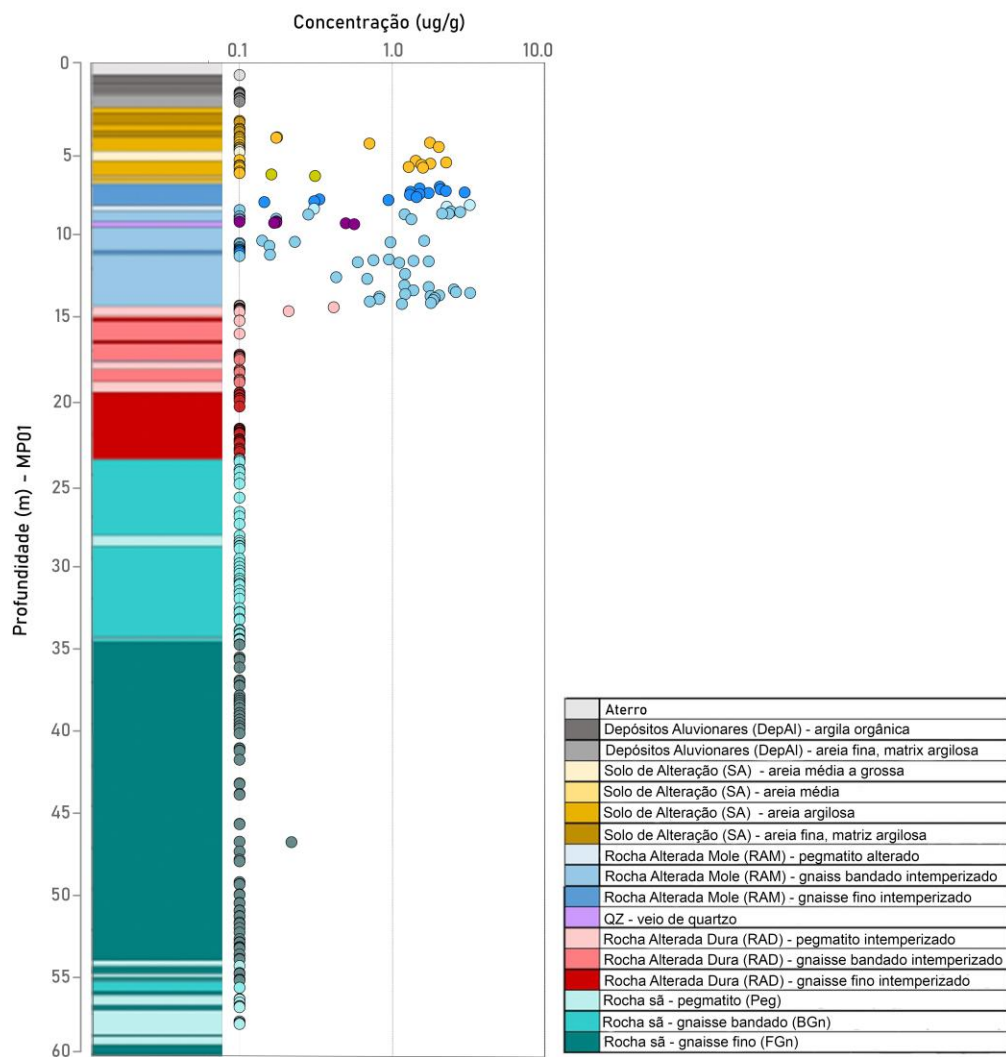


Figura 26 - Perfil vertical da concentração de PCE na rocha da sondagem MP01 (Modificado de Lojkasek-Lima, 2018).

As maiores concentrações de PCE foram encontradas no horizonte de rochas alteradas moles (RAM), na interface entre a RAM e a rocha alterada dura (RAD), e na rocha alterada dura propriamente dita. As concentrações elevadas de VOCs encontradas por Lojkasek-Lima (2018) entre os níveis 9,19 m e 9,70 m na RAM foram classificadas pelo autor como possíveis locais de armazenamento de DNAPL como fase residual na matriz rochosa. Com base nas concentrações de PCE, no limite de solubilidade efetiva desses compostos e na quantidade teórica de água nos poros da rocha, o autor argumentou que há uma forte evidência de que exista uma massa retida como fase residual desse composto nessas profundidades (Figura 27).

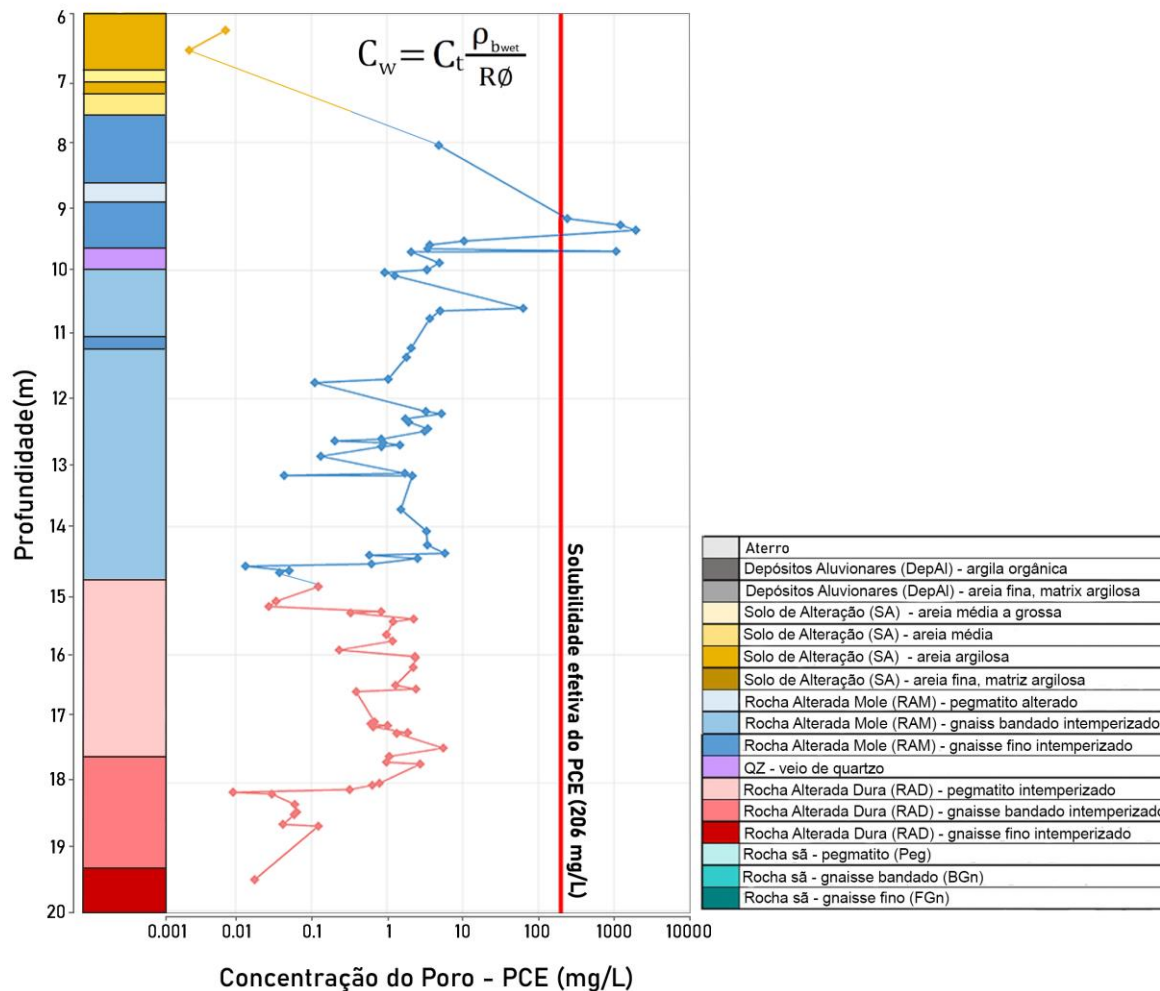


Figura 27 - Perfil vertical da distribuição da concentração do poro de PCE ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e comparação com o limite de solubilidade do PCE a 250°C (Modificado de Lojkasek-Lima, 2018).

A aparição de TCE e DCE ao longo do perfil de intemperismo é um forte indicador de processos de decloração redutiva da massa principal de PCE (Wiedemeier et al., 2004). Lojkasek-Lima (2018) observou em amostras de solo e rocha (matriz) uma intensa produção de compostos filhos de PCE na RAD (15,3 a 18,7 metros) e com base nisso, argumentou que possivelmente tal local teria condições propícias para promover a degradação do PCE (Figura 28).

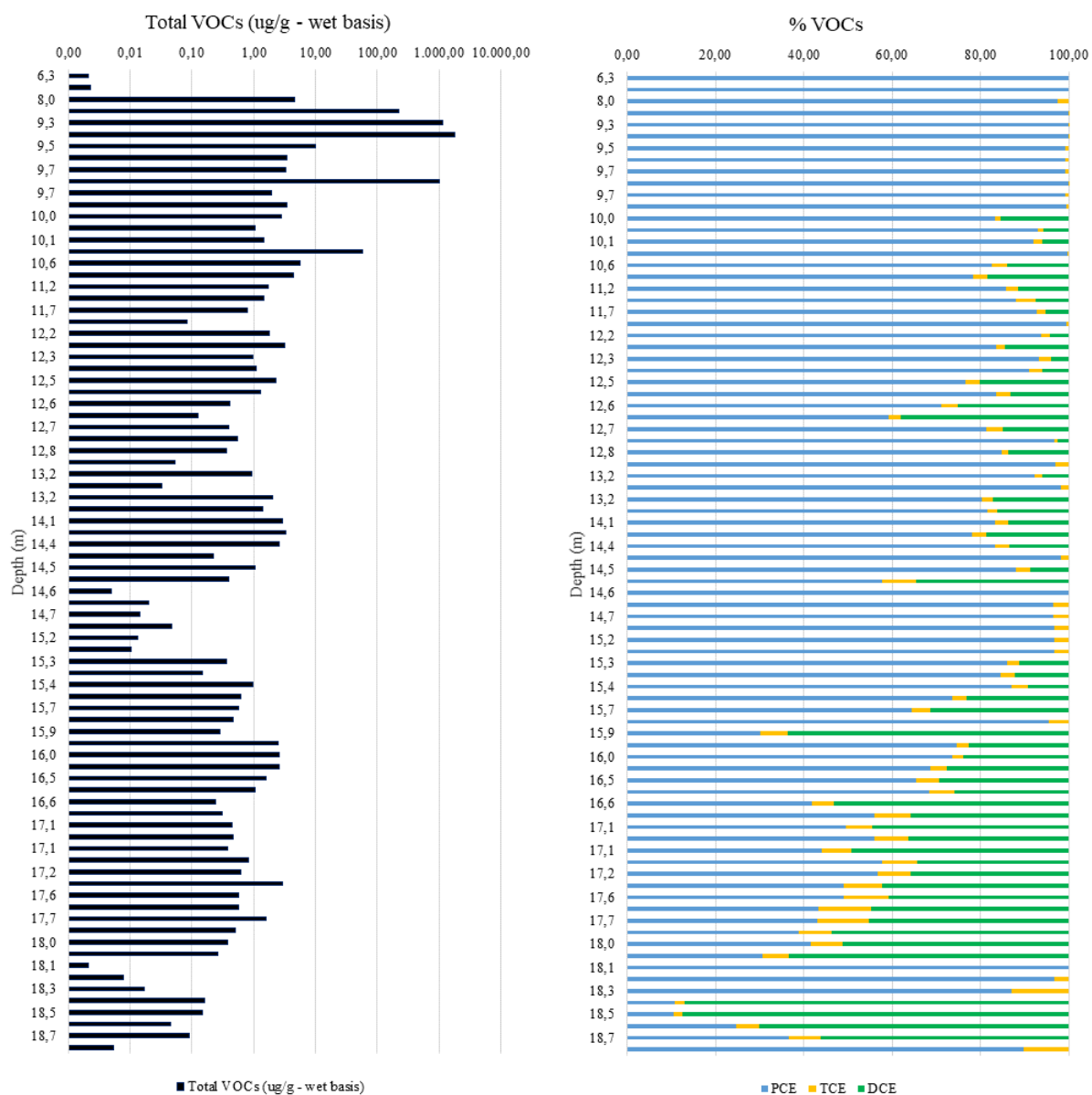


Figura 28 - VOCs Totais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e % de VOCs em amostras de rochas do testemunho de sondagem, MP-01A (Lojkasek-Lima, 2018).

Outro importante indicador da declaração redutiva apresentado no trabalho de Wiedemeier et al. (2004) está relacionado ao tipo e número total de microrganismos da biota local. Conforme resultados obtidos em Ferreira (2018), a presença de microrganismos do gênero *Dehalococcoides sp* (halorespiradoras) foi confirmada em todo o perfil de intemperismo e na rocha fresca, porém com grandes variações em suas ocorrências. As maiores concentrações desses organismos foram encontradas entre as profundidades 14,5 m e 19,2 m (horizontes mais degradados) (Tabela 3), reforçando os resultados de Lojkasek-Lima (2018).

As condições redox do aquífero durante os anos de 2016 e 2017 foram indicadas, por Lojkasek-Lima (2018), como predominantemente ferro-redutoras e, localmente, ferro-redutoras a sulfato-redutoras nos horizontes superiores (SA e RAM). Na rocha alterada dura e fresca, as condições físico-químicas foram apresentadas pelo autor como ferro-redutoras a metanogênicas. Essa conclusão foi baseada na presença considerável de metano no topo do horizonte de RAD, único local decisivamente indicado como sulfato-redutora a metanogênica.

Tabela 3 - Análise de genes de Bactéria total e *Dehalococcoides sp* em poços localizados no Canal do Jurubatuba.

Poço	Concentração do DNA extraído	gene 16S rRNA (Bactéria total) CG/L	Dhc/L (1) CG/L	Dhc / Bactéria
PM-11	2123 ng/L	4,00E+08	5,00E+05	0.04 - 0.1 %
PM-11A	169 ng/L (J)	1,00E+07	1.00E+03 U	NA
PM-11B	67 ng/L (J)	2,00E+06	1.00E+03 U	NA
CMT-07	1244 ng/L	3,00E+08	1,00E+08	16 - 40 %
WB-15	1332 ng/L	2,00E+08	1,00E+07	2 - 5 %
WB-14	1326 ng/L	1,00E+08	1,00E+07	2 - 6 %
WB-12	801 ng/L	4,00E+07	3,00E+05	0.07 - 0.2 %
WB-09	1616 ng/L	3,00E+08	9,00E+06	1 - 3 %
WB-07	1410 ng/L	2,00E+08	3,00E+04	0.005 - 0.01 %
WB-03	747 ng/L	5,00E+07	8,00E+04	0.02 - 0.07 %

(J) - valor do DNA extraído está entre o limite de detecção e o limite de quantificação, por isso não são analisados genes funcionais (ausência de Dhc)
 NA: não analisado.
 (1): assumindo que *Dehalococcoides* possuem apenas uma cópia do gene 16S rRNA.
 U: limite de quantificação.

Fonte: Ferreira (2018).

Os resultados de Lojkasek-Lima (2018) também indicaram que existe um impacto ao longo do perfil vertical dos contaminantes na água subterrânea do local. A presença de VOCs, até os níveis mais profundos (55,5 m), corroboram com sua análise (Figura 29). Além disso, entre 50,9 m e 55,5 m, houve um aumento das concentrações de VOCs para ordens de grandezas similares as poções mais superficiais do RAD e com a presença novamente de compostos pais, como o PCE e o TCE.

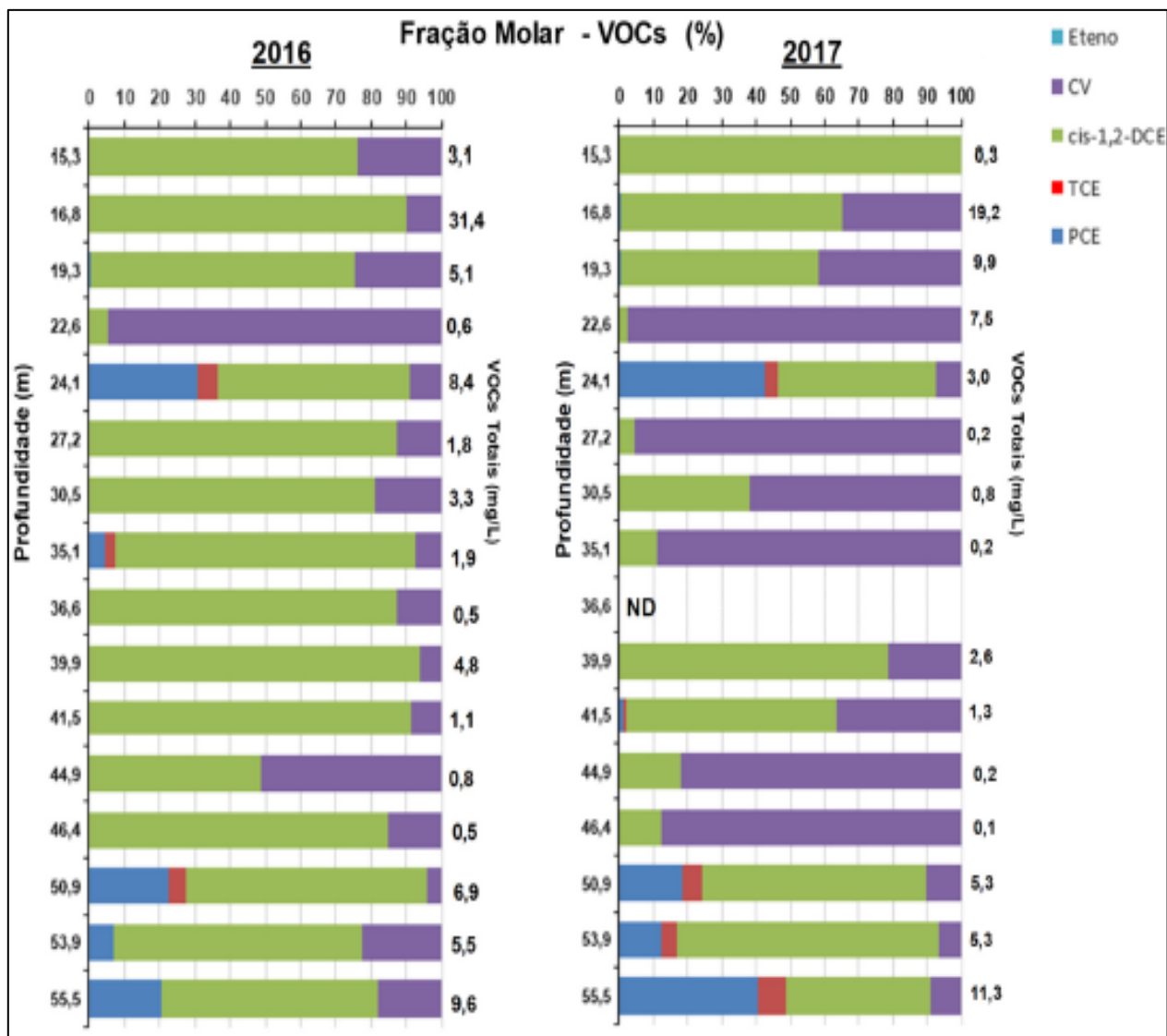


Figura 29 - Variação da composição molar (%) e da Concentração de VOCs Totais (mg.L⁻¹) ara o poço de monitoramento *Westbay* – Campanhas de 2016 e 2017 (Lojkasek-Lima, 2018).

A análise isotópica de Compostos Específicos em água subterrânea foi utilizada por Lojkasek-Lima (2018) como solução complementar no estudo da degradação natural dos etenoclorados e como traçador de fontes de contaminação. Os resultados de seu trabalho permitiram identificar uma tendência de enriquecimento dos isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ conjuntamente a uma diminuição da fração molar de PCE (%) em profundidade (Figura 30). Dessa forma, foi concluído que o PCE detectado em horizontes aquíferos mais profundos seja um PCE degradado, e seja associado ao PCE original (8,80 m) ou a fontes externas regionais.

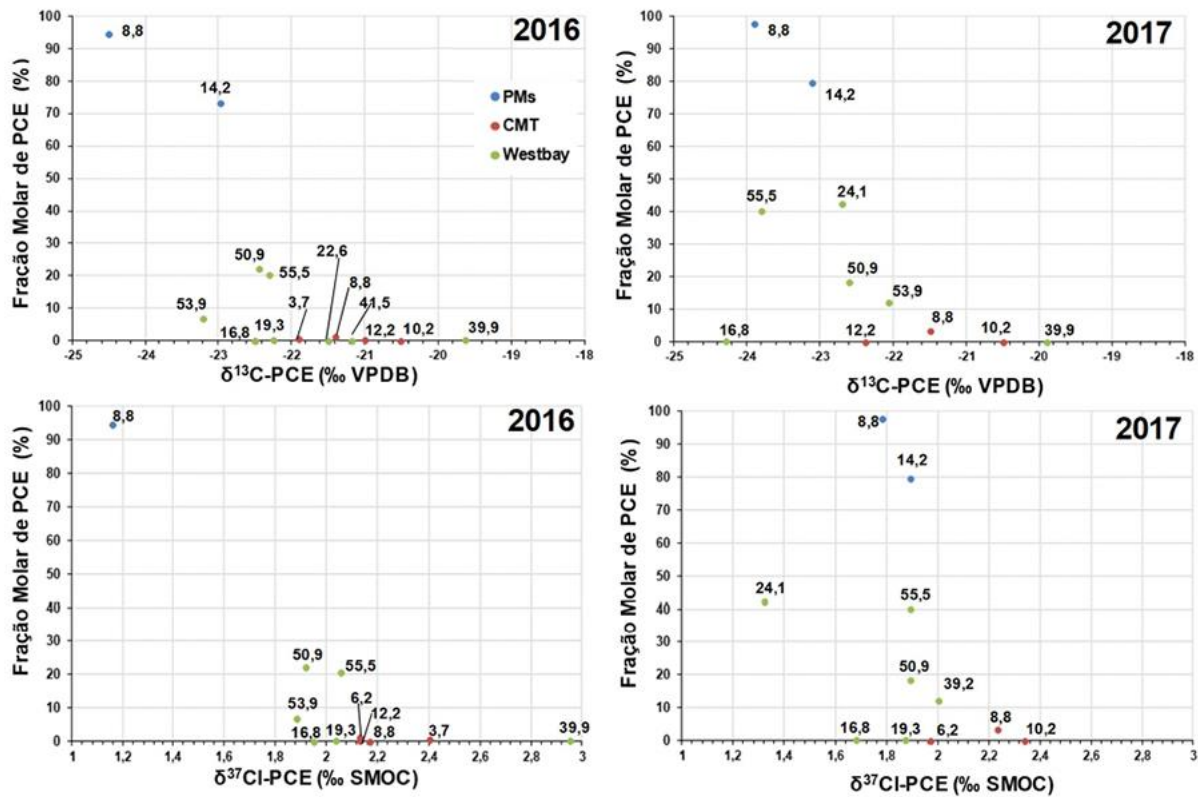


Figura 30 – Análise da fração molar de PCE (%) em função da composição isotópica de carbono e cloro em PCE para as campanhas de amostragem de 2016 e 2017 (Lojkasek-Lima, 2018).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Cronologia das Campanhas de Amostragem e Seus Objetivos

A etapa de campo do projeto foi composta por três campanhas de amostragem. A primeira campanha ocorreu em meados de setembro de 2020. Seus objetivos incluíam a medição das cargas hidráulicas, análises químicas da água subterrânea, e a observação dos teores de sulfato dissolvido. No total, foram amostradas 6 profundidades do poço CMT (CMT-02, 03, 04, 05, 06 e 07), 16 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 rasos (PM-11, PM-11A e PM-11B).

A segunda campanha sucedeu no início de dezembro de 2020. Seus propósitos englobavam as análises isotópicas de ^{18}O e ^{34}S em SO_4^{2-} dissolvido das águas de abastecimento público e das portas profundas do poço *Westbay* (WB-01, 02, 03, 04, 05, 06, 07) contendo a anomalia de sulfato dissolvido identificada na área de estudo por Lojkasek-Lima (2018).

A terceira campanha teve início em setembro de 2021. Seus objetivos foram similares às primeiras campanhas e englobavam todos os objetivos apresentados nas duas campanhas anteriores, com exceção da amostragem das águas de abastecimento público e do persulfato. Devido aos resultados obtidos nas campanhas anteriores, foi adicionado, no plano de amostragem, a coleta de amostras do aquífero intergranular para análises isotópicas de ^{18}O e ^{34}S em SO_4^{2-} dissolvido. A seleção dos poços adicionais seguiu alguns critérios, sendo eles: (i) comprovada interconexão hidráulica entre as portas profundas do *Westbay* com os poços selecionados; (ii) grau baixo ou inexistente de contaminação do aquífero por efluentes e etenoclorados; e (iii) concentrações de sulfato dissolvido acima de 1 mg.L^{-1} . No total, foram amostrados apenas 1 poço adicional, o PM-24 (anexo A).

5.2 Monitoramento das Cargas Hidráulicas

O monitoramento das cargas hidráulicas no sistema *Westbay* foi realizado com o uso de uma sonda amostradora (MOSDAX – Sistema *Westbay Instruments*) capaz de se acoplar às portas do sistema e promover o isolamento hidráulico entre a porta de monitoramento e a própria sonda, e uma interface computadorizada (Controlador MAGI – Sistema *Westbay Instruments*) responsável pelo cálculo e exibição de inúmeros parâmetros físicos do meio, entre eles: (i) a pressão do fluido da zona de monitoramento (espaço volumétrico externo ao revestimento situado entre dois obturadores consecutivos (Figura 31)), em *psia*; e (ii) a temperatura do meio, em graus celsius.

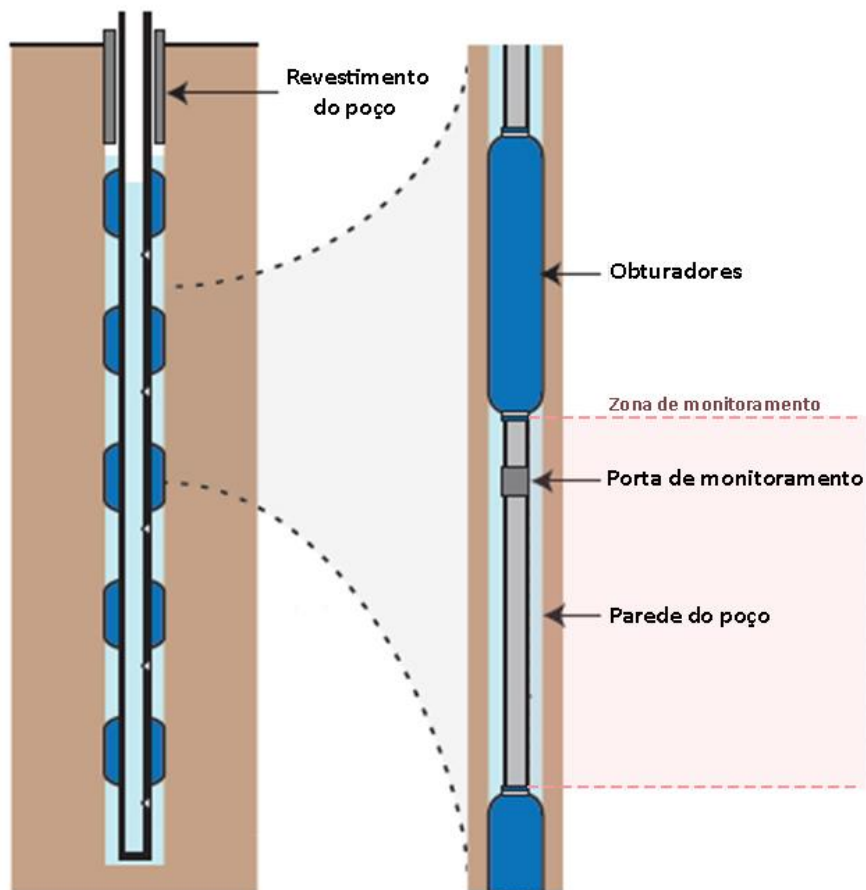


Figura 31 – Diagrama simplificado do sistema multinível *Westbay* (Modificado de Fisher e Twining, 2011).

O posicionamento e a movimentação da sonda no interior do poço foram realizados manualmente com auxílio de um tripé, uma polia, cabos de aço, e de um contador de profundidade (Figura 32). O cálculo das cargas hidráulicas a partir da pressão do fluido das zonas de monitoramento foram estimados com o uso das fórmulas abaixo:

$$H = \frac{P2 - Patm}{w} \quad (16)$$

$$Dz = Dp - H \quad (17)$$

$$h = Z - Dz \quad (18)$$

Em que:

- Dz é o nível piezométrico na zona de monitoramento, em metros;
- Dp é a profundidade da porta de monitoramento, em metros (extraído do perfil construtivo do Westbay);
- $P2$ é pressão de fluido da zona de monitoramento, em psia;
- $Patm$ é a pressão atmosférica em superfície, em psia (medida com a própria sonda posicionada na boca do poço);
- w é o fator de conversão e equivale a 1,422 psi/m de coluna d'água.
- Z é a cota altimétrica da boca do Westbay, em metros.

As medições dos níveis piezométricos nos poços de monitoramento convencionais e no poço multinível CMT foram feitas com o uso do medidor de nível d'água mini M102 da *Solinst Canada Ltd.* Quando em contato com o topo do lençol freático, a sonda emite um sinal sonoro permitindo ao controlador auferir a profundidade do nível d'água. Os dados obtidos foram posteriormente convertidos em cargas hidráulicas a partir da subtração do valor da profundidade pela cota altimétrica do poço. Neste caso, foram utilizados para todos os poços adjacentes a cota do poço PM-11 obtida no relatório da Amec (2012).

5.3 Coleta de Águas Subterrâneas

As coletas foram realizadas por pesquisadores do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) e seguiu uma rotina previamente definida pela equipe, com a medição dos parâmetros físico-químicos, seguido pela coleta das amostras. Os parâmetros de campo foram a temperatura (T), potencial de oxidação-redução (ORP), o potencial hidrogeniônico (pH) e a condutividade elétrica (CE). Esses mensurados a partir do uso de uma sonda multiparâmetros YSI Professional e Aquaread, previamente calibrada.

Os procedimentos de amostragem em poços de modelos distintos diferiram em alguns aspectos. No poço tipo *Westbay*, a amostragem foi feita utilizando uma sonda amostradora (MOSDAX – Sistema *Westbay Instruments*) (Figura 32) acoplada a 4 canisters em série, cada um deles com capacidade de armazenar 250 mL de água. Esses armazenadores de aço inox foram, então, conectados a tubos flexíveis de ponteiros metálicas, os quais possuem, em sua extremidade, um sistema de vedação composto por o-rings. Todo o conjunto foi monitorado por uma interface computadorizada (Controlador MAGI – Sistema *Westbay Instruments*) (Figura 32) em superfície, a qual controla o fechamento e abertura das válvulas e “pés” do equipamento. Antes de começar a amostragem em determinada profundidade, a sonda amostradora e todos os equipamentos ligados a ela foram descontaminados e, imediatamente antes da descida, pressurizados.

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 (Figura 33). O acompanhamento dos parâmetros físico-químicos aconteceu logo após a retirada da sonda amostradora do poço. Por conta de como o sistema foi projetado pelo fabricante, a água subterrânea amostrada entrou em contato com o ar atmosférico por alguns segundos durante a medição.



Figura 32 – Equipamentos utilizados na amostragem de águas subterrâneas no poço tipo Westbay. A: Tripé e sonda amostradora (destacado em vermelho), B: Controlador MAGI, e C: Sonda multiparâmetros YSI Professional e Aquaread.

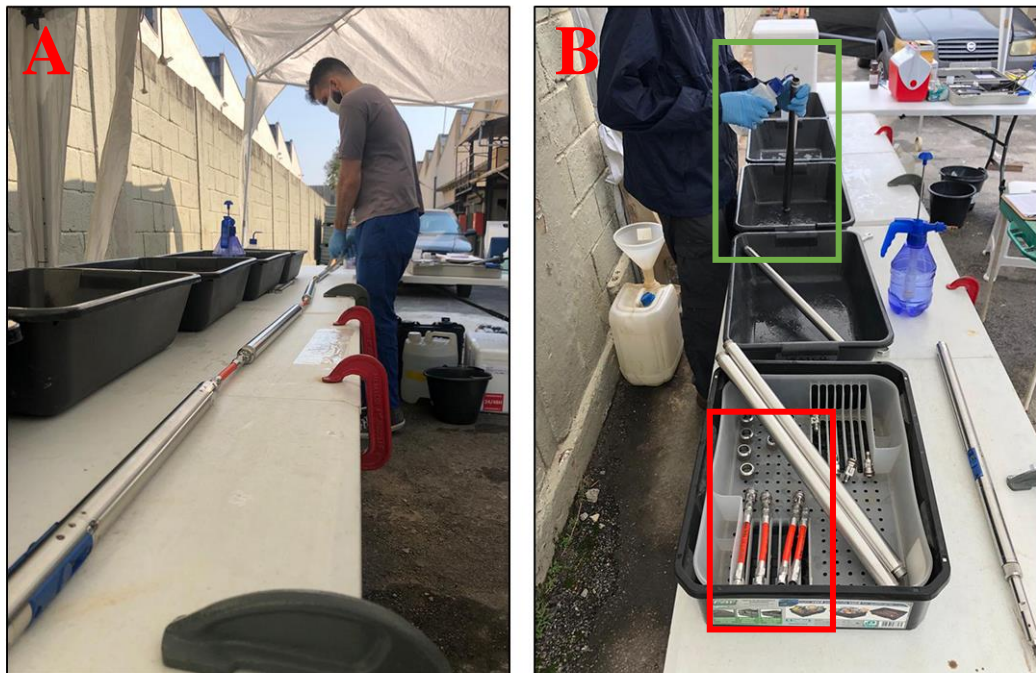


Figura 33 - Rotina de descontaminação dos equipamentos entre amostragens de águas subterrâneas das diferentes portas do poço tipo *Westbay*. A: Liberação dos canisters da sonda amostradora; B: Descontaminação de canisters (demarcados em verde) e conectores (demarcados em vermelho).

No sistema multinível CMT e nos poços de monitoramento convencionais (PM-11, PM-11A, PM-11B, PM-08, PM-16 e PM-24), as amostras foram obtidas com o uso de uma bomba peristáltica (Geotech – Geopump) e tubos de polietileno de 1/4”, os quais possuem comprimentos diferentes de acordo com a profundidade da seção filtrante (monitoramento convencional), ou de cada canal (CMT). O método utilizado para a amostragem dos poços de monitoramento foi o de baixa vazão (ABNT, 2010). A vazão máxima permitida durante a amostragem foi de 0,1L/min (100 mL/min). No sistema multinível CMT, a coleta iniciava após a purga de 3 volumes do poço. As alíquotas foram coletadas apenas após a estabilização do NA e dos parâmetros físico-químicos, esse último monitorado com o auxílio de uma célula de fluxo até sua estabilização dentro da faixa de valores estabelecidos (ABNT NBR 15.847.2010) em três medições consecutivas (ABNT, 2010). As medições ocorreram a cada 5 minutos de purga (Figura 34).



Figura 34 - Metodologia aplicada na amostragem de poços do tipo CMT (Figura A) e poços convencionais (Figura B). Notar a utilização de célula de fluxo durante a estabilização dos parâmetros físico-químicos na Figura B (poços convencionais) e sua ausência na amostragem do poço do tipo CMT.

As amostras de águas subterrâneas coletadas foram imediatamente armazenadas em garrafas de polietileno ou vidro, com ou sem vedação, brevemente após sua retirada do aquífero, conforme instruções do laboratório Eurofins Analytical Technology. Como prática padrão, todas elas foram refrigeradas com gelo e armazenadas em caixas térmicas por, no máximo, 48 horas até a entrada no laboratório. As amostras de águas subterrâneas para análise de isótopos estáveis em SO_4^{2-} foram coletadas em garrafas de polietileno de 500 mL sem preservantes. Todas as amostras foram refrigeradas a 4 °C e mantidas por cerca de 45 dias até sua análise.

5.4 Análises químicas

As análises químicas foram feitas pelo laboratório Eurofins Analytical Technology, na cidade de São Paulo - SP. Os parâmetros de interesse foram os compostos orgânicos voláteis (VOCs), os gases dissolvidos (metano, eteno e etano), os metais dissolvidos (ferro dissolvido e manganês dissolvido), os ânions (fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato), os cátions (cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônio), a alcalinidade, o sulfeto e o carbono orgânico total (TOC).

5.5 Análises isotópicas

As análises isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em sulfato dissolvido foram feitas no Laboratório Isotope Tracer Technologies Inc (IT²) situado em Waterloo, Canadá. As amostras foram previamente concentradas em sulfato dissolvido por evaporação moderada, aquecimento entre 70°C e 80°C. Após o processo de concentração, todas as amostras foram filtradas com filtros de seringa de membrana de celulose regenerada de 0,45 μm .

Conforme informações do laboratório, a preparação das amostras seguiu um conjunto de diretrizes preestabelecidas, essas comentadas a seguir. Inicialmente, as alíquotas foram acidificadas em ácido clorídrico (10%) e o sulfato foi precipitado como sulfato de bário com a adição de cloreto de bário. Logo em seguida, o precipitado foi coletado e limpo com o uso de água destilada. As análises isotópicas de oxigênio e enxofre foram realizadas em aparelhos distintos. As análises de oxigênio-18 foram realizadas em um espectrômetro de massa DeltaPlus XL combinado a um analisador

elementar Thermo Scientific TC/EA, a partir da queima do sulfato de bário a 1430°C. No caso das análises de enxofre-34, a combustão do sulfato de bário ocorreu em um analisador elemental da Fisons Instruments a 1100°C e, posteriormente, os gases formados durante a combustão foram redirecionados para um espectrômetro de massa Mat 253 – Thermo Scientific IRMS para análise. De modo a garantir a completa extinção do sólido, foram adicionadas algumas gramas de pentóxido de nióbio.

Ambos os procedimentos resultaram em um conjunto de dados isotópicos não normalizados. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ foram corrigidos com o uso de 4 padrões internacionais: USGS32, NBS 127, IAEA SO5, IAEA SO6. Os dados de $\delta^{34}\text{S}$ foram normalizados usando 3 padrões internacionais, NBS 127, IAEA SO5, IAEA SO6, e dois padrões internos calibrados (IT²-520, IT²-518).

6 ARTIGO CIENTÍFICO

6.1 Título

AVALIAÇÃO TEMPORAL HIDROGEOQUÍMICA E ISOTÓPICA DA ATENUAÇÃO DE ETENOCORADOS EM AQUIFERO FRATURADO INTEMPERIZADO EM SÃO PAULO, BRAZIL.

6.2 Destaques

- Múltiplas evidências mostram que a atenuação não é uniforme no manto de intemperismo.
- Anisotropia do aquífero fraturado contribui para a criação de ambientes hidrogeoquímicos únicos.
- Perfil de degradação e condições redox apontam uma intensificação da atenuação no tempo.
- Análises em alta resolução indicam a presença de aportes laterais de contaminantes.

6.3 Resumo

A intensidade e efetividades da atenuação de etenoclorados, natural ou induzida, não é constante ao longo do tempo e nem uniforme no espaço, especialmente em aquíferos fraturados. Nesse contexto, técnicas em alta resolução são necessárias para a caracterização e delimitação dos processos responsáveis pela degradação de VOCs em aquíferos fraturados. A atual investigação foi conduzida em rochas cristalinas intemperizadas contaminadas por PCE na região do Canal do Jurubatuba, onde diversos processos naturais (reações redox e de cloração redutiva) e induzidos artificialmente (rebaixamento do nível de água regional por bombeamento de poços profundos e degradação de VOCs por sistema de remediação) estão ocorrendo simultaneamente. Este estudo avalia a efetividade e a intensidade da atenuação natural de compostos etenoclorados tanto no solo intemperizado quanto no aquífero fraturado em profundidade e ao longo do tempo usando um conjunto de métodos multidisciplinares, incluindo ferramentas hidrológicas, geoquímicas e isotópicas. A investigação foi conduzida em apenas em uma dimensão, ao longo da profundidade. Sistemas multiníveis e poços convencionais a menos de 3 metros entre si foram usados para monitorar as cargas hidráulicas e coletar amostras de águas subterrâneas. Medições químicas e isotópicas incluíram parâmetros redox, ânions e cátions maiores, TOC, VOCs, e $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em sulfato. Uma tendência positiva para condições mais ideais para atenuação natural de VOCs foi observada na maioria das profundidades de 2016 até 2021, especialmente na rocha alterada dura. A preservação da fração molar de PCE e TCE ao longo do tempo nas unidades mais superiores e profundas revela condições impróprias para atenuação natural nesses níveis. Altas concentrações de metano ocorreram mesmo em condições levemente redutoras. As unidades mais profundas sofrem pouca ou nenhuma influência hidrogeoquímica das unidades mais rasas. Os resultados dessa pesquisa sugerem que condições hidrogeoquímicas em ambientes fissurais são dinâmicas no tempo e fortemente heterogêneos no espaço, o que demanda técnicas em alta resolução para a formulação de estratégias de remediação em aquíferos fraturados.

Palavras-chaves:

Atenuação natural, etenoclorados, sulfato redução, metano, biodegradação.

6.4 Introdução

O tetracloroetano (PCE) é um solvente clorado centenário, amplamente utilizado para uma extensa gama de atividades industriais há várias décadas, por ser um excelente desengraxante não inflamável e não corrosivo (Weidemeier et al., 2014). Em razão disso, o PCE e seus compostos filhos foram e ainda são frequentemente encontrados em aquíferos abaixo de parques industriais importantes ao redor do mundo (Lojkasek-Lima, 2018; Weidemeier et al., 2014; Puigserver et al., 2019; Schiefler et al., 2018; Kennedy et al., 2006).

O amplo despejo mundial em áreas urbanas industriais de etenoclorados nos solos e aquíferos durante décadas, atrelado à sua alta toxicidade à saúde humana, mesmo a baixas concentrações ($< 5\mu\text{g.L}^{-1}$), tem gerado dificuldades para a manutenção da segurança hídrica, ambiental e humana em diversos países (Schiefer et al., 2018). Sua forte persistência ambiental também causa preocupação, uma vez que os etenoclorados podem durar no meio ambiente por décadas, ou até mesmo séculos, por conta da: (1) sua baixa solubilidade como fase livre ou residual; (2) sua baixa ou inexistente atenuação natural em ambientes oxidantes ou pouco redutores, devido à sua considerável estabilidade química; e (3) sua facilidade de armazenamento nos poros de sedimentos finos por difusão (Parker et al., 2004; Pankow e Cherry, 1996). Além disso, por ser um composto mais denso que a água, sua fase livre naturalmente migra para porções mais profundas do aquífero, dependendo apenas das condições naturais de permeabilidade do meio e da quantidade despejada para se definir a extensão afetada do aquífero (Pankow e Cherry, 1996). Como consequência, grande parte de sua fase livre pode alcançar o aquífero fraturado, representando um grande desafio para sua caracterização, pois combina a complexidade das malhas de fraturas, que conferem forte heterogeneidade e anisotropia ao aquífero, com uma fase livre densa não aquosa de elevado potencial de espalhamento, toxicidade e de degradação não trivial (Bertolo, 2017).

Ao longo das últimas décadas, considerável esforço foi feito para o tratamento de regiões contaminadas por etenoclorados. Em certos locais, processos de atenuação natural, especialmente por decloração reductiva anaeróbica, auxiliam substancialmente na remoção de plumas de PCE e TCE, ou até mesmo as removem por completo (Schiefler

et al., 2018), sendo um processo eficaz e de baixo custo. Entretanto, mesmo em um mesmo site, a atenuação natural desses compostos é heterogênea (Schiefler et al., 2018; Bradley, 2000), o que dificulta na obtenção de um modelo hidrogeoquímico confiável capaz de prover o entendimento da atenuação natural da contaminação, especialmente em aquíferos fraturados (Lojkasek-Lima, 2018).

A presença de um espesso manto de intemperismo em regiões de clima tropical, p.ex. Brasil, adiciona novas complexidades à caracterização dos processos de atenuação natural. O desenvolvimento de diferentes tipos de texturas ocasionadas pela transformação química da rocha altera a permeabilidade e a porosidade do meio ao longo do perfil de intemperismo, o que tende a produzir novas heterogeneidades geológicas (NASEM, 2015; Lojkasek-Lima, 2018). Sob certas condições, por exemplo, em materiais muito finos, mesmo que as condições geoquímicas sejam favoráveis a atenuação natural, essa pode ser dificultada uma vez que a distribuição subsuperficial dos microrganismos é limitada pelo tamanho das gargantas dos poros (Hansen et al., 2015). Adicionalmente, a acumulação excessiva de DNAPL sob materiais menos permeáveis também podem impossibilitar a atividade microbiana, e conseqüentemente, a degradação dos contaminantes (Stroo et al., 2013).

O contexto geológico na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) frequentemente envolve aquíferos rochosos cristalinos intemperizados sotopostos por solos altamente heterogêneos e espessos por conta do clima tropical. Adicionalmente, décadas de disposição inadequada de solventes organoclorados, combinados com a alta exploração de águas subterrâneas por meio de poços tubulares profundos, resultaram na contaminação de todas as unidades aquíferas em algumas regiões, incluindo o aquífero fraturado (DAEE et al., 2009). No entanto, a maioria dos estudos ambientais e remediações têm se concentrado na porção superior do aquífero mais raso e sedimentar (Barbosa et al., 2017). Esse é o caso do Canal de Jurubatuba, área de estudo do presente trabalho.

Dado a escassez de trabalhos acadêmicos nacionais e internacionais que apresentam estudos detalhados da atenuação natural em aquíferos rochosos cristalinos intemperizados, a presente pesquisa teve como objetivos: i) identificar os fatores que controlam a degradação de compostos etenoclorados tanto no solo intemperizado quanto

no aquífero fraturado, e ii) avaliar a atenuação de etenoclorados no espaço e tempo. Espera-se que, os resultados desta pesquisa combinados com trabalhos de referência na região (Lojkasek-Lima, 2018; Ferreira, 2018; Pino et al., 2021; Pino et al., 2022; Silva, 2018; Barbosa et al., 2017) possam contribuir com o aprimoramento dos modelos conceituais hidrogeoquímicos em áreas geologicamente semelhantes à estudada e auxiliar em estratégias de remediação, com foco na restauração das condições de uso das águas subterrâneas.

6.5 Área de Estudo

O presente estudo foi conduzido em uma indústria de máquinas localizada na região do Jurubatuba, município de São Paulo, que atualmente apresenta ocupação mista, mas era predominantemente industrial no passado. Durante décadas, o descarte inadequado de solventes clorados por diversos empreendimentos industriais resultou em uma extensa e complexa contaminação das águas subterrâneas na região. Na última década, diversos estudos de natureza acadêmica e comercial foram realizados no local (Amec, 2012; Ferreira, 2018; Lojkasek-Lima, 2018; Barbosa et al., 2017; Fernandes et al., 2016; Pino et al., 2021; Pino et al., 2022) revelando elevadas concentrações relativas de etenoclorados em aquíferos rasos e profundos. Nos últimos anos, para aprofundar o entendimento do impacto ambiental, especialmente no aquífero fraturado, um conjunto de poços de monitoramento foi implementado na área de estudo o qual é composto por três poços convencionais (PMs 11, 11A e 11B), e dois sistemas de monitoramento multinível de águas subterrâneas, CMT e *Westbay* (Figura 35).

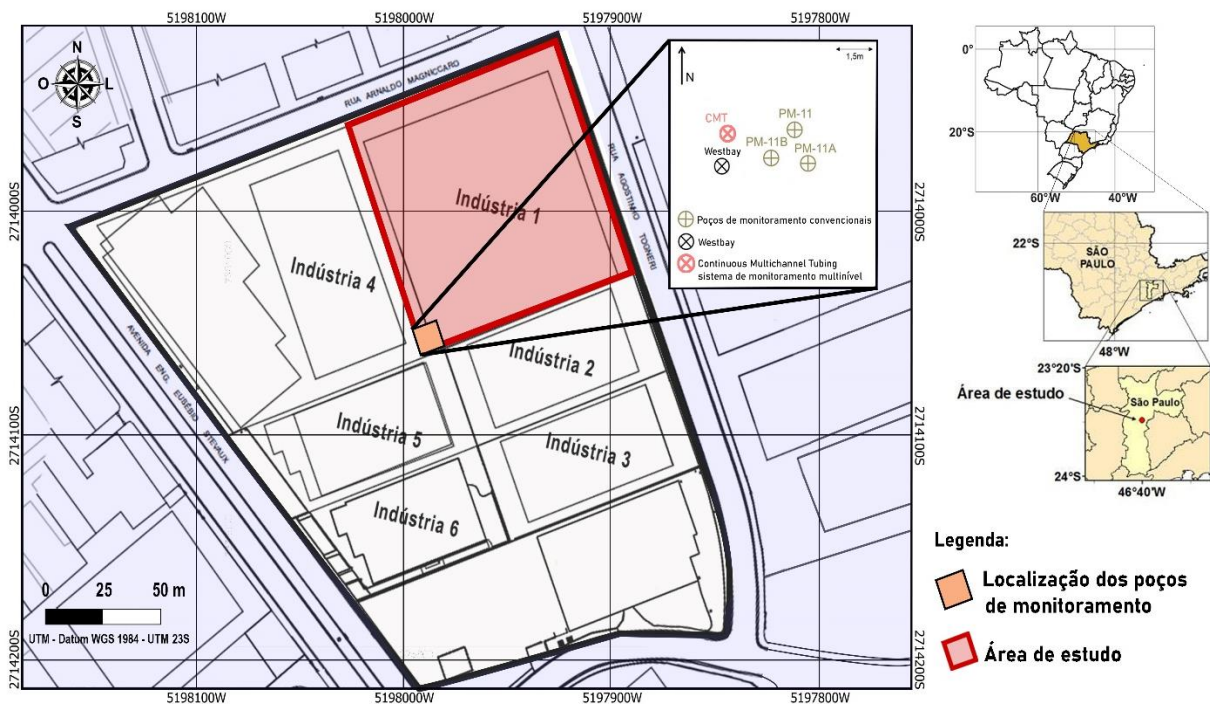


Figura 35 – Localização da área de estudo (quadrado em vermelho). Em destaque, a localização dos poços de monitoramento utilizados na pesquisa. Todas as propriedades numeradas eram ou ainda são industriais, e apresentam concentrações de etenoclorados acima do limite de potabilidade em seus aquíferos.

Os materiais geológicos encontrados no local compreendem depósitos aluviais quaternários do rio Jurubatuba sustentados por quartzo-gnaisses altamente fraturados e heterogêneos ricos em biotita do Complexo Embu (Pino et al., 2021; Fernandes et al., 2016). O intemperismo químico do gnaiss fraturado produziu uma espessa camada de materiais geológicos porosos com características físicas e químicas distintas de sua rocha predecessora, sendo eles, do topo para a base, classificados como: solo de alteração (SA), rocha alterada mole (RAM) e rocha alterada dura (RAD) (Pino et al., 2021) (Figura 36). As mudanças nas feições originais da rocha também criaram diferentes ambientes de porosidade e permeabilidade ao longo de seu perfil vertical, o que teve grande influência na retenção de massa e no fluxo de contaminantes. A existência de um meio de dupla porosidade é comprovada por Lojkasek-Lima (2018) tanto na RAM como na RAD, indicando que ambos os materiais promovem a retenção de massa do contaminante dentro da matriz rochosa. Também é verificada a presença de uma zona de dupla permeabilidade na rocha alterada mole, com o fluxo de águas subterrâneas ocorrendo tanto por fraturas quanto pela matriz. O fluxo de água subterrânea em meios de permeabilidade simples (RAD e a rocha sã) foi decisivamente dependente de estruturas de baixo a médio ângulo (fraturas do tipo A, subhorizontais, e do tipo B) onde foram observadas feições de oxidação. Entretanto, os valores mais elevados de transmissividade foram constatados nas profundidades com maior densidade de estruturas rúpteis (Pino et al., 2021).

A rocha sã e suas contrapartes intemperizadas, além dos depósitos aluvionares, são vertical e lateralmente conectados hidráulicamente, indicando a natureza livre das unidades aquíferas, a despeito de suas características gerais de heterogeneidade e anisotropia. Os gradientes hidráulicos indicam que condições de fluxo vertical descendente são observadas desde a porção freática até 40 m, fluindo dos sedimentos aluviais rasos para a porção profunda do aquífero fraturado (Pino et al., 2021). Seis unidades hidrogeológicas (UGHs) foram propostas para a área de estudo (Pino et al., 2022): (1) UHG1: inclui apenas os depósitos aluviais (DepAl); (2) UHG2: compreende o solo de alteração (SA) e os primeiros metros da rocha intemperizada mole (RAM), caracterizado por estruturas reliquias e baixos valores de transmissividade (10^{-5} m²/s), com variações entre fluxos horizontais e descendentes; (3) UHG3: compreende parte da

RAM e o topo da rocha alterada dura (RAD), caracterizado por fraturas nítidas, porém intemperizadas, baixa transmissividade (10^{-7} a 10^{-6} m²/s), com fluxo descendente; (4) UHG4: compreende a base da RAD e a unidade do gnaiss bandado (BGn), com conjuntos de fraturas do tipo A (subhorizontais) e B (N064/27, mergulhando para SE), transmissividade variando de 10^{-8} a 10^{-6} m²/s, com fluxo descendente; (5) UHG5: inclui a base do BGn e pegmatito (Peg), com conjunto de fraturas do tipo B, e valores de transmissividade aproximadamente constantes (em torno de 10^{-6} m²/s), com fluxo descendente ou horizontal; e (6) UHG6: unidade hidrogeológica mais profunda que compreende a alternância de BGn, FGn e pegmatito (Peg), com todos os conjuntos de fraturas (A: subhorizontal, B: N064/27, mergulhando para SE, e C: N350-025/49-64, mergulhando para ENE-SE) e uma ampla gama de valores de transmissividade (10^{-8} a 10^{-3} m²/s) (Figura 36)

A distribuição de etenoclorados dissolvidos em águas subterrâneas foi altamente heterogênea, com um predomínio de PCE acima de 14 metros de profundidade e de compostos filhos no restante do perfil aquífero (Lojkasek-Lima, 2018). A existência de DNAPL residual foi apenas inferida na RAM apesar da ampla distribuição da fase dissolvida em todo o perfil aquífero (Lojkasek-Lima, 2018). A proporção molar de PCE e os resultados das análises isotópicas em compostos orgânicos específicos (CSIA) indicam uma correlação entre as assinaturas do PCE raso encontradas na área de estudo com a maioria dos PCEs remanescentes encontrados em diversas profundidades, sendo as exceções correlacionadas a potenciais fontes regionais (Lojkasek-Lima, 2018). A degradação do PCE na matriz rochosa foi observada localmente na zona superior da RAD, onde uma quantidade significativa de TCE e DCE foi encontrada. No entanto, a atenuação de VOCs foi detectada na maioria dos materiais geológicos para a fase dissolvida, excluindo-se acima de 14 metros e abaixo de 50,9 metros onde a razão entre os genes de *Dehalococcoides sp* por genes bacterianos totais foi inferior a 0,05% (Ferreira, 2018) (Figura 36).

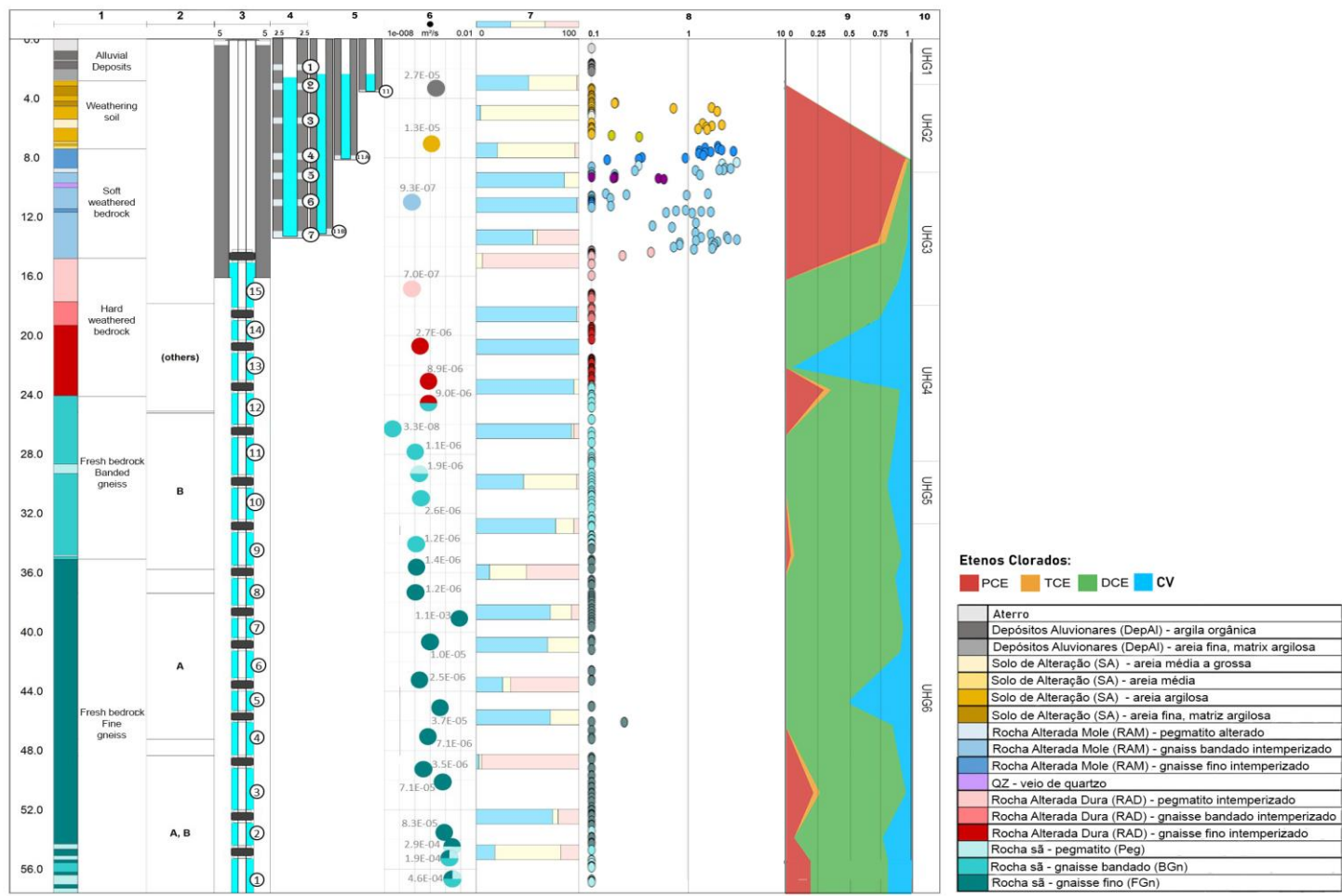


Figura 36 - Perfilamento do furo MP-01: (1) litotipos; (2) conjuntos de fraturas predominantes (A: subhorizontais; B: N064/27, mergulhando para SE; outras: fraturas que não pertencem aos conjuntos principais definidos por Pino et al. (2021)); (3) poço de monitoramento tipo *Westbay*, sendo que os círculos em branco contém a numeração das portas; (4) poço de monitoramento tipo CMT, sendo que os círculos em branco apresentam a numeração das portas; (5) poços de monitoramento convencionais, sendo que os círculos em branco apresentam a numeração das portas; (6) transmissividade medidas por ensaios hidráulicos; (7) porcentagem de medições de direção de fluxo entre junho de 2016 e dezembro de 2018, entre fluxos descendentes (azul), horizontais (amarelo) e ascendentes (vermelho); (8) concentração de PCE ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na rocha; (9) Composição molar (%) de VOCs na água subterrânea em 2016 (valores obtidos nos poços de monitoramento convencionais e *Westbay*) (9) unidades hidrogeológicas (UHGs). Fonte: Modificado de Lojkasek-Lima (2018) e Pino et al. (2022).

6.6 Metodologia

Os procedimentos adotados permitiram a investigação ao longo do tempo das heterogeneidades hidrogeoquímicas responsáveis pelo transporte e degradação dos compostos etenoclorados. Isto foi feito através da determinação das condições redox dominantes, avaliação da qualidade das águas subterrâneas, monitoramento das cargas hidráulicas em uma dimensão, cálculo da fração molar e da concentração total de VOCs, e quantificações isotópicas das águas subterrâneas analisadas com o uso do sistema de monitoramento instalado no local. Os valores químicos e isotópicos foram obtidos em múltiplas campanhas de amostragem de águas subterrâneas e análises laboratoriais. As integrações desses resultados com trabalhos anteriores mais detalhados foram fundamentais para um modelo conceitual mais preciso.

6.6.1 Monitoramento das cargas hidráulicas

O monitoramento das cargas hidráulicas foi realizado antes do início das campanhas de amostragem, com exceção de 2022. Entre fevereiro e setembro de 2022, o monitoramento foi feito individualmente a cada duas semanas. As medições no sistema de monitoramento *Westbay* foram feitas com o MOSDAX Sampler Probe que, quando conectado às portas do sistema, mede a pressão do fluido fora do revestimento. Para cada porta *Westbay*, as informações de pressão do fluido foram verificadas na interface MAGI – MOSDAX Automated Groundwater, essas registradas em psia (libras por polegada quadrada absoluta), e convertidas em níveis piezométricos. A medição do nível d'água nos poços de monitoramento CMT foi realizada com medidores de nível d'água mini M102 da Solinst Canada Ltd. Os níveis piezométricos coletados em ambos os poços foram posteriormente convertidos em cargas hidráulicas subtraindo-os do valor de elevação obtido em Pino et al. (2022).

6.6.2 Amostragem de águas subterrâneas

Cinco campanhas de amostragem de águas subterrâneas foram realizadas entre 2016 e 2021 em três poços convencionais PM-11 (3,8 m), PM-11A (8,80 m) e PM-11B (14,25 m), e em dois sistemas de monitoramento multinível de águas subterrâneas, CMT com 7 portas entre 2,1 e 14,5 metros de profundidades e *Westbay* com 16 portas entre

15,3 e 55,5 metros de profundidades (Figura 36). Todos os poços estão distantes menos de 3 metros um do outro (Figura 35). Em cada ponto de amostragem, amostras de água subterrânea foram coletadas para análise de VOCs, gases dissolvidos (etano, etano e metano), íons redox (série nitrogenada, ferro dissolvido e manganês, sulfeto, sulfato) e íons maiores (cálcio, potássio, magnésio, sódio, cloreto e alcalinidade). Em pontos específicos também foram obtidas amostras de água para análise dos isótopos de enxofre e oxigênio em sulfato dissolvido ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{34}\text{S}$). Entre essas, foram coletadas 7 amostras de águas subterrâneas das portas mais profundas do sistema multinível *Westbay* (que apresentaram concentrações mais elevadas de sulfato), além de amostras do sistema de abastecimento público de água e de poços de monitoramento convencionais do aquífero raso (águas subterrâneas dos depósitos aluvionais) (anexo A).

As campanhas seguiram uma rotina previamente definida pela equipe, primeiro com a medição de parâmetros físico-químicos, seguida de amostragem de água para as análises química e isotópica. Os parâmetros de campo analisados foram mensurados com o uso de uma sonda multiparâmetros YSI Professional e Aquaread previamente calibrada, e incluíram o pH, ORP, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura. O procedimento de amostragem de águas subterrâneas ao longo do sistema de monitoramento *Westbay* foi realizado usando uma sonda amostradora acoplada a 4 canisters em série, cada um capaz de armazenar 250 mL de água. Após cada coleta de amostra, os equipamentos não descartáveis foram descontaminados com detergente neutro não fosfatado (Extran MA02) e metanol. Um branco de equipamento foi coletado ao final de cada amostragem para verificar a eficácia da descontaminação. Além disso, pelo menos uma amostra por campanha foi tomada como duplicata e os resultados analíticos comparados com seu par.

Os poços de monitoramento foram amostrados com bomba peristáltica em baixa vazão (entre 0,05 e 1,0 L.min⁻¹) acompanhados do monitoramento dos parâmetros físico-químicos até sua estabilização. Uma célula de fluxo foi usada para garantir condições redox intactas durante as operações de purga e amostragem, assim como durante a medição dos parâmetros físico-químicos no local. As amostras no sistema multinível CMT foram coletadas a uma taxa de fluxo semelhante, no entanto, a estabilização dos parâmetros físico-químicos dessas amostras foi ignorada devido às limitações do volume

de águas subterrâneas em suas portas. As amostras de água subterrânea coletadas foram imediatamente armazenadas em garrafas de polietileno ou vidro, com ou sem vedação, logo após a sua retirada do aquífero. Como prática padrão, todos foram armazenados com gelo em refrigeradores por no máximo 48 horas até a entrada no laboratório. As amostras para análise isotópica de sulfato ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{34}\text{S}$) foram coletadas em frascos de polietileno de 500 mL, sem conservantes químicos. Todas as amostras foram refrigeradas a 4 °C.

6.6.3 Análises químicas e isotópicas em águas subterrâneas

As análises químicas das águas subterrâneas foram realizadas pelo laboratório Eurofins Analytical Technology, na cidade de São Paulo – SP. O laboratório implementa um sistema de gestão da qualidade baseado na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, e uma série de protocolos para as análises, que se resumem a: 1) USEPA 8260D para cromatografia gasosa de VOCs; 2) USEPA 300.1 para cromatografia de íons cloreto e sulfato; 3) USEPA 6010C para espectrômetro de plasma de cátions, ferro (II) e manganês (II); e 4) SMEWW para método sulfito automático azul de metileno.

Para a validação das análises químicas foram verificados os resultados dos laudos laboratoriais, atentando-se ao limite de quantificação (LQ) de cada substância, a taxa de recuperação (QA/QC) e aos brancos de análise, e calculados os desvios entre os resultados analíticos das duplicatas e de suas amostras pares (RPD) para todos os parâmetros analisados. As taxas de recuperação dos padrões de controle estavam dentro do intervalo considerado nos critérios de aceitação de cada parâmetro. Nas análises de branco de laboratório não foram observadas concentrações acima dos limites de quantificação de nenhuma das substâncias. Todas as comparações por meio do RPD demonstraram desvios baixos e aceitáveis, exceto na campanha de 2020 para o metano. Para a validação dos métodos de descontaminação de campo foram examinadas as concentrações absolutas de VOCs, eteno, etano, e metano nos brancos de equipamento. Não foram observadas concentrações acima dos limites de quantificação na maioria dos componentes analisados, exceto em 2021 para PCE com a detecção de $3.64 \mu\text{g.g}^{-1}$ ou 0.05% de desvio do total analisado na amostra.

A análise isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em sulfato dissolvido foi realizada pela Isotope Tracer Technologies Inc (IT²) localizada em Waterloo, Canadá. Antes do envio das amostras, aquelas com baixas concentrações de sulfato ($< 2\text{mg.L}^{-1}$) foram previamente concentradas por evaporação moderada (aquecimento entre 70°C e 80°C), de forma a obter uma concentração mínima de 20 mg.L^{-1} de sulfato na amostra, sendo em seguida filtradas com filtros de seringa de membrana de celulose degenerada de $0,45\ \mu\text{m}$. As análises isotópicas de oxigênio e enxofre foram realizadas em aparelhos distintos. As análises de $\delta^{18}\text{O}$ foram realizadas em um espectrômetro de massa DeltaPlus XL combinado a um analisador elemental Thermo Scientific TC/EA, a partir da queima do sulfato de bário a 1430°C . No caso das análises de $\delta^{34}\text{S}$, a combustão do sulfato de bário ocorreu em um analisador elemental da Fisons Instruments a 1100°C e, posteriormente, os gases formados durante a combustão foram redirecionados para um espectrômetro de massa Mat 253 – Thermo Scientific IRMS para análise. Ambos os procedimentos resultaram em um conjunto de dados isotópicos não normalizados. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ foram corrigidos usando 4 padrões internacionais: USGS32, NBS 127, IAEA SO5, IAEA SO6. Os dados $\delta^{34}\text{S}$ foram normalizados usando 3 padrões internacionais: NBS 127, IAEA SO5, IAEA SO6 e dois padrões internos calibrados. A precisão analítica para análise de oxigênio e enxofre foi de $\pm 0,5\text{‰}$.

6.7 Resultados

6.7.1 Caracterização do sistema de fluxo das águas subterrâneas

O aquífero do bairro do Jurubatuba é constituído por materiais geológicos sedimentares aluvionares sobre um complexo cristalino heterogêneo, altamente anisotrópico, e com fluxo exclusivamente fissural. A intemperização do embasamento cristalino produziu um espesso manto de intemperismo, com condições de fluxo distintas dependendo do grau de alteração dos materiais. No topo do perfil de alteração (solo de alteração - SA), as rochas apresentaram padrões de fluxo similares aos sedimentos aluvionares com permeabilidades simples e fluxo intergranular. Nas porções mais próximas da rocha sã, a intemperização dos materiais não foi suficientemente eficiente, e produziu comportamentos intermediários, com o fluxo da água subterrânea acontecendo tanto na matriz como nas fraturas (rocha alterada mole - RAM), ou apenas

pelas fraturas (rocha alterada dura – RAD e embasamento cristalino – rocha sã) (Lojkasek-Lima, 2018).

A investigação das condições hidráulicas e da interação entre as diferentes zonas aquíferas foi realizado a partir do monitoramento das cargas hidráulicas em apenas uma dimensão. Foram utilizados dois poços multiníveis (Westbay e CMT) e três poços convencionais, todos os poços a menos de 3 m de distância um do outro. Apesar de se esperar que não haja conexões hidráulicas diretas nesta única dimensão, especialmente no aquífero fraturado, há evidências de que as fraturas se interligam hidráulicamente nos arredores, formando um aquífero livre (Pino et al., 2022). Desse modo, o monitoramento das cargas hidráulicas nos auxiliam no entendimento e caracterização da dinâmica do fluxo local.

As cargas hidráulicas foram medidas no final da temporada de inverno entre setembro de 2016 e setembro de 2022 (Figura 37). No geral, a componente vertical do fluxo subterrâneo foi principalmente descendente, com algumas componentes ascendentes e horizontais ao longo do perfil. Na rocha alterada mole, a direção do fluxo foi praticamente horizontal em seus primeiros níveis. Na base da rocha alterada mole e na rocha alterada dura, um gradiente vertical descendente foi observado, com uma variação de aproximadamente 1,5 metros de carga hidráulica em 8,3 metros de profundidade. Na rocha sã, o fluxo vertical da água subterrânea é fracamente descendente, o que também pode ser interpretado como horizontal. Nota-se entre 2016 e 2019, uma tendência na elevação das cargas hidráulicas em todas as profundidades, o que foi apontado por Pino et al. (2021) como consequência de uma possível interrupção de atividades do aquífero nos arredores. Os anos seguintes foram marcados por uma importante diminuição nos valores de carga hidráulica, novamente, em todas as profundidades. As cargas hidráulicas diminuíram em média em 2,5 metros em comparação aos níveis registrados em 2019.

A coleta de informações no ano de 2022 foi mais frequente e permitiu observar o comportamento das cargas hidráulicas semanalmente (Figura 38). Através da análise dos dados se observa que nem todas as portas de monitoramento seguem a mesma tendência durante um ciclo de drenagem. No solo de alteração e na rocha alterada mole (linhas em azul), as cargas hidráulicas diminuíram de março a setembro, comportamento

comum durante um ciclo de drenagem. No entanto, uma forte recuperação de cerca de 1,5 metros foi verificada nas unidades mais profundas, sugerindo um papel relevante da atividade dos poços profundos situados na vizinhança sobre o fluxo de água subterrânea local. Adicionalmente, a recuperação similar das cargas hidráulicas das portas mais profundas e a pequena variação do gradiente hidráulico entre elas sugerem que as fraturas do aquífero fraturado profundo possivelmente são interligadas hidráulicamente nos arredores.

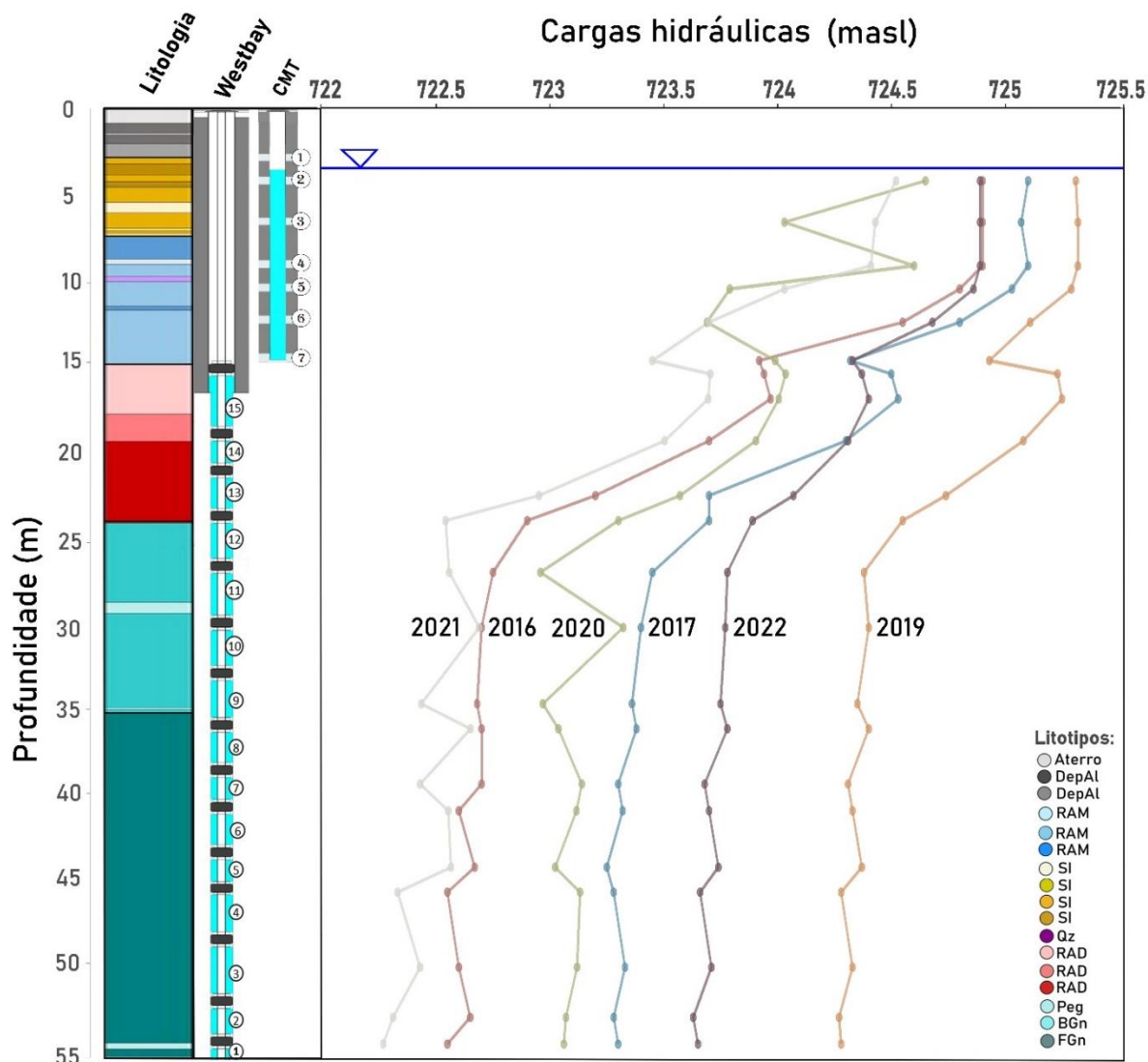


Figura 37 - Cargas hidráulicas obtidas nas portas do sistema multinível *Westbay* e CMT em metros acima do nível do mar (masl) de 2016 a 2022.

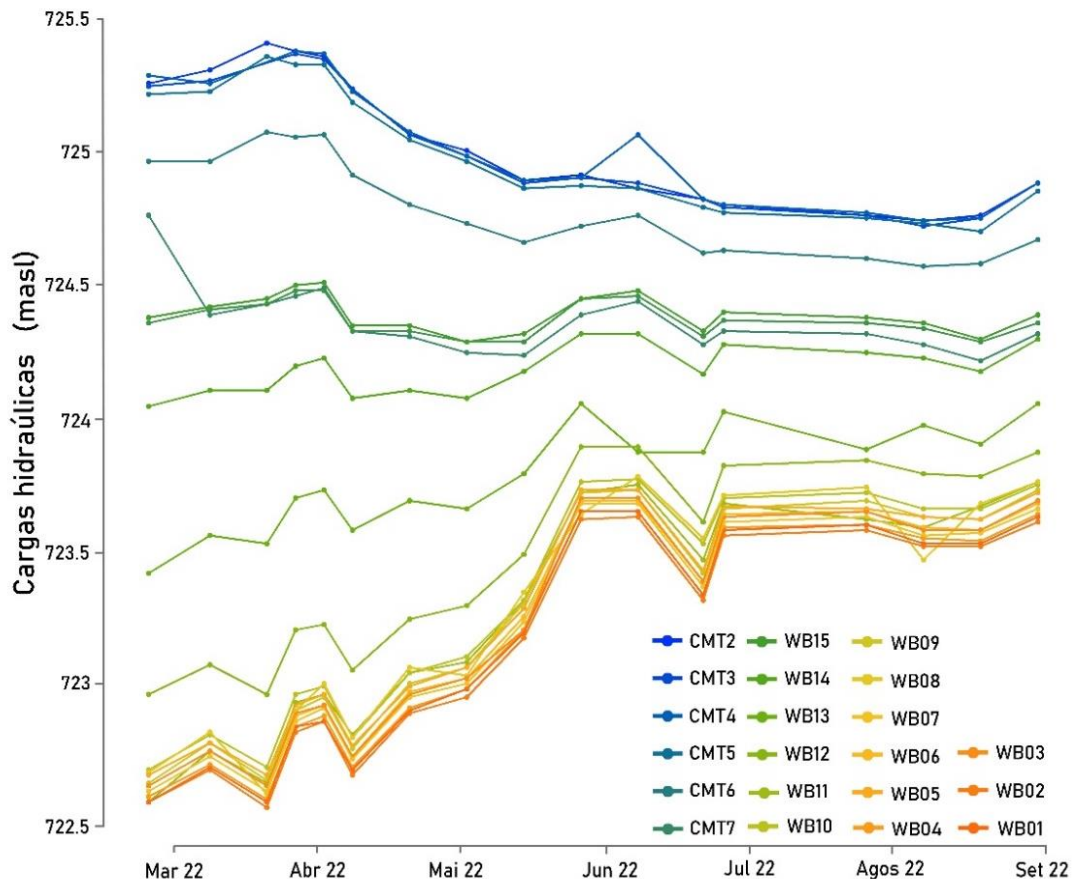


Figura 38 - Cargas hidráulicas obtidas durante o monitoramento das portas do sistema multinível *Westbay* (WB01 até WB15) e CMT (CMT02 até CMT07) durante o ciclo de drenagem do aquífero em 2022, em metros acima do nível do mar (masl).

6.7.2 Características físico-químicas e composição de íons maiores em águas subterrâneas

Os resultados das análises químicas de amostras de água subterrânea coletadas nos sistemas de monitoramento foram agrupados e um tratamento estatístico foi realizado para representar as variações na geoquímica das águas subterrâneas (tabela 4). Os resultados individuais das análises químicas são exibidos como material complementar no apêndice B. A mediana, os valores mínimos e máximos foram calculados usando os dados de todas as cinco campanhas e das portas presentes nas respectivas unidades geológicas. Os valores medianos de pH, ORP, e EC variaram significativamente com a profundidade, o que revela a existência de ambientes hidrogeoquímicos distintos no aquífero. Os valores de ORP indicaram condições

redutoras no aquífero, exceto na rocha alterada mole e no gnaisse fino profundo. O pH mediano das águas subterrâneas em todas as unidades geológicas ficou abaixo de 7,0, indicando um ambiente levemente ácido em todo o aquífero. A condutividade elétrica (CE) aumenta com a profundidade na rocha sã. No entanto, tal padrão não foi registrado nas unidades intemperizadas, que apresentaram o menor valor na rocha alterada mole (RAM) e o maior na rocha alterada dura (RAD).

Tabela 4 - Resumo dos parâmetros de qualidade da água subterrânea em diferentes unidades geológicas. Todos os dados são provenientes dos sistemas multiníveis *Westbay* e CMT, e dos poços convencionais nas cinco campanhas realizadas nos anos de 2016, 2017, 2019, 2020 e 2021.

Geologia	Prof. (m)		pH	ORP	EC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
SA (n = 5)	2,9 – 7,1	Mediana	6,14	-33	611	12,01	2,39	40,5	153,6	1	31,8
		Min:Máx	6:6,17	-68:-25	548:790	6,5:14,8	2,1:3	35:92	5:265	0,3:4,6	22:58
RAM (n = 10)	7,1 – 14,9	Mediana	5,40	67,3	384	7,62	2,24	40,5	93,8	0,41	36,4
		Min:Máx	3,9:5,8	8,3:126	120:696	1,1:19	0,4:5,8	27:55	32:153	0:1,9	27:53
RAD (n = 15)	14,9 – 24,1	Mediana	6,59	-103,9	707	58,6	7,08	42,7	202,3	0,26	90
		Min:Máx	6,4:6,8	-140:-66	576:837	43:78	5,6:8,8	40:66	163:260	0,1:2,5	59:106
BGn (n = 20)	24,1 – 35,1	Mediana	6,71	-45	325	19,4	2,5	33,7	111	1	27
		Min:Máx	5,5:8,1	-106:69	155:592	12,8:28,8	1,7:4,9	10:78	70:206	0:35,3	16:32
FGn - S (n = 25)	35,1 – 50,8	Mediana	6,37	-56,5	363	28,2	3,79	36,9	84,7	41,2	25,8
		Min:Máx	5,3:7,3	-120:33	86:865	7,9:49,4	1,1:6,7	16:89	21:204	2:130	5,9:35
FGn - I (n = 15)	50,8 – 55,5	Mediana	6,29	35	601	41,3	5,46	38,8	56,2	114,5	32,8
		Min:Máx	5,1:6,8	-43:152	450:1366	15,9:87	1,4:10,8	29:59	15:248	2:178	5,3:54

Unidades: ORP: mV; Cond: uS cm⁻¹; Cátions e ânions: mg L⁻¹; SA: Solo de alteração; RAM: Rocha alterada mole; RAD: Rocha alterada dura; BGn: Gnaisse bandado; FGn - S: Gnaisse fino (zona superior); FGn - I: Gnaisse fino (zona inferior).

As águas subterrâneas são do tipo Na-HCO₃ na parte superior (SA e RAM), com tendência para águas Ca-SO₄⁻² na parte inferior (FGn). Águas mistas, em geral, foram observadas em níveis intermediários (RAD e BGn). Na rocha alterada mole, a maioria dos íons exibiram um desvio expressivo em suas concentrações. Esse padrão ocorreu por conta da forte discrepância entre as concentrações de íons presentes nas unidades mais próximas aos depósitos aluvionares (mais empobrecidas) e à RAD (mais enriquecidas). As maiores concentrações de íons maiores foram encontradas na RAD, a qual apresentou concentrações de Cl⁻ de 3 a 4 vezes maiores do que em outras unidades. Historicamente, as variações das concentrações de EC, ORP, Na⁺ e HCO₃⁻ foram substanciais, particularmente para o ORP. Entretanto, os resultados dos demais íons foram estáveis ao longo do tempo (apêndice B e C).

6.7.3 Concentração de etenoclorados em águas subterrâneas

Um resumo da distribuição vertical das concentrações de etenoclorados é apresentada na figura 39. Nela pode-se observar que todo o perfil aquífero a partir de 8.8 metros de profundidade foi impactado por solventes organoclorados, porém em diferentes intensidades. As maiores concentrações foram verificadas na rocha alterada mole, com um predomínio de PCE sobre seus compostos filhos. A fração molar de PCE se manteve acima de 80% e relativamente constante entre 2016 e 2020 na RAM, com concentrações de VOCs totais variando de 27,39 mg.L⁻¹ a 68,03 mg.L⁻¹. A maior concentração de PCE foi observada em 8,8 metros onde a existência de DNAPL residual em testemunhos de rocha foi inferida por Lojkasek-Lima (2018). A preservação da fração molar de PCE e TCE ao longo do tempo na rocha alterada mole revela a existência de condições impróprias para a atenuação natural nesse local. No entanto, os resultados de 2021 indicaram uma mudança na tendência geral observada nos anos anteriores, com uma diminuição da concentração total e nas frações molares de PCE e TCE.

Na rocha alterada dura e em todos os litotipos subsequentes, nota-se a predominância de DCE e cloreto de vinila sobre os demais VOCs. Na maioria das profundidades, as frações molares dos compostos filhos se mantiveram próximas a 100% na RAD, no gnaisse bandado e no topo do gnaisse fino. Entretanto, aparições esporádicas de PCE e TCE foram observadas em algumas profundidades. A alta abundância de produtos de degradação e a contínua conversão de compostos altamente clorados para compostos pouco clorados nessas unidades sugerem condições favoráveis para decloração reductiva nesses locais. Além disso, a presença importante de eteno em 2021 e sua ausência em 2016 revela uma transição de condições regulares em direção a ótimas para a degradação dos contaminantes no decorrer do tempo (Figura 40). Nos níveis mais profundos da rocha são, um aumento aparente na fração molar e na concentração total de compostos pais foram verificados, com frações molares de PCE variando entre 10% a 45%. Além disso, percebe-se o incremento nessas razões ao longo do tempo, com um pico da fração molar de compostos pais a 55,5 metros em 2020. Essa relativa estabilidade ou até incremento na fração molar dos contaminantes e nas concentrações de VOCs totais ao longo do tempo sugerem que possivelmente as condições nesses níveis sejam impróprias para a atenuação dos contaminantes. Além

disso, o incremento temporal de compostos pais dissolvidos na água subterrânea é um indicador da presença de DNAPL residual nas porções mais profundas do aquífero, ou do fluxo contínuo de contaminantes provenientes de outras fontes.

Embora a distância entre os poços convencionais e o sistema multinível CMT possa ser considerada horizontalmente desprezível, as diferenças na abundância de compostos pais e dos produtos de degradação foram substanciais entre os pontos de monitoramento. A distribuição vertical das concentrações de compostos pais no sistema multinível CMT foram consideravelmente menor do que nos poços de monitoramento convencionais (PM-11, PM-11A, PM-11B). No solo de alteração, não houve a detecção de PCE e TCE entre 2016 e 2017 no sistema CMT. As maiores concentrações foram verificadas na rocha alterada mole, com concentrações totais variando de 0.12 mg.L⁻¹ a 27.2 mg.L⁻¹. Entretanto, ainda muito inferiores às registradas nos pares convencionais PM-11A e PM-11B (27,39 mg.L⁻¹ a 68,03 mg.L⁻¹). Apesar de serem registradas concentrações de PCE e TCE na RAM no sistema CMT, suas frações molares foram insignificantes entre 2016 e 2017, e com valores menores do que nos poços convencionais em outros períodos. Nota-se também um aumento repentino das frações molares de PCE após 2019 na porta 4, devido possivelmente a um fluxo lateral de contaminantes. As frações molares dos compostos filhos no solo de alteração foram próximas a 100% durante todo o período, com a completa extinção dos contaminantes a partir de 2020. Na rocha alterada mole, apenas 15% da fração molar eram de compostos etenoclorados em 2021, sendo o restante composto apenas por eteno. Esse contraste entre os resultados das frações molares nos poços de monitoramento convencionais (Figura 39) e no sistema multinível CMT (Figura 40) revela uma variação nas condições ambientais entre os locais favorecendo a degradação dos etenoclorados no CMT. Acredita-se que a dissolução da matéria orgânica proveniente da bentonita utilizada na instalação do sistema multinível CMT possa ser o condutor principal para tamanha dissonância entre os resultados (Lojkasek-Lima, 2018)

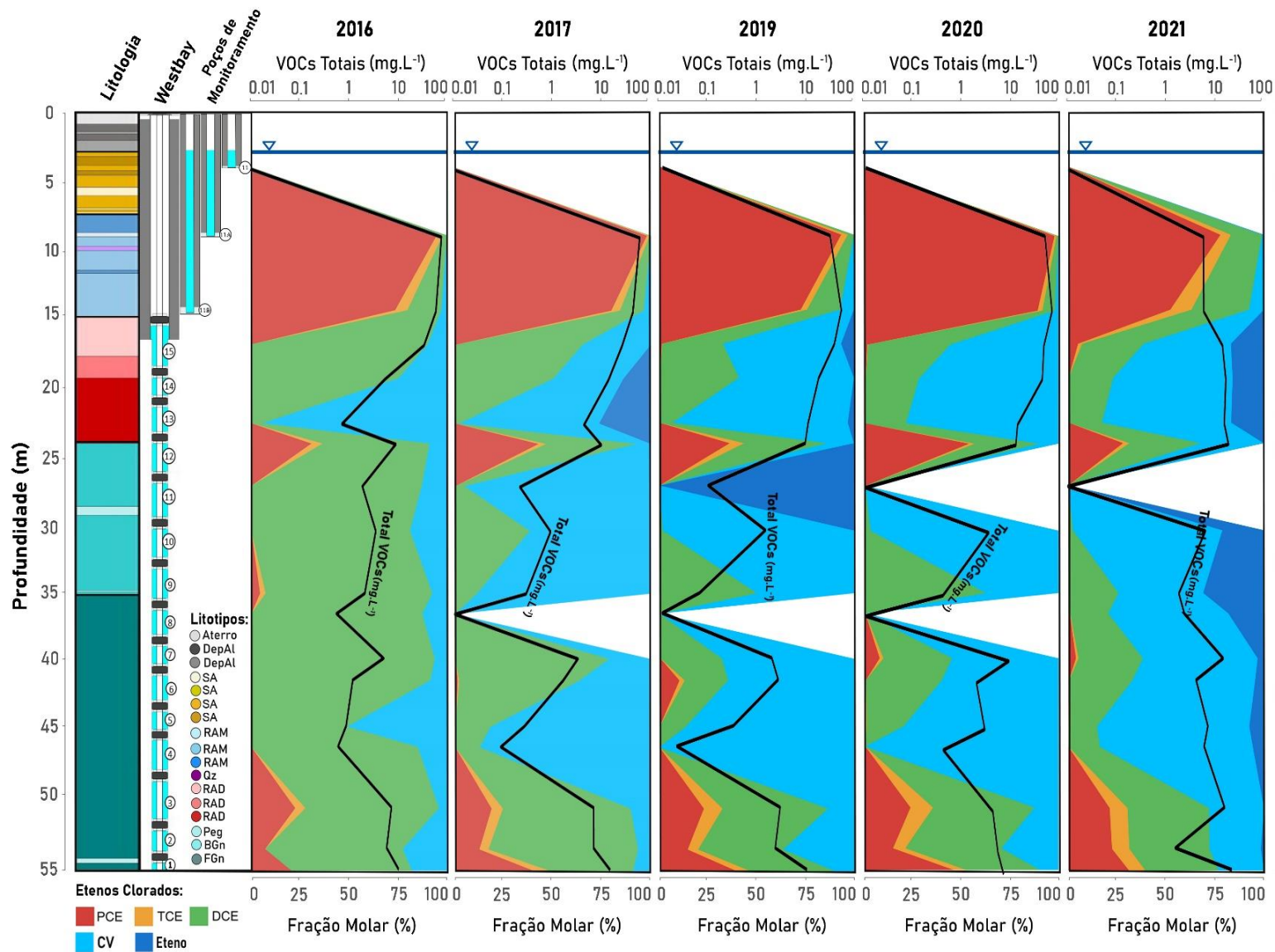


Figura 39 - Exibição e comparação entre os anos de 2016 e 2021 das frações molares e concentrações totais de VOCs (mg.L⁻¹) para os poços de monitoramento convencionais (PMs 11, 11A, e 11B) e sistema de monitoramento multinível *Westbay*.

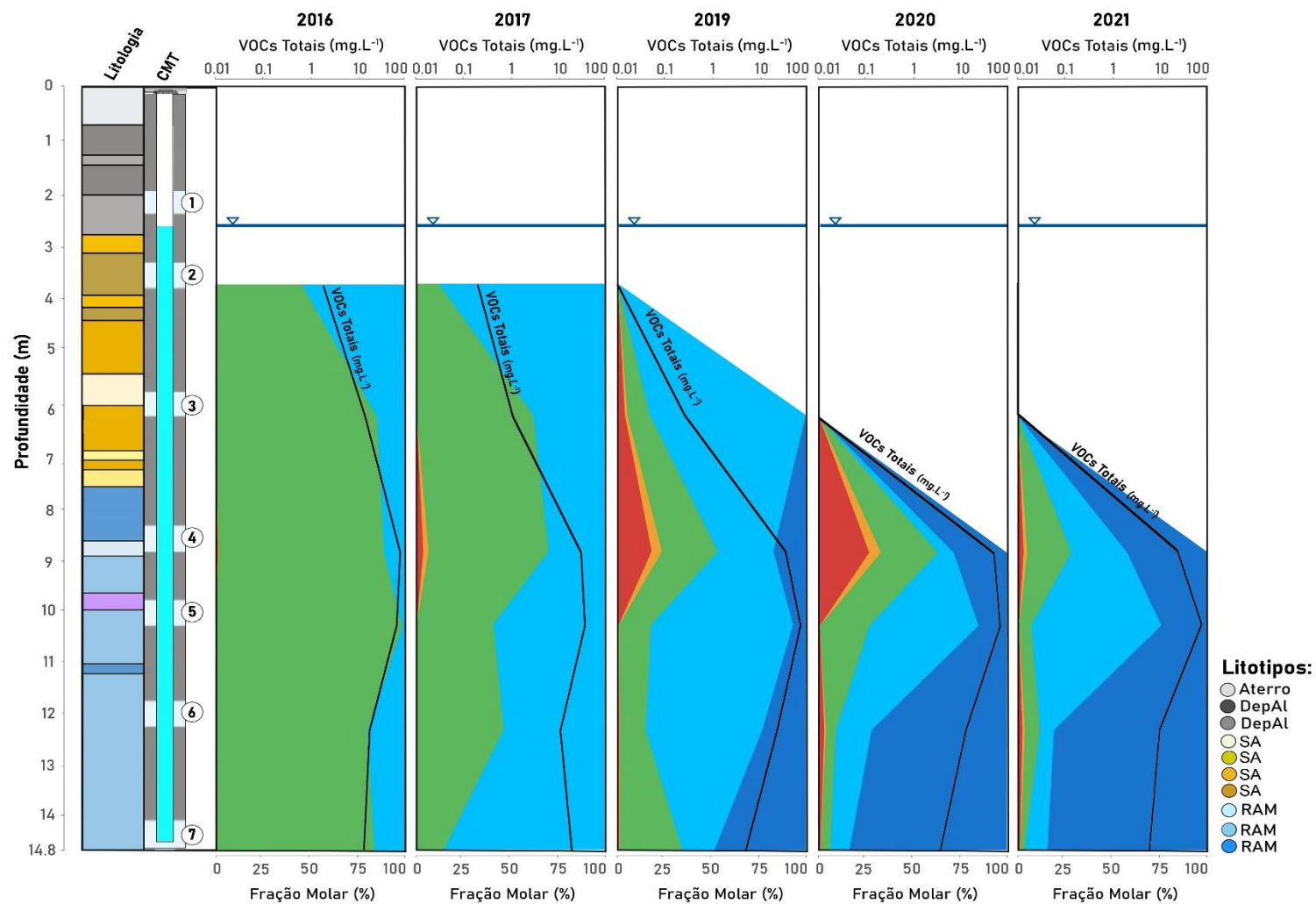


Figura 40 - Exibição e comparação entre os anos de 2016 e 2021 das frações molares e concentrações totais de VOCs (mg.L⁻¹) para os poços do sistema de monitoramento multinível CMT.

6.7.4 Distribuição vertical da matéria orgânica em águas subterrâneas

A redução dos etenoclorados usualmente depende de concentrações relevantes de doadores de elétrons em relação as concentrações de receptores de elétrons. Em ambientes naturais, a matéria orgânica normalmente exerce o papel de doador de elétrons, principalmente em reações biológicas. De modo a entender a sua distribuição ao longo do aquífero foram feitas análises de carbono orgânico total (TOC). As concentrações de carbono orgânico total ao longo dos poços convencionais e no sistema multinível *Westbay* são exibidas no perfil à esquerda da Figura 41, e os valores encontrados no poço CMT a direita. Em ambos os gráficos também foram calculadas razões entre a média das concentrações de TOC entre os anos de 2017 e 2020 e a média das concentrações de VOCs totais no mesmo período para cada profundidade. O objetivo foi entender os locais com concentrações de matéria orgânica mais adequadas para a degradação de etenoclorados.

As concentrações totais de TOC exibiram valores mais elevados no topo do aquífero, com uma tendência decrescente em direção a unidades mais profundas. Esse padrão era esperado uma vez que apenas as unidades superficiais possuem efetivamente matéria orgânica em suas unidades geológicas. No solo de alteração, as concentrações de TOC foram de 17,8 mg.L⁻¹. Na rocha alterada mole e dura, as concentrações de carbono orgânico total se mantiveram próximas de 5 mg.L⁻¹, com um decréscimo para aproximadamente 2 mg.L⁻¹ na rocha sã. Apesar das maiores concentrações de matéria orgânica estarem no topo do aquífero, não foram observadas condições favoráveis à atenuação dos compostos etenoclorados nessas profundidades. A razão entre as concentrações totais de TOC pelas concentrações totais de VOCs apresentou um padrão irregular ao longo do perfil aquífero. As maiores razões foram encontradas na base da rocha alterada dura (TOC / VOC = 0,9), no gnaisse bandado (TOC / VOC = 1,7 a 43) e no topo do gnaisse fino (TOC / VOC = 0,8 a 5,5). Aparentemente, esses locais são portadores de condições favoráveis à degradação dos contaminantes. No solo de alteração e na rocha alterada mole, as razões sempre ficaram próximas ou abaixo de 0,1.

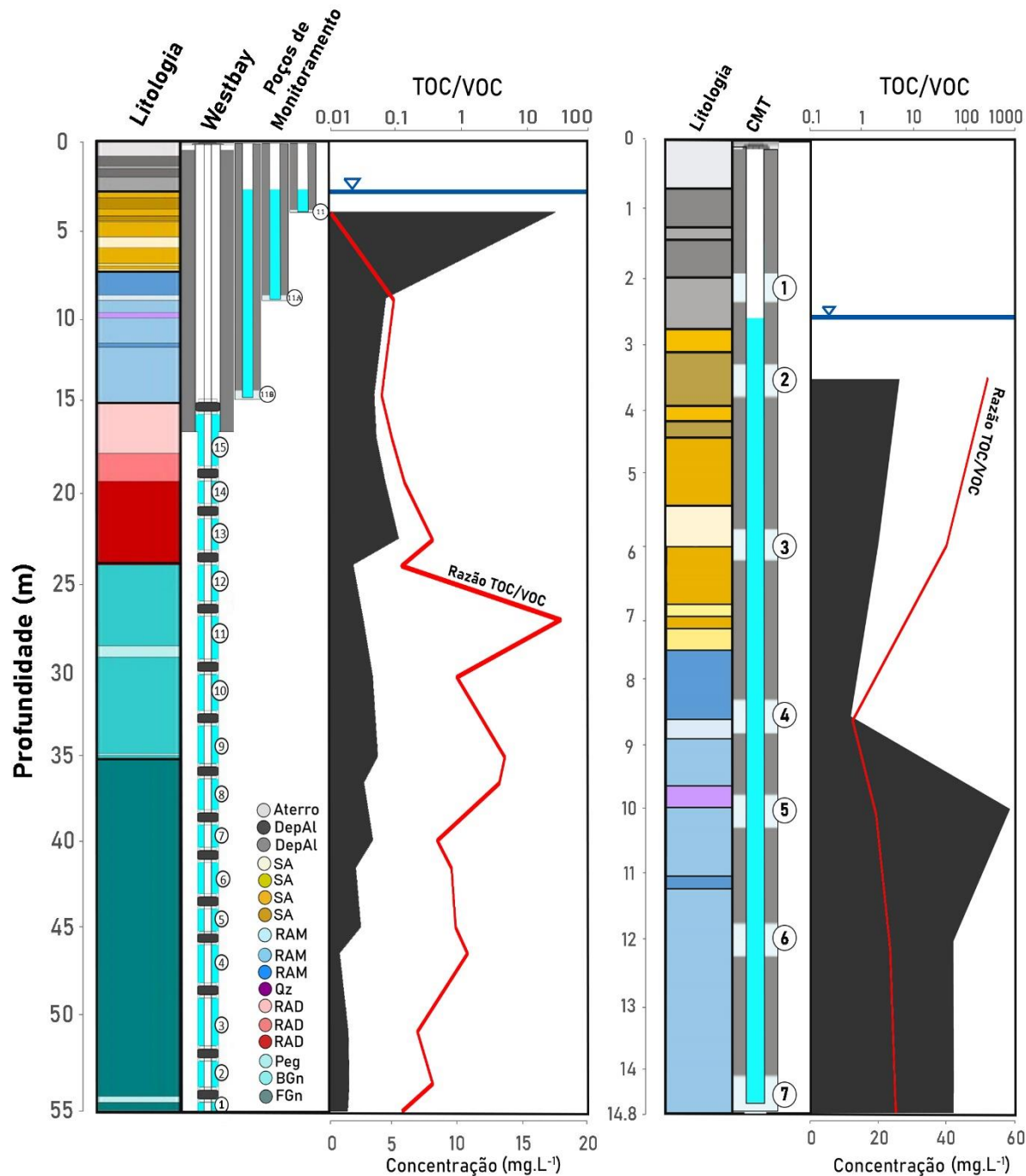


Figura 41 - Média das concentrações de carbono orgânico total (mg.L⁻¹) entre 2017 e 2020 (área acinzentada), e sua proporção em relação a média de VOCs Totais (mg.L⁻¹) no mesmo período (linha em vermelho). A esquerda, os resultados para os poços de monitoramento convencionais e o poço multinível *Westbay*; e a direita, para o poço multinível CMT. Os dados de TOC analisados em 2016 apresentaram valores não confiáveis, e foram desconsiderados para o cálculo das concentrações médias. Não foram coletadas amostras para a análise de TOC na campanha de 2021.

As concentrações de carbono orgânico total no poço multinível CMT foram consistentemente maiores do que nos poços convencionais (Figura 41). As concentrações de TOC na rocha alterada mole apresentaram valores de 4 a 8 vezes mais elevadas que as encontradas no poço PM-11A (8,8 metros de profundidade) e PM-11B (14,5 metros de profundidade). Ao mesmo tempo, concentrações de 30 a 60% superiores às obtidas nos poços convencionais (PM-11) foram verificadas no solo de alteração. Adicionalmente, os valores de TOC apresentaram valores entre 46 a 311 vezes os de VOCs totais no solo de alteração, e entre 0.6 e 5 vezes na rocha alterada mole. Vale ressaltar que, as maiores proporções foram obtidas nas portas onde ocorreram o desaparecimento dos contaminantes ao longo do tempo (CMT-02 e CMT-03), e as menores proporções na porta com as maiores concentrações de VOCs Totais e compostos pais (CMT-04 e CMT-05). Portanto, novamente, é possível constatar que em locais com uma proporção maior de matéria orgânica dissolvida no aquífero em relação a concentração total de VOCs tenderam a apresentar condições mais favoráveis a atenuação dos contaminantes, e a apresentarem um padrão degradacional mais agressivo em relação aos seus pares.

6.7.5 Mudanças históricas das condições redox do aquífero

Um resumo da variação dos valores de ORP e das concentrações dos parâmetros redox no sistema multinível *Westbay* e nos poços convencionais é apresentado na figura 40. Para facilitar a interpretação dos dados, as cinco unidades geológicas previamente classificadas por Pino et al. (2021) foram divididas em dois grandes grupos denominados como: zona redox superior e inferior.

A zona redox superior, relacionada a locais onde as concentrações de Fe^{2+} e Mg^{2+} dominam, inclui o solo de alteração, a rocha alterada mole, a rocha alterada dura, e o gnaiss bandado. Suas mais elevadas concentrações de ferro (II) e manganês (II) são características de no mínimo condições ferro-redutoras e, portanto, propícias à atenuação natural de etenoclorados pais. Os dados de ORP demonstraram que, na maioria dos casos, as águas subterrâneas estavam sob condições levemente redutoras ($-100 \text{ mV} < \text{ORP} > 0 \text{ mV}$). Entretanto, condições altamente redutoras foram constatadas entre 16,8 m e 22,6 m, coincidentemente nas mesmas profundidades onde foram

detectadas concentrações significativas de *Dehalococcoides sp* (Ferreira, 2018). A zona redox inferior está relacionada a locais onde o sulfato foi o íon redox predominante e incluiu apenas o gnaiss fino. Os dados de ORP mostraram que, na maioria dos casos, as águas subterrâneas estavam em condições levemente redutoras ($-90 \text{ mV} < \text{ORP} > 0 \text{ mV}$) a condições ligeiramente oxidantes ($0 \text{ mV} < \text{ORP} > 50 \text{ mV}$). Sob condições levemente oxidantes, as concentrações de sulfato foram maiores e a proporção molar de VOCs mais estável ao longo do tempo (Figura 42).

A avaliação histórica dos valores de ORP e concentrações de parâmetros redox entre 2016 e 2021 revelou três alterações principais nas condições redox das águas subterrâneas: (1) a diminuição progressiva dos valores de ORP na rocha alterada dura entre 2016 e 2021, alcançando -140 mV em 2020; (2) o surgimento e aumento acentuado da concentração de metano ao longo de todo o perfil do poço, principalmente acima de $35,1 \text{ m}$; e (3) a detecção de sulfeto em várias profundidades após 2019. Esses indicadores sugerem uma progressão geral do aquífero para condições mais redutoras ao longo do tempo. No entanto, a progressão para condições sulfato redutoras e/ou ambientes metanogênicos não ocorreram em todas as profundidades. Sulfeto só foi detectado em 2019 no gnaiss bandado, o que coincidiu com o desaparecimento do sulfato, possivelmente devido às condições ótimas para a redução biológica de sulfato naquelas áreas (apêndice B). Esse padrão não pôde ser observado em 2020 nas profundidades de $39,9$, $44,9$ e $46,4$ metros, onde também foram detectadas concentrações de sulfetos. Os resultados de 2020 indicaram uma concentração máxima de metano de $16,2 \text{ mg.L}^{-1}$ na RAD, $4,22 \text{ mg.L}^{-1}$ no SA + RAM, $5,64 \text{ mg.L}^{-1}$ no BGn e $2,50 \text{ mg.L}^{-1}$ no FGn (apêndice B). Apesar da alta concentração de metano em todas as unidades hidrogeológicas, apenas na rocha alterada dura foram observadas condições altamente redutoras ($\text{ORP} < -100 \text{ mV}$), tipicamente observadas em ambientes metanogênicos (Figura 42). Os dados de ORP não mostraram nenhuma mudança expressiva nas outras unidades ao longo do tempo, o que contradiz a hipótese de que o metano foi gerado nessas regiões. Essas condições sugerem que o metano pode ter sido potencialmente originado de fontes externas, o que é sustentado pela expressiva produção de metano esperada como consequência das atividades de biorremediação em curso nas áreas industriais 3 e 6 (Figura 35).

Uma análise das condições hidrogeoquímicas no poço CMT no sentido vertical revelaram condições redox bastante distintas das observadas nos poços convencionais, especialmente em 2016. Devido ao fluxo para as águas subterrâneas de matéria orgânica da bentonita sódica-sulfatada utilizada na construção do poço, uma concentração excessiva de sulfato foi detectada na água subterrânea do solo de alteração e da rocha alterada mole em 2016. Os dados históricos revelam uma queda expressiva na concentração de sulfato entre 2016 e 2017, e um aumento significativo de Fe (II) e Mn (II), especialmente entre 10,2 e 14,5 metros. As concentrações de sulfato variaram de 1,61 a 141,71 mg.L⁻¹ em 2016 a 0,1 a 5,67 mg.L⁻¹ em 2017. Enquanto o Fe (II) aumentou de três para mais de 30 vezes sua concentração durante o período. Sulfeto foi detectado em todas as profundidades em 2016 e em nenhuma delas em 2017 (Figura 43), indicando uma mudança nas condições redox no meio. O metano foi observado em todos os níveis a partir de 2017, aumentando as suas concentrações a partir de 2020. Assim como nos poços convencionais, os dados de ORP contradizem o aparecimento de metano em 2019, onde se registaram condições oxidantes. Entretanto, os resultados de ORP em 2020 e 2021 demonstram ser mais favoráveis a produção de metano em todas as profundidades.

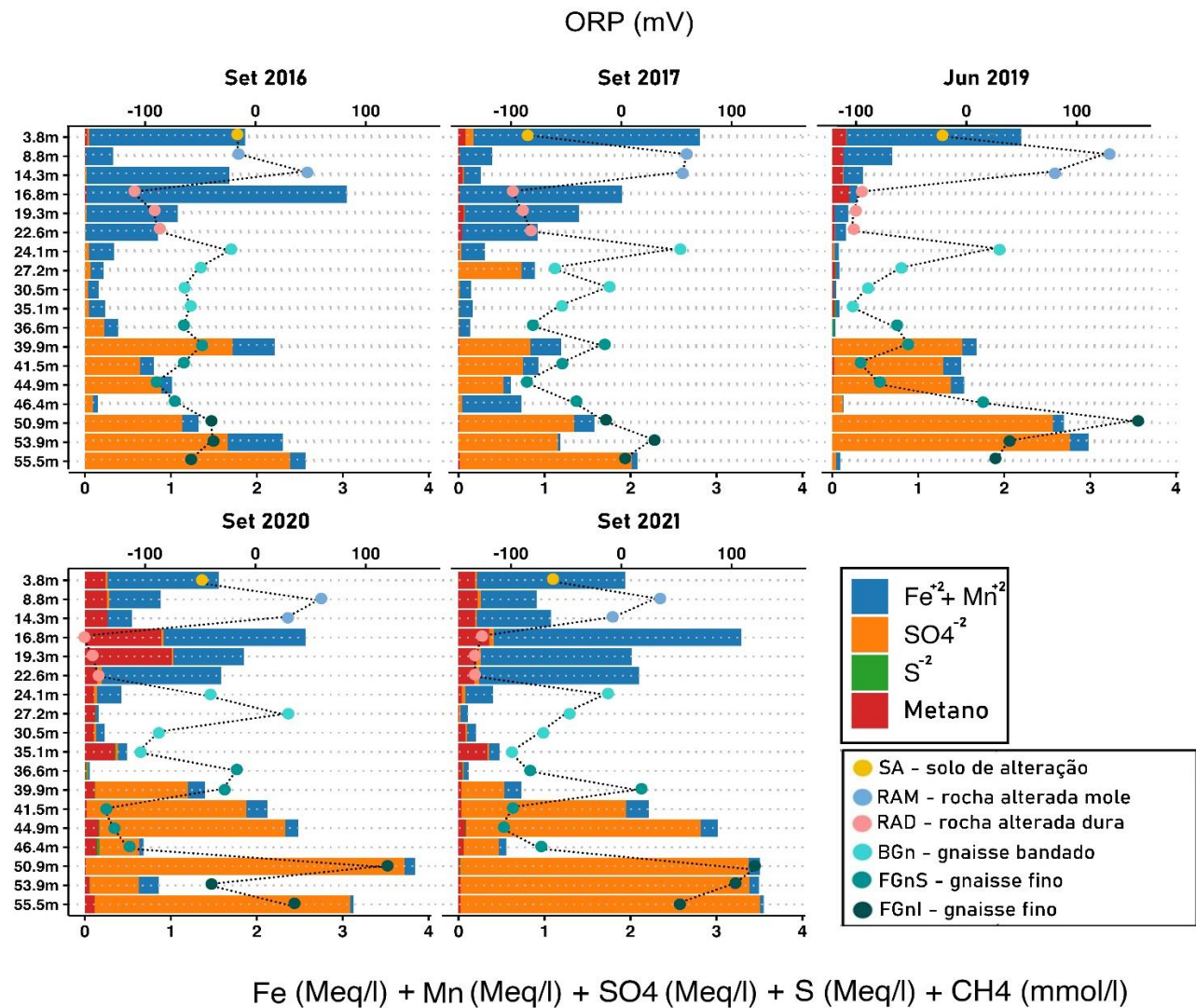


Figura 42 - Gráfico de barras da predominância absoluta e relativa dos parâmetros redox em águas subterrâneas sobreposto por gráficos de linhas dos potenciais de oxidação-redução do sistema multinível *Westbay* e de três poços convencionais (PM-11, PM-11A, PM-11B). Resultados de setembro de 2016 até setembro de 2021.

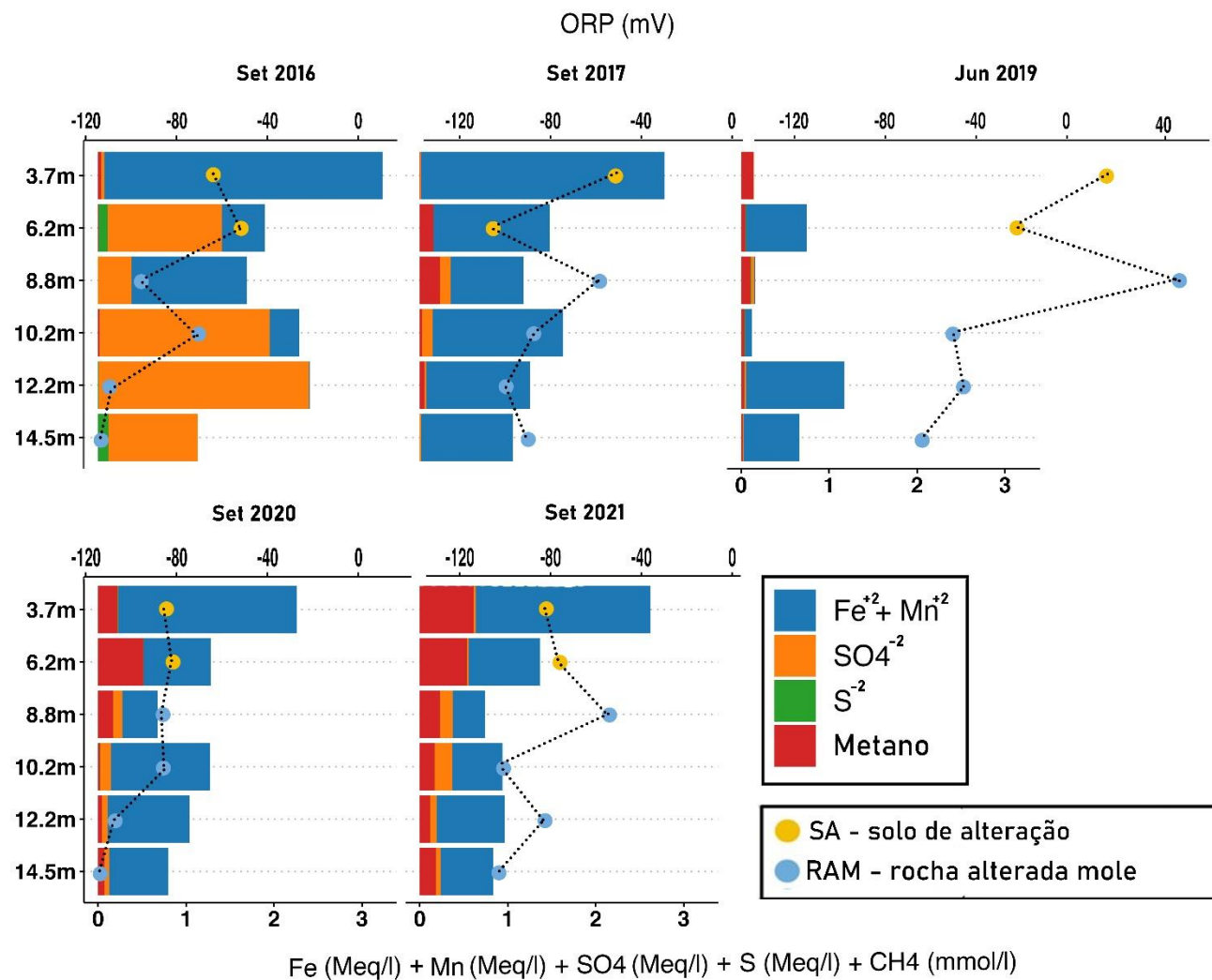


Figura 43 - Gráfico de barras da predominância absoluta e relativa dos parâmetros redox em águas subterrâneas sobreposto por gráficos de linhas dos potenciais de oxidação-redução do sistema multinível CMT. Resultados de setembro de 2016 até setembro de 2021.

6.7.6 Análises isotópicas

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato dissolvido podem fornecer informações sobre as fontes de sulfato e os processos que afetam a sua concentração em águas subterrâneas (Aravena e Mayer, 2010). Na presença de processos de sulfato redução, espera-se que os isótopos de enxofre e oxigênio no sulfato remanescentes nas águas subterrâneas sofram enriquecimento dos elementos mais pesados, simultaneamente à diminuição na concentrações de sulfato dissolvido na água subterrânea. A figura 44 apresenta um cenário contrário ao descrito por Aravena e Mayer (2010). Nota-se o empobrecimento de enxofre-34 nas águas subterrâneas ao longo do tempo em todas as profundidades. As variações nas concentrações de sulfato também não são consistentes com a premissa explicada acima, com um acréscimo entre os anos.

A maioria das reações de transformações do sulfato dissolvido produz pouco ou nenhum fracionamento entre o produto e reagente, com exceção da sulfato redução (Tuttle et al., 2009). Os resultados isotópicos e as concentrações de sulfato dissolvido históricos demonstraram comportamentos contrários à presença de reações de sulfato redução entre 39,9 e 55,5 metros de profundidades. Apesar disso, observam-se assinaturas isotópicas distintas entre as profundidades de 39,9 a 46,4 metros e abaixo de 50,9 metros em 2020 e 2021, com destaque para as assinaturas do $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 44). Esse comportamento fica mais claro nos resultados do ano de 2021, com assinaturas mais enriquecidas em $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas profundidades acima de 50,9 metros. Além disso, as concentrações de sulfato são consistentemente mais elevadas nas portas mais profundas variando entre 161 mg.L⁻¹ e 168 mg.L⁻¹.

A proporção do fracionamento isotópico do sulfato dissolvido por bactérias sulfato redutoras tendem a ser 4 vezes mais intensas para o enxofre-34 em relação ao oxigênio-18 (Krouse, 1987). Isso significa que os resultados isotópicos de amostras de mesma proveniência, quando alteradas por reações de sulfato redução, devem exibir um enriquecimento linear, e assim, apresentarem valores quatro vezes maiores de $\delta^{34}\text{S}$ relativamente aos de $\delta^{18}\text{O}$. A apuração dos resultados isotópicos das amostras coletadas no sistema multinível *Westbay* são apresentados no gráfico A da figura 45. Nota-se que, a diferença entre o padrão isotópico no sulfato encontrado entre as regiões não pode ser explicada pela ação da sulfato-redução. Mesma conclusão obtida pelos dados históricos.

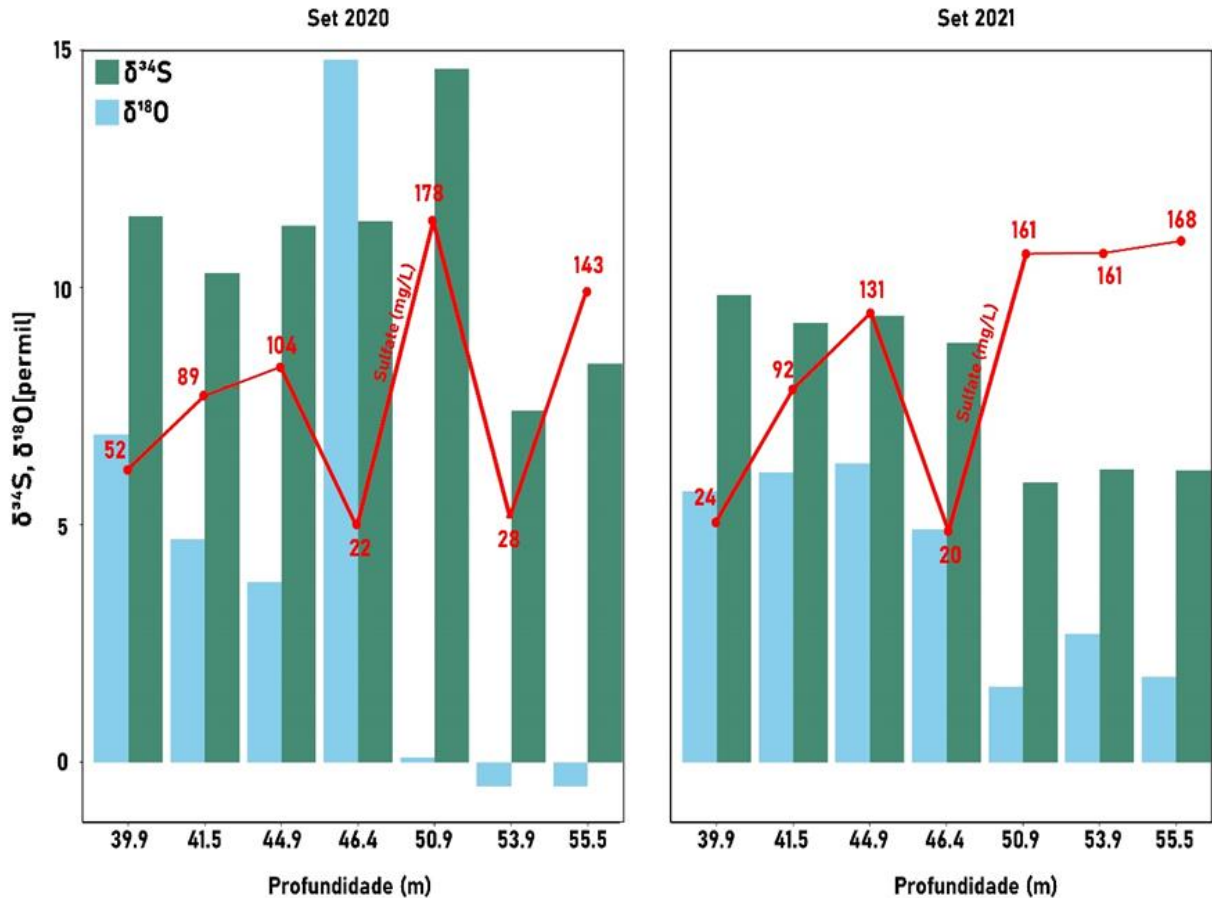


Figura 44 - Comparação entre as concentrações de sulfato (mg.L⁻¹), de δ¹⁸O-SO₄ e δ³⁴S-SO₄ em águas subterrâneas enriquecidas em sulfato dissolvido entre 2020 e 2021. Os dados foram coletados nas 7 portas mais profundas do sistema multinível *Westbay*.

Os processos de mistura de sulfato dissolvido foram avaliados com a utilização de biplots δ¹⁸O x δ³⁴S, assim como por diversos autores (Wang e Zhang, 2019; Nunes et al., 2021; Bertrand et al., 2016). As assinaturas isotópicas e concentrações de sulfato das amostras coletadas entre 39,9 e 46,4 metros revelaram valores intermediários quando comparados com as amostras mais profundas da rocha sã, as águas do abastecimento público, e do aquífero mais raso e, portanto, aparentam ser uma consequência da mistura entre elas, tendo em vista o fato de não haver evidências de redução de sulfato nessas profundidades. Esta hipótese também é sustentada pelo fluxo de água subterrânea predominantemente descendente presente na região. O gráfico B da figura 45 apresenta a área com todas as assinaturas possíveis (área em roxo) da mistura entre as amostras

mais profundas da rocha sã, as águas do abastecimento público, e do aquífero raso. Nota-se que todas as amostras entre 39,9 e 46,4 metros estão dentro da região.

A proveniência do sulfato dissolvido foi estimada com o uso de campos isotópicos como em diversos trabalhos anteriores (Wang e Zhang, 2019; Nunes et al., 2021). A discrepância nas assinaturas isotópicas encontradas para o sulfato dissolvido na rocha sã profunda e no aquífero raso indicam a possibilidade de ambos terem proveniências distintas. Os valores das assinaturas do sulfato dissolvido profundo foram muito empobrecidos e típicos de sulfatos produzidos pela oxidação de minerais sulfetados ($\delta^{18}\text{O}$ entre 7‰ e 19‰, e $\delta^{34}\text{S}$ entre -10‰ e 21‰), enquanto que os valores encontrados no aquífero raso foram mais enriquecidas e caíram dentro do campo de assinaturas típicas de precipitações atmosféricas ($\delta^{18}\text{O}$ entre 7‰ e 19‰, e $\delta^{34}\text{S}$ entre -12‰ e 2‰) (Aravena e Mayer, 2010). Entretanto, acredita-se que análises de sulfato em rochas profundas e em águas atmosféricas no local sejam necessárias para a confirmação das afirmações acima.

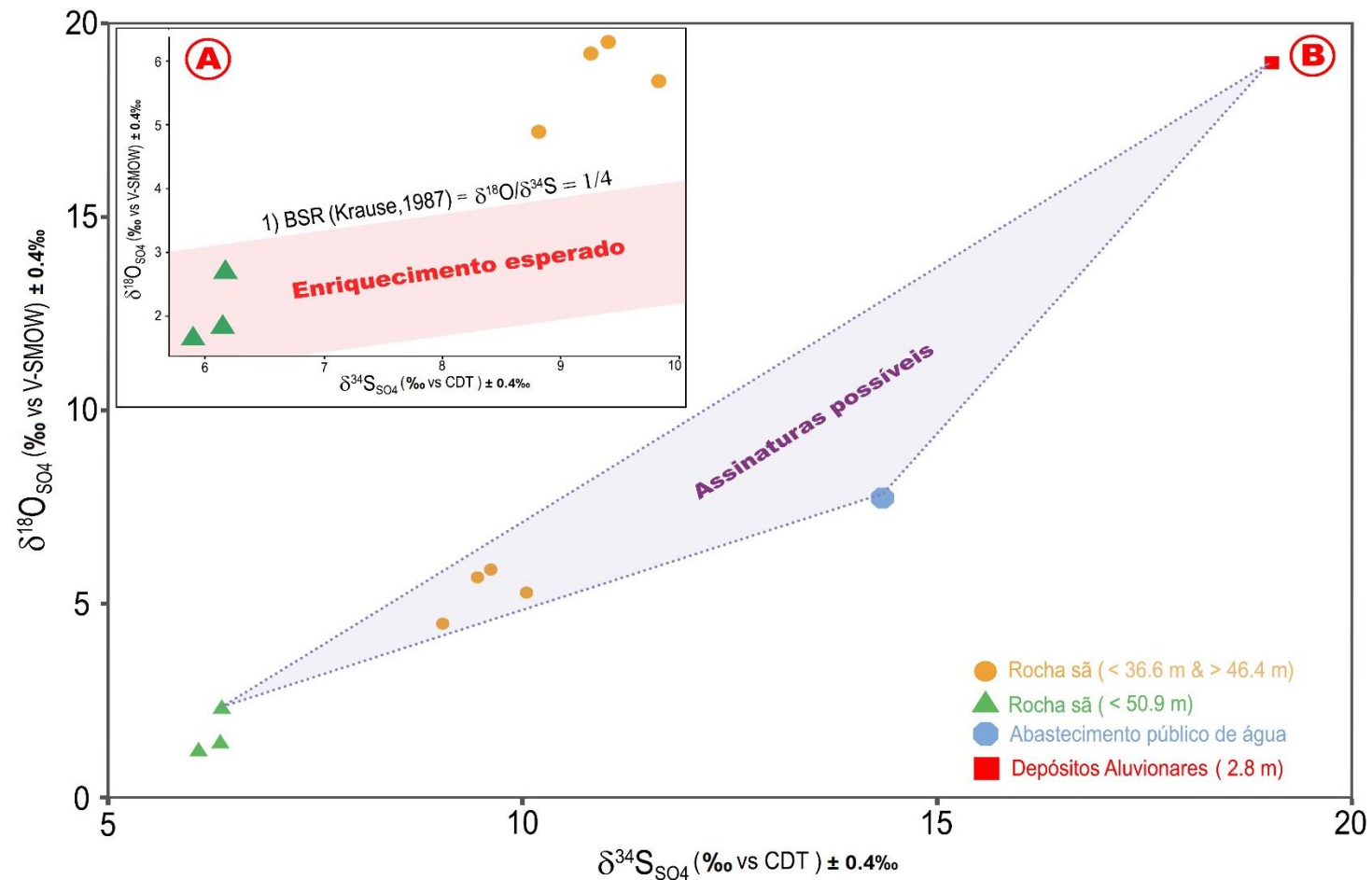


Figura 45 - Assinaturas isotópicas de oxigênio-18 e enxofre-34 em sulfato presente na água subterrânea das sete portas mais profundas do sistema multinível *Westbay*, na água do sistema de abastecimento público, e nas águas subterrâneas armazenadas em depósitos aluvionares. No gráfico A, a área sombreada em vermelho representa todas as possíveis assinaturas isotópicas resultantes do enriquecimento dos isótopos de sulfato na presença de reações de sulfato redução para as três portas mais profundas do *Westbay*. Na estimativa da região avermelhada, foi considerado um erro analítico de 0.4‰. No gráfico B, a área sombreada em roxo indica o campo de mistura em um cenário com três compostos.

6.8 Discussão

Um extenso estudo hidrogeoquímico e isotópico foi executado para avaliar os principais fatores que controlam a atenuação de compostos etenoclorados ao longo do tempo na área de estudo. Com base nos dados coletados e na contribuição de trabalhos anteriores no local (Pino et al., 2021; Pino et al., 2022; Lojkasek-Lima, 2018; Ferreira, 2018), acredita-se que a decloração redutiva parcial e completa estejam ocorrendo no local, com uma alta atividade em certas profundidades. Múltiplas evidências mostram condições propícias à degradação dos etenoclorados na rocha alterada dura (RAD) e no gnaisse bandado (BGn).

Na rocha alterada dura, um desenvolvimento gradual para condições ainda mais propícias à degradação dos etenoclorados foi observado entre 2016 até 2021, com uma diminuição perceptível nos valores de ORP entre 2016 e 2021 (Figura 42); e do aparecimento de eteno em 2021 (Figura 39). No gnaisse bandado, todos os indicadores apresentaram padrões favoráveis à atenuação dos contaminantes, exceto a 24,1 metros de profundidade. As concentrações relativas de matéria orgânica exibiram os maiores valores em relação às outras profundidades (Figura 41), os valores de ORP permaneceram negativos (Figura 42), as concentrações de Fe (II) foram significativas indicando condições mínimas ferro-redutoras entre 2016 e 2017 (Figura 42). Nessa zona, múltiplas detecções de sulfeto foram feitas em 2019 indicando condições sulfato-redutoras (Apêndice B). Adicionalmente, as frações molares de DCE e cloreto de vinila aumentaram, os VOCs totais diminuíram com o tempo, e foram detectadas concentrações expressivas de eteno em 2021 (Figura 39).

No entanto, pouco foi observado nos outros materiais geológicos, cujas condições redox e/ou as concentrações de matéria orgânica não apresentaram valores favoráveis à degradação dos contaminantes, indicado pela relativa estabilidade ao longo do tempo na proporção molar e nas concentrações totais de VOCs. No solo de alteração e na rocha alterada mole, por exemplo, apesar de apresentarem condições ferro-redutoras (Figura 42), os valores de ORP foram em maioria positivos e as proporções entre as concentrações de matéria orgânica total e de VOCs totais foram muito baixas (Figura 41), impossibilitando a degradação mais efetiva dos contaminantes. Em contrapartida, na base do gnaisse fino, apesar de possuírem uma relação mais favorável entre as

concentrações de TOC e VOCs totais (Figura 41), as condições redox do meio inibiram o processo degradacional (Figura 39). Entretanto, foram observadas ligeiras mudanças em 2021 no solo de alteração e na rocha alterada mole, com o aumento na fração molar de compostos filhos e diminuição nas concentrações totais de VOCs (Figura 39).

A produção de metano no solo de alteração (SA) e na rocha alterada mole (RAM), locais com valores de ORP predominantemente positivos e com uma relativa estabilidade ao longo do tempo na proporção molar e nas concentrações totais de VOCs (Figura 39), não é esperado (Christensen et al., 2000). Além disso, apesar da ocorrência de metano em todas as unidades hidrogeológicas, apenas na RAD foram observadas condições mais redutoras (ORP < - 100 mV), tipicamente observadas em ambientes metanogênicos. A observação de metano em ambientes ricos em sulfato dissolvido também não é comum (Figura 42), e contradiz a hipótese de que o metano foi gerado nas unidades mais profundas (Gnaiss fino - FGn). As conclusões acima sugerem, portanto que possivelmente existam contribuições de fontes externas de metano (Christensen et al., 2000), o que é sustentado pela produção expressiva de metano à montante como consequência das atividades de biorremediação em curso nas áreas industriais 3 e 6 (Figura 35). Entretanto, a quantidade anormal de metano observada na rocha alterada dura em 2020 (Figura 42), e a produção expressiva de eteno em diversas unidades em 2021 (Figura 39) revela também a possibilidade de processos metanogênicos em profundidades específicas no local. Adicionalmente, o aparecimento de metano nas duas unidades mais profundas em 2020 (Figura 42), que apresentam condições levemente redutoras, não é acidental. Coincide com uma queda maciça nas cargas hidráulicas entre 2019 e 2021 (Figura 37), especialmente na rocha sã, sugerindo uma intensificação do fluxo descendente das águas subterrâneas por atividades de bombeamento, possivelmente de poços profundos de abastecimento.

A heterogeneidade de condições hidrogeoquímicas descritas acima é justificada pela complexidade do fluxo de águas subterrâneas em ambientes com fluxo exclusivamente fissural (rocha alterada dura e rocha sã - gnaiss bandado e gnaiss fino). O fluxo predominantemente descendente no local até aproximadamente 40 metros, e as evidências da interconectividade das fraturas do aquífero cristalino nos arredores promovem, em certa maneira, a homogeneização vertical hidrogeoquímicas entre as

fraturas. A observação do metano em zonas aquíferas profundas levemente redutoras em 2020, as características hidroquímicas mistas entre das águas subterrâneas rasas e profundas em zonas aquíferas intermediárias, e a evidência de mistura entre o sulfato profundo e raso em zonas aquíferas cristalinas intermediárias, exemplificam essa afirmação. Entretanto, devido à forte anisotropia do meio, a proveniência lateral de águas subterrâneas e de contaminantes favorece a formação de inúmeros ambientes hidrogeoquímicos distintos. Apesar das características hidrogeoquímicas e os ambientes redox de unidades mais rasas (rocha alterada dura e do gnaiss bandado) serem mais similares entre si quando comparados com unidades abaixo de 40 metros (gnaiss fino), ainda assim são intrinsecamente diferentes. Mesmo em uma mesma unidade geológica, variações em pequena escala podem ser observadas. A base do gnaiss fino (entre 50,9 metros e 55,5 metros), por exemplo, apresenta condições redox desfavoráveis à atenuação dos contaminantes, e o incremento temporal de compostos pais dissolvidos na água subterrânea indicam a presença potencial de DNAPL residual nessas porções, ou um fluxo contínuo de contaminantes provenientes de outras fontes. Estas características não foram observadas no topo da unidade (39,9 metros à 46,4 metros). Apesar das condições ótimas para a atenuação natural na rocha alterada dura e no gnaiss bandado, foram observadas condições desfavoráveis à atenuação natural no limite entre os materiais geológicos, no topo do gnaiss bandado (24,1 metros). Aparições erráticas de compostos pais exclusivamente em determinadas profundidades ao longo do tempo (2016 – 35,1 metros; 2019 – 41,5 metros; 2020 – 39,9 metros) também mostram a importância da anisotropia do meio no aporte lateral de contaminantes e de componentes fundamentais para a atenuação natural de fontes externas ao *site* monitorado.

6.9 Conclusões

A presente pesquisa ilustra a complexidade de processos de atenuação de compostos etenoclorados em complexos cristalinos intemperizados em regiões tropicais, e demonstra como a obtenção de informações químicas e isotópicas em alta resolução é importante para a sua caracterização. A combinação do monitoramento das cargas hidráulicas com os resultados hidrogeoquímicos das águas subterrâneas foi efetiva e

fundamental para o entendimento da dinâmica da hidrogeoquímica local. O fluxo predominantemente descendente no local até aproximadamente 40 metros, as evidências da interconectividade das fraturas do aquífero cristalino nos arredores, e a existência de fluxos laterais no aquífero cristalino produziram alguns ambientes hidrogeoquímicos distintos. O padrão generalizado de fluxos descendentes também favoreceu o espalhamento dos contaminantes em todas as profundidades, além de permitir o transporte de matéria orgânica de níveis mais rasos até níveis mais profundos, possibilitando a atenuação dos compostos etenoclorados na maior parte do perfil aquífero estudado.

Apesar de ambas as atenuações parciais e completas de compostos etenoclorados parecem estar ocorrendo em todas as profundidades e em certos locais em altas intensidades, elas mostram certa inatividade em outros locais, exibindo, portanto, um padrão bastante heterogêneo em profundidade. Os efeitos do intemperismo e o desenvolvimento de diferentes padrões de fluxo e armazenamento no manto de intemperismo produziram diferentes ambientes hidrogeoquímicos, e conseqüentemente, padrões distintos de atenuação. O mesmo ocorreu, porém em maior intensidade na rocha sã, por conta da anisotropia do meio.

Dados derivados de análises químicas dos principais produtos de reações redox foram necessários para revelar as limitações e as extensões máximas da degradação biológica dos contaminantes. Nas unidades mais rasas e mais profundas, reações ferro redutoras dominaram indicando uma limitação para a completa degradação dos contaminantes. Evidências isotópicas em sulfato dissolvido atestam a ausência de reações sulfato-redutoras em zonas mais profundas. Apesar do metano estar presente em todo o perfil aquífero a partir de 2020, não foi possível correlacionar a sua presença com ambientes metanogênicos no local. Acredita-se que reações metanogênicas estão presentes apenas em locais onde foi possível observar potenciais de óxido-redução muito negativos, principalmente em profundidades intermediárias (16,8 a 22,6 metros). Ademais, entende-se que exista uma grande influência externa na hidrogeoquímica local, e que possivelmente seja a responsável pelo excesso de metano e pelas aparições intermitentes de compostos pais em determinadas profundidades.

Os resultados desse estudo devem auxiliar futuras estratégias de remediação no aquífero fraturado do Canal do Jurubatuba, e acelerar o processo de restauração das condições de uso das águas subterrâneas para as comunidades ao seu redor, além de servir como um excelente exemplo para outros estudos em áreas geologicamente semelhantes à estudada ao redor do mundo.

7 CONCLUSÕES

A avaliação conjunta de informações químicas e isotópicas em alta resolução tanto do manto de intemperismo quanto do aquífero fraturado permitiu a caracterização do perfil de contaminação da área, e do potencial de remoção por atenuação natural dos compostos etenos clorados. Os dados indicaram que possivelmente exista a interconexão entre os aquíferos intergranular e fraturado, assim como entre as fraturas, o que contribuiu para o espalhamento das contaminações e das características hidroquímicas rasas até níveis aquíferos profundos. Adicionalmente, os mesmo resultados também indicaram que as características hidrogeoquímicas locais e o potencial de degradação dos contaminantes também tiveram uma grande influência possivelmente de contribuições laterais de contaminantes e de águas subterrâneas de diferentes proveniências.

A análise dos resultados analíticos e isotópicos demonstraram que o aquífero fraturado é heterogêneo hidroquimicamente em profundidade, e que suas características hidroquímicas são dinâmicas ao longo do tempo. A utilização de mecanismos em alta resolução permitiu a discretização em detalhe de ambientes hidrogeoquímicos distintos em profundidade, os quais apresentaram comportamentos únicos frente a atenuação natural dos etenoclorados. Na rocha alterada mole (RAM) e na base do gnaiss fino (FGn), reações ferro redutoras dominaram e as frações molares de VOCs permaneceram constantes ao longo do tempo indicando uma limitação para a completa degradação dos contaminantes. Na rocha alterada dura (RAD), e no gnaiss bandado (BGn), a presença de reações sulfato-redutoras, e/ou concentrações expressivas de metano e/ou a produção de eteno atestam condições ótimas para a atenuação natural nos locais. No topo do gnaiss fino (FGn), a presença de eteno e a ausência de condições sulfato-redutoras (evidências isotópicas) ou metanogênicas se contradizem e demandam novas

investigações para o completo entendimento do local. Adicionalmente, a avaliação dos mesmos dados também permitiu identificar que o mecanismo de degradação existente no local é em sua maioria mediado por microrganismos. Deste modo, acredita-se que existam boas perspectivas para o uso de estratégias de remediação baseadas na utilização de microrganismos para a degradação dos contaminantes. Entretanto, a heterogeneidade de condições hidrogeoquímicas e as características intrínsecas do meio fraturado podem ser obstáculos para a sua implementação.

8 REFERÊNCIAS

- Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Christensen, T.H., 1995, Limiting factors for microbial Fe III - reduction in a landfill leachate polluted aquifer (Vejen, Denmark): *FEMS Microbiology Ecology*, v. 16, p. 233–248, doi: 10.1111/j.1574-6941.1995.tb00287.x.
- Amec – Environmental & Infrastructure , Inc., 2012, Modelo Conceitual Hidrogeológico – Antigo Galpão da Duracell, São Paulo, SP, Brasil.
- Aravena, R., Mayer, B., 2010, Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles: *Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation*, p. 203–246, doi: 10.1201/9781420012613.ch7.
- Barbosa, M.B, 2015, Sistema de Informações Geográficas Aplicado ao Gerenciamento da Contaminação da Antiga ZUPI 131, Jurubatuba, São Paulo [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/D.44.2015.tde-27082015-093148.
- Barbosa, M.; Bertolo, R. A.; Hirata, R., 2017, A method for environmental data management applied to megasites in the state of Sao Paulo, Brazil: *Journal of Water Resource and Protection*, v. 9, p.322-338, doi: 10.4236/jwarp.2017.93021.
- Bertolo, R.A., 2017, Bases Técnicas para a Gestão de áreas contaminadas por solventes organoclorados em Aquíferos Fraturados [Tese de Livre Docência]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/T.44.2018.tde-16032018-095039.
- Bertrand, G.; Hirata, R.; Pauwels, H.; Cary, L.; Petelet-Giraud, E.; Chatton, E.; Aquilina, L.; Labasque, T.; Martins, V.; Montenegro, S.; Batista, J.; Aurouet, A.; Santos, J.;

- Bertolo, R.; Picot, G.; Franzen, M.; Hochreutener, R.; Braibant, G., 2016, Groundwater contamination in coastal urban areas: Anthropogenic pressure and natural attenuation processes. Example of Recife (PE State, NE Brazil): *Journal of Contaminant Hydrology*, v.192, p. 165-180, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.07.008>.
- Bradley, P.M., 2000, Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems: *Hydrogeology Journal*, v. 8, p. 104–111, doi: 10.1007/s100400050011.
- Brunner, B., Bernasconi, S.M., 2005, A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 4759-477, doi: 10.1016/j.gca.2005.04.015.
- Butler, E. C., Hayes, K. F., 1999, Kinetics of the Transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by Iron Sulfite: *Environmental Science Technology*, v. 33, n. 12, p. 2021-2027.
- Butler, E. C., Hayes, K. F., 2001, Factors Influencing Rates and Products in the Transformation of Trichloroethylene by Iron Sulfite and Iron Metal: *Environmental Science Technology*, v. 35, n. 19, p. 3884-3891.
- CBH-AT – Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, 2011, Áreas de restrição e controle para a captação e uso das águas subterrâneas no município de São Paulo, na região de Jurubatuba. São Paulo.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2014, Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, Fonte: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas>.
- Clark, I., Fritz, P., 1997, *Environmental isotopes in hydrogeology*: Boca Raton, Lewis Publishers, 328 p.
- Clark, I., 2015, *Groundwater Geochemistry and Isotopes*: Boca Raton, CRC Press, 442 p.
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.J., 2000, Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes: *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 45, n. 3, p. 165-241.
- Curzio, D. D., Rusi, S., Signanini, P., 2019, Advanced redox zonation of the San Pedro Sula aluvial aquifer (Honduras) using data fusion and multivariate geostatistics:

- Science of the Total Environment, v. 695, p. 1-14, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133796.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica, IG – Instituto Geológico, 2009, Projeto Jurubatuba: restrição e controle do uso de água subterrânea. Secretaria de Estado do Meio Ambiente; Secretaria de Estado de Saneamento e Energia, São Paulo, 109 p.
- ERM, H&A - Haley and Aldrich, 2014a, Fontes Conhecidas e Potenciais de Contaminação por VOCs no Bairro do Jurubatuba - Antigo Galpão da Duracell, São Paulo, Brasil.
- ERM, H&A - Haley and Aldrich, 2014b, Atualização do Modelo Conceitual do Site – Antigo Galpão da Duracell, São Paulo, Brasil.
- ERM, H&A - Haley and Aldrich, 2016, Atualização do relatório “Fontes Conhecidas e Potenciais de Contaminação por VOCs no Bairro do Jurubatuba - Antigo Galpão da Duracell, São Paulo, Brasil”.
- Farquhar, J., Canfield, D.E., Masterson, A., Bao, H., Johnston, D., 2007, Sulfur and oxygen isotope study of sulfate reduction in experiments with natural populations from Faellestrand, Denmark: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 2805-2821, doi: 10.1016/j.gca.2008.03.013.
- Fernandes, A.J, 1991, O Complexo Embu no leste do estado de São Paulo: contribuição ao conhecimento da litoestratigrafia e da evolução estrutural e metamórfica [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/D.44.1991.tde-29082013-160727.
- Fernandes, A.J., Fiume, B., Bertolo, R., Hirata, R.C.A., 2016, Modelo geométrico de fraturas e análise da tectônica rúptil aplicados ao estudo do fluxo aquático cristalino, São Paulo (SP): *Revista do Instituto de Geociências*, v. 16, n. 3, p. 71-88, doi: 10.11606/issn.2316-9095.v16i3p71-88.
- Ferreira, S.A.M., 2018, Processos Microbiológicos Associados a Degradação de Solventes Organoclorados na Água Subterrânea – Jurubatuba – São Paulo – SP [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: <https://doi.org/10.11606/D.44.2018.tde-01032021-102757>.
- Fisher, J. C., Twining, B. V., 2011, Multilevel groundwater monitoring of hydraulic head and temperature in the eastern Snake River Plain aquifer, Idaho National

Laboratory, Idaho, 2007-08: U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5253: 62p.

- Fiume, B., 2013, Geologia Estrutural de Detalhe para Elaboração de Modelo Conceitual de Circulação de Água Subterrânea: Estudo de Caso em Jurubatuba, SP [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/D.44.2014.tde-25092014-150022.
- Fritz, P., Basharmal, G.M., Drimmie, R.J., Ibsen, J., Qureshi, R.M., 1989, Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate: *Chemical Geology*, v. 79, p. 99–105, doi: 10.1016/0168-9622(89)90012-2.
- Gurgueira, M.D., 2013, Correlação de Dados Geológicos e Geotécnicos na Bacia de São Paulo [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/D.44.2013.tde-14112013-104040.
- Hansel, C. M., Lentini, C. J., Tang, Y., Johnston, D. T., Wankel, S. D., Jardine, P. M., 2015, Dominance of sulfur-fueled iron oxide reduction in low-sulfate freshwater sediments: *The ISME Journal*, p. 1-13.
- Hansen, B.H.; Nedergaard, L.W.; Ottosen, L.M.; Riis, C.; Broholm, M.M., 2015, Experimental design for assessment of electrokinetically enhanced delivery of lactate and bacteria in 1,2-cis-dichloroethylene contaminated limestone: *Environment Technology Innovation*, v. 4, p. 73–81, doi:10.1016/j.eti.2015.04.006.
- Hara J., Ito H., Suto K., Inoue C., Chida T., 2005. Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. *Water Research* 39: 1165-1173.
- Hasui, Y., Sadowski, G.R., 1976, Evolução geológica do pré-cambriano na região sudeste do Estado de São Paulo: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 6, p. 182-200, doi: 10.25249/0375-7536.1976182200.
- Hirata, R., Ferrari, L.M.R., 2001, Os aquíferos da Bacia Hidrográfica do Alto Tiête: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade a poluição: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 31, p. 43-50.
- Hoefs, J., 2009, *Stable Isotope Geochemistry*: Berlin, Springer, 6th edition, 285 p.
- Hosono, T., Nakano, T., Igeta, A., Tayasu, I., Tanaka, T., Yachi, S., 2007, Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: Use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis: *Scientific Total Environment*, v. 384, p. 342–354.

- Kennedy, L. G., Everett, J. W., 2001, Microbial degradation of simulated landfill leachate: solid iron / sulfur interactions: *Advances in Environmental Research*, v. 5, p. 103-116.
- Kennedy, L. G., Everett, J. W., Gonzales, J., 2006, Assessment of biochemical natural attenuation and treatment of chlorinated solvents, Altus Air Force Base, Altus, Oklahoma: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 83, p. 221-236, doi: 10.1016/j.jconhyd.2005.11.006.
- Krouse, H.R., 1987, Relationship between the sulphur and oxygen isotope composition of dissolved sulphate. *Studies on sulphur isotope variations in nature: Proceedings of an Advisory Group Meeting on the Hydrology and Geochemistry of Sulphur Isotope*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, pp. 19–29.
- Lindberg, R.D., Runnells, D.D., 1984, Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modelling: *Science* v. 225, p. 925–927.
- Lojkasek-Lima, P., 2018, Caracterização de Detalhe do Perfil Vertical de Contaminação em um Aquífero Cristalino Fraturado e Intemperizado Jurubatuba–São Paulo–SP [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociência, doi: <https://doi.org/10.11606/T.44.2018.tde-03082020-112622>.
- Lovley, D.R., Chapelle, F.H., 1995, Deep subsurface microbial processes: *Reviews of Geophysics*, v. 33, p. 365–381, doi: 10.1029/95RG01305.
- McMahon, P. B., Chapelle, F. H., 1991, Microbial Production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry: *Nature*, v. 349, p. 233-235.
- McMahon, P. B., Chapelle, F. H., 2008, Redox Processes and Water Quality of Selected Principal Aquifer Systems: *Groundwater*, v. 46, n. 2, p. 259-271, doi: 10.1111/j.1745-6584.2007.00385.x.
- Madigan, M.T., Martinko J.M, Bender K.S., Buckley, D.H., Stahl, D.A, 2016, *Microbiologia de Brock*: Porto Alegre, Grupo A, 14ª edição, 1032 p.
- Marozava. S., Roling, W. F. M., Seifert, J., Kuffner, R., Bergen, M. V., Merckenstock, R. U., 2014, Physiology of *Geobacter metallireducens* under excess and limitation of electron donors. Part II. Mimicking environmental conditions during cultivation retentostats: *Systematics and Applied Microbiology*, v. 37, p. 287-295, doi: doi.org/10.1016/j.syapm.2014.02.005.

- Meckenstock, R. U., Elsner, M., Griebler, C., Lueders, T., Stumpp, C., Dejonghe, W., Bastiaens, L. L., Springael, D., Smolders, E., Boon, N., Agathos, S. N., Sorensen, S. R., Aamand, J., Albrechtsen, H. J., Bjerg, P. L., Schmidt, S., Huang, W. E., Breukelen, B. M. V., 2015, Biodegradation: Updating the concepts of control for microbial clean-up in contaminated aquifers: *Environmental Science & Technology*, p. 1-23, doi: 10.1021/acs.est.5b00715.
- National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine (NASEM), 2015, *Characterization, Modeling, Monitoring, and Remediation of Fractured Rock: The National Academies Press*, <https://doi.org/10.17226/21742>.
- Nunes, M.A.; Aravena, R.; Parker, B.L, 2021, Geochemical and isotopic evidence for pumping-induced impacts to bedrock groundwater quality in the City of Guelph, Canada: *Science of Total Environment*, v. 800, p. 149-359, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149359>.
- Otero, N., Canals, A., Soler A., 2007, Using dual-isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate: A case study in Calders stream (Llobregat basin, Spain): *Aquatic Geochemistry*, v. 13, p. 109-126, doi: 10.1007/s10498-007-9010-3.
- Pankow, J.F., Cherry, J.A., 1996, *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater*: Portland, Waterloo Press, 522 p.
- Philip, R.P., 2007, The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review: *Environmental Chemistry Letters*, v. 5, p. 57-66, doi: 10.1007/s10311-006-0081-y.
- Parker, B.L., Cherry, J.A., Chapman, S.W., 2004, Field study of TCE diffusion profiles below DNAPL to assess aquitard integrity: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 74, p. 197–230.
- Pereira, E.V., Sartini, R.P., 2007, *Gerenciamento de Áreas Contaminadas na Região de Jurubatuba, São Paulo, Brasil*.
- Pino, D.S., Bertolo, R., Lima, P.L., Fernandes, A.J., Parker, B., Hirata, R., 2021, Discrete fracture network characterization using multiple, high-resolution borehole methods in crystalline rock aquifer in tropical Sao Paulo city, Sao Paulo: *Journal of South American Earth Sciences*, v.105, doi: 10.1016/j.jsames.2020.102911 (in press).

- Pino, D. S.; Bertolo, R.; Lojkasek-Lima, P.; Barbosa, M. B.; Parker, B. L.; Hirata, R., 2022. Multi-tool, high resolution approach for assessing 1-D hydraulics of a contaminated crystalline fractured bedrock aquifer in Sao Paulo, Brazil: *Journal of Hydrology*, v.615, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128675>.
- Puigserver, D., Cortés, A., Viladevall, M., Nogueras, X., Parker, B. L., Carmona J. M., 2014, Processes controlling effects of chloroethenes emanating from DNAPL aged sources in river-aquifer contexts: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 168, p. 25-40, doi: [10.1016/j.jconhyd.2014.09.005](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.09.005).
- Puigserver, D.; Herrero, J.; Parker, B. L.; Carmona J. M, 2019, Natural attenuation of pools and plumes of carbon tetrachloride and chloroform in the transition zone to bottom aquitards and the microorganisms involved in their degradation: *Science of the Total Environment*, v. 712, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135679>.
- Ricomini, C, 1989, O Rift Continental do Sudeste do Brasil [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: [10.11606/T.44.1990.tde-18032013-105507](https://doi.org/10.11606/T.44.1990.tde-18032013-105507)
- Rocha, G.A., Gonçalves, V.G., Rebouças, A., Barreto, L.M.B., 1989, Hidrogeologia da Bacia de São Paulo. In: IGc/USP e SBG/SP. Workshop Geologia da Bacia na Região Metropolitana de São Paulo. Atas. p.21-45.
- Rodriguez, S.K., 1998, Geologia urbana da Região Metropolitana de São Paulo [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: [10.11606/T.44.1998.tde-19112015-093141](https://doi.org/10.11606/T.44.1998.tde-19112015-093141).
- Schmidt, K. R., Tiehm, A., 2008, Natural Attenuation of Chloroethenes: identification of sequential reductive/oxidative biodegradation by microcosm studies: *Water Science & Technology – WST*, v. 58.5, p. 1137-1145, doi: [10.2166/wst.2008.729](https://doi.org/10.2166/wst.2008.729).
- Schiefler, A. A., Tobler, D. J., Overheu, N. D., Tuxen, N., 2018, Extent of natural attenuation of chlorinated ethenes at contaminated site in Denmark: *Energy Procedia*, v.146, p.188-193, doi: [10.1016/j.egypro.2018.07.024](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.024).
- Shayan, M., Thomson, N.R., Aravena, R., Barker, J.F., Madsen, E.L., Marchesi, M., DeRito, C. M., Bouchard, D., Buscheck, T., Kolhatkar, R., Daniels, E.J, 2017, Integrated Plume Treatment Using Persulfate Coupled with Microbial Sulfate Reduction: *Groundwater Monitoring & Remediation*, v. 38, p. 45-61, doi: [38. 10.1111/gwmr.12227](https://doi.org/10.1111/gwmr.12227).

- Servmar Ambiental & Engenharia, 2013, Relatório de Investigação Detalhada Complementar – Ergomat Indústria e Comércio Ltda. MA/12517/13/DSP. São Paulo.
- Silva, J.A.F, 2018, Estimativa de Recarga e Caracterização Hidroquímica e Isotópica das Águas Subterrâneas dos Aquíferos da Região do Canal do Jurubatuba [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/T.44.2018.tde-10092018-140016.
- Skuce, M., Longstaffe, F., Carter, T.R., Potter, J., 2015, Isotopic Fingerprinting of Groundwaters in Southwestern Ontario: Applications to Abandoned Well Remediation: Applied Geochemistry, v. 58, p.1-13, doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.016.
- Strauch, G., Möder, M., Wennrich, R., Osenbrück, K., Gläser, H.-R., Schladitz, T., Müller, C., Schirmer, K., Reinstorf, F., Schirmer, M., 2007, Indicators for assessing anthropogenic impact on urban surface and groundwater: Journal of Soils and Sediments, v. 8, p. 23–33, doi: 10.1065/jss2007.06.234.
- Stroo HF, Major DW, Steffan RJ, Koenigsberg SS, Ward CH, 2013, Bioaugmentation with Dehalococcoides: A Decision Guide. In Stroo HF, Leeson A, Ward CH, eds, Bioaugmentation for Groundwater Remediation, Springer: New York, p. 117–140.
- Takeo, N., 2005, Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology - Research Center for Deep Geological Environments Open-File Report Nº 419, 285 p.
- Tostevin, R., Craw, D., Hale, R., Vaughan, M., 2016, Sources of environmental sulfur in the groundwater system, southern New Zealand: Applied Geochemistry, v. 70, p. 1-16, doi: 10.1016/j.apgeochem.2016.05.005.
- Tuttle, M.L.W., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., 2009, Processes affecting $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA: Chemical Geology, v. 265, p. 455-467, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.05.009.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1998). Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. EPA/600/R-98/128.
- Vieira, S.R.S.S., 1996, Estudo de Processos Metamórfico-Metassomáticos nos Complexos Embu e Pilar no Bloco Juquitiba, SP [Tese de Doutorado]: São Paulo,

- Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/T.44.1996.tde-28092015-110312.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S., McCarty, P.L., 1987, Transformations of halogenated aliphatic compounds: *Environmental Science & Technology*, v. 21, p. 722-736, doi: 10.1021/es00162a 001.
- Zhang, M., Guo, C., Shi, C., Ning, Z., Chen, Z., 2021, A quantitative redox zonation model for developing natural-based remediation strategy in hydrocarbon-contaminated aquifers: *Journal of Cleaner Production*, v. 290, p. 1-8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125743>.
- Zhu, G., Guo, Q., Chen, T., Lang, Y., Peters, M., Tian, L., Zhang, H., Wang, C., 2016, Chemical and sulfur isotopic composition of precipitation in Beijing: *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 5507-5515, doi: 10.1007/s11356-015-5746-2.
- Wang, H., Zhang, Q., 2019, Research Advances in Identifying Sulfate Contamination Sources of Water Environment by Using Stable Isotopes: *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, p. 1914, doi: 10.3390/ijerph16111914.
- WHO, 2011. Guidelines for drinking-water quality: WHO Library Cataloguing in Publication Data.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Wilson, J.T., Newell, C., 1999, Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface: Wiley, 632 p, doi: 10.1002/9780470172964
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C, 2014, Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, *in* Wypych, G., *Handbook of Solvents*, 2nd Edition, p. 863-915.

**APÊNDICES - RESULTADOS ANALÍTICOS E ISOTÓPICOS DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Apêndice A - Resultados do controle de qualidade das análises em águas subterrâneas e procedimentos de campo

Compostos	2020				
	Unidade	WB - 03	Duplicata	RPD	Branco de Equipamento
			WB-17		
Tetracloroetano	µg/L	1622.10	2081.30	-12.40%	< 3.0
Tricloroetano	µg/L	639.50	612.40	2.16%	< 3.0
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	2133.70	2551.40	-8.92%	< 3.0
Cloreto de Vinila	µg/L	323.00	310.30	2.01%	<1.5
Compostos	2021				
	Unidade	WB-12	Duplicata	RPD	Branco de Equipamento
			DW-01		
Tetracloroetano	µg/L	6437.00	5894.00	4.40%	3.64
Tricloroetano	µg/L	594.00	624.20	-2.48%	< 1.0
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	4884.00	3776.00	12.79%	< 1.0
Cloreto de Vinila	µg/L	2818.00	2598.00	4.06%	< 1.0

Gases	2020				
	Unidade	WB - 03	Duplicata	RPD	Branco de Equipamento
			WB-17		
Metano	mg/L	0.09	0.21	-39.5%	<0.06
Etano	mg/L	<0.06	<0.06	0.0%	<0.06
Eteno	mg/L	<0.06	<0.06	0.0%	<0.06
Gases	2021				
	Unidade	WB-12	Duplicata	RPD	Branco de Equipamento
			DW-01		
Metano	mg/L	0.57	0.56	0.9%	< 0.002
Etano	mg/L	0.003	0.003	0.0%	< 0.003
Eteno	mg/L	0.01	0.01	0.0%	<0.003

Cátions	2020			
	Unidade	WB - 03	Duplicata	RPD
			WB-17	
Cálcio Dissolvido	mg/L	34.60	33.60	1.5%
Potássio Dissolvido	mg/L	8.01	7.62	2.5%
Magnésio Dissolvido	mg/L	4.91	4.71	2.1%
Sódio Dissolvido	mg/L	32.30	31.20	1.7%
Cátions	2021			
	Unidade	WB-12	Duplicata	RPD
			DW-01	
Cálcio Dissolvido	mg/L	19.61	19.38	0.6%
Potássio Dissolvido	mg/L	4.86	4.83	0.3%
Magnésio Dissolvido	mg/L	3.25	3.23	0.3%
Sódio Dissolvido	mg/L	31.47	31.29	0.3%

Apêndice A - Resultados do controle de qualidade das análises em águas subterrâneas e procedimentos de campo

Parâmetros Redox	2020			
	Unidade	WB - 03	Duplicata	RPD
			WB-17	
Nitrato (como N)	mg/L	<0.57	<0.57	0.0%
N (NO3)	mg/L	0.00	0.00	0.0%
Amônio	mg/L	<0.064	< 0.064	0.0%
N (NH4)	mg/L	0.00	0.00	0.0%
Manganês Dissolvido	mg/L	1.12	1.07	2.3%
Ferro Dissolvido	mg/L	2.25	2.15	2.3%
Sulfato Total	mg/L	178.24	175.20	0.9%
Sulfeto	mg/L	0.027	0.019	17.4%
TOC	mg/L	1.72	1.60	3.6%
Cloreto Total	mg/L	33.63	32.95	1.0%
Parâmetros Redox	2021			
	Unidade	WB-12	Duplicata	RPD
			DW-01	
Nitrato (como N)	mg/L	<0.57	<0.57	0.0%
N (NO3)	mg/L	0.00	0.00	0.0%
Amônio	mg/L	<0.064	< 0.064	0.0%
N (NH4)	mg/L	0.00	0.00	0.0%
Manganês Dissolvido	mg/L	1.12	1.07	2.3%
Ferro Dissolvido	mg/L	2.25	2.15	2.3%
Sulfato Total	mg/L	178.24	175.20	0.9%
Sulfeto	mg/L	0.027	0.019	17.4%
TOC	mg/L	1.72	1.60	3.6%
Cloreto Total	mg/L	33.63	32.95	1.0%
Inorgânicos	2020			
	Unidade	WB - 03	Duplicata	RPD
			WB-17	
Fluoreto Total	mg/L	<0.5	< 0.5	0.0%
Ortofosfato como P	mg/L	0.36	0.39	-3.3%
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	<15000	< 15000	0.0%
Inorgânicos	2021			
	Unidade	WB-12	Duplicata	RPD
			DW-01	
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	88.20	93.30	0.0%

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-15 (16.8m)					WB-14 (19.3m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	39.30	172.50	1037.50	1166.70	1235.00	24.60	64.90	<3.0	193.30	15.51
Tricloroetano	µg/L	< 3.00	42.30	222.90	349.10	404.00	< 3.00	17.20	<3.0	49.90	5.49
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	29264.40	14050.90	15824.20	29585.10	4610.00	4146.70	6679.00	9265.50	19183.10	4440.00
Cloreto de Vinila	µg/L	2066.00	4894.70	19911.10	25022.50	4200.00	886.90	3101.00	8626.10	32364.90	7660.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	0.285	0.16	3.20	14.20	5.71	< 0.060	1.03	0.40	16.20	3.26
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.12	< 0.060	0.07	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.060	0.06
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	0.96	< 0.060	0.72	< 0.060	0.55	<0.060	< 0.060	0.91
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	55.92	58.54	47.60	57.60	77.85	66.45	62.77	50.60	59.50	63.19
Potássio Dissolvido	mg/L	11.04	10.83	6.76	11.90	9.04	10.35	10.34	6.94	11.80	9.19
Magnésio Dissolvido	mg/L	7.32	7.52	6.01	6.82	7.49	8.33	7.88	6.30	7.05	8.08
Sódio Dissolvido	mg/L	55.79	NA	NA	43.70	61.74	56.19	NA	NA	42.70	61.39
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.05	0.02	<0.0150	< 0.228	< 0.228	0.19	0.04	<0.0150	<0.228	<0.228
N (NO3)	mg/L	0.01	0.003	< 0.003	< 0.051	< 0.051	0.04	0.01	< 0.003	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.02	0.27	<0.064	<0.064	0.23	0.03	0.20	<0.064	<0.064	0.28
N (NH4)	mg/L	0.02	0.21	< 0.05	< 0.05	0.19	0.02	0.15	< 0.05	< 0.05	0.23
Manganês Dissolvido	mg/L	2.67	1.95	2.50	2.47	2.61	4.525	2.90	4.28	3.15	2.83
Ferro Dissolvido	mg/L	81.63	50.65	NA	43.60	77.85	25.15	34.30	NA	19.70	46.20
Sulfato Total	mg/L	0.22	0.11	0.05	1.38	< 2.5	0.76	0.08	<0.030	<1.0	< 2.5
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	<0.005	<0.005	< 0.002	< 0.005	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	3.49	3.47	4.43	NA	NA	4.78	3.94	4.70	NA
Cloreto Total	mg/L	83.80	89.00	80.70	94.52	98.41	70.02	90.00	83.50	106.51	94.90
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	316.00	362.70	NA	NA	NA	286.00	388.70	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.39	0.23	0.26	< 0.2	NA	0.44	0.25	0.37	<0.2	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	<0.010	0.70	NA	0.001	< 0.010	<0.010	0.70	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	41.30	42.00	NA	NA	NA	46.40	44.40	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	202.28	163.20	206.00	NA	185.86	260.07	193.80	247.20	NA	215.60
Ferro Total	µg/L	134021.70	59664.30	NA	NA	NA	50673.90	37772.10	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	3504.20	2763.40	NA	NA	NA	4557.60	4023.80	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.80	6.42	6.66	6.66	6.51	6.53	6.52	6.59	6.61	6.53
Condutividade Elétrica	µS/cm	707.00	777.00	621.00	673.00	721.00	702.00	636.00	665.00	765.00	806.00
ORP	mV	-94.20	-83.00	-97.90	-140.10	-111.30	-76.50	-73.00	-103.90	-131.70	-116.50
Temperatura	oC	NA	22.00	19.33	NA	20.13	20.30	22.00	24.20	NA	20.30

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-13 (22.6m)					WB-12 (24.1m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloretoeno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	5.94	21.82	3657.90	4254.00	4697.10	9708.50	6437.00
Tricloroeteno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	<3.00	4.40	533.50	303.50	765.20	418.60	594.00
Cis-1,2-Dicloroeteno	µg/L	56.80	122.00	1085.60	4570.70	3200.00	3810.30	2694.50	3226.40	3505.10	4884.00
Cloreto de Vinila	µg/L	626.20	2861.90	9589.90	11054.10	8020.00	403.60	286.70	688.80	692.00	2818.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	< 0.060	0.65	0.47	2.29	2.96	< 0.060	0.08	0.07	1.65	0.57
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.01	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.06	0.003
Eteno	mg/L	< 0.060	0.48	0.15	< 0.30	0.92	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.06	0.01
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	58.94	47.72	43.30	57.90	70.58	22.66	17.88	12.80	18.20	19.61
Potássio Dissolvido	mg/L	8.97	8.76	8.69	12.20	9.78	4.89	4.26	3.65	4.79	4.86
Magnésio Dissolvido	mg/L	6.55	5.60	6.41	7.08	8.77	3.44	2.85	2.57	2.88	3.25
Sódio Dissolvido	mg/L	39.74	62.72	40.20	40.90	65.82	31.79	78.48	19.70	19.50	31.47
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.08	0.02	<0.0150	< 0.57	< 0.57	0.20	0.06	0.02	<0.288	<0.288
N (NO3)	mg/L	0.02	0.004	< 0.003	< 0.13	< 0.13	0.04	0.01	0.004	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.04	0.27	<0.064	<0.064	0.24	0.02	0.16	<0.064	<0.064	0.14
N (NH4)	mg/L	0.03	0.21	< 0.05	< 0.05	0.20	0.01	0.12	< 0.05	< 0.050	0.115
Manganês Dissolvido	mg/L	3.42	2.58	3.44	3.30	3.15	1.36	1.12	1.40	1.16	1.25
Ferro Dissolvido	mg/L	20.14	21.83	NA	35.50	48.79	6.73	6.50	NA	6.63	7.75
Sulfato Total	mg/L	0.27	0.05	<0.030	< 2.5	< 2.5	2.13	1.26	1.08	1.94	1.96
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	<0.005	< 0.005	< 0.002	< 0.005	< 0.005	0.01	<0.005	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	6.77	4.72	5.08	NA	NA	2.05	2.11	1.89	NA
Cloreto Total	mg/L	58.95	100.20	86.70	102.03	104.80	28.12	31.90	31.70	29.43	28.47
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	464.00	450.00	NA	NA	NA	232.00	203.30	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.56	0.30	0.43	< 0.5	NA	0.26	0.24	0.31	<0.2	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	<0.010	0.76	NA	0.00	< 0.010	<0.010	0.49	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	44.40	<1.00	NA	NA	NA	28.10	23.50	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	223.42	171.36	247.20	NA	222.40	122.63	97.92	98.90	NA	88.20
Ferro Total	µg/L	36652.70	30822.20	NA	NA	NA	8585.90	6947.60	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	3455.40	3260.30	NA	NA	NA	1659.00	1291.40	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.55	6.44	6.68	6.70	6.60	6.10	5.96	5.74	6.34	5.89
Condutividade Elétrica	µS/cm	677.20	576.00	738.00	810.00	837.00	325.30	371.00	326.00	286.00	304.00
ORP	mV	-71.40	-65.90	-106.10	-126.80	-116.40	-5.50	69.10	26.90	-25.10	3.00
Temperatura	oC	24.20	27.13	25.10	27.25	21.80	22.80	22.70	26.40	21.30	21.60

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-11 (27.2m)					WB-10 (30.5m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloretoeno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	<3.00	< 1.00	< 3.00	< 3.00	<3.00	19.70	19.12
Tricloretoeno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	<3.00	< 1.00	< 3.00	< 3.00	<3.00	< 3.00	6.30
Cis-1,2-Dicloroeteno	µg/L	1613.50	13.20	<3.00	<3.00	6.51	2873.10	370.60	34.60	144.50	192.40
Cloreto de Vinila	µg/L	154.70	173.70	<1.50	<1.50	< 0.5	434.50	388.20	1360.90	3696.80	4380.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	< 0.060	< 0.060	0.55	2.01	0.03	< 0.060	< 0.060	0.22	1.68	1.22
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.02	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.06	0.25
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	0.09	< 0.30	<0.003	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.06	0.55
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	21.36	18.82	16.50	22.40	18.75	19.35	19.36	20.60	26.50	23.94
Potássio Dissolvido	mg/L	4.17	4.20	3.76	3.68	4.00	4.39	4.32	4.04	5.66	4.29
Magnésio Dissolvido	mg/L	2.46	2.42	2.41	1.93	2.50	2.31	2.49	2.75	4.88	3.16
Sódio Dissolvido	mg/L	22.79	48.48	35.40	14.10	51.45	29.94	56.25	41.20	40.30	62.75
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.06	< 0.015	< 0.015	< 0.228	< 0.228	0.19	0.26	<0.0150	<0.228	<0.228
N (NO3)	mg/L	0.01	< 0.003	< 0.003	< 0.051	< 0.051	0.04	0.06	< 0.003	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.03	NA	<0.064	< 0.064	0.09	0.03	0.19	<0.064	< 0.064	0.08
N (NH4)	mg/L	0.02	NA	< 0.05	< 0.050	0.070	0.027	0.15	< 0.05	< 0.050	0.069
Manganês Dissolvido	mg/L	0.76	0.73	0.91	0.25	0.71	0.67	0.84	0.78	0.91	0.92
Ferro Dissolvido	mg/L	3.42	3.48	NA	0.58	1.67	2.63	2.95	NA	1.78	2.01
Sulfato Total	mg/L	3.18	35.30	0.04	< 1	< 1	1.82	0.40	<0.030	1.33	< 1
Sulfeto	mg/L	< 0.005	NA	0.21	0.04	< 0.002	< 0.005	< 0.005	0.10	0.02	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	NA	4.31	4.04	NA	NA	3.12	3.50	3.92	NA
Cloreto Total	mg/L	20.38	31.90	29.00	20.65	26.04	21.00	30.20	29.60	29.79	27.81
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	276.00	246.70	NA	NA	NA	136.00	38.70	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.25	0.26	0.48	0.46	NA	0.18	0.29	0.49	0.28	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	<0.010	< 0.014	NA	0.00	< 0.010	<0.010	<0.014	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	NA	29.70	NA	NA	NA	35.40	41.00	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	98.08	122.40	144.20	111.00	166.03	115.90	132.60	140.10	NA	206.68
Ferro Total	µg/L	3892.40	NA	NA	NA	NA	3422.80	3660.60	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	914.60	NA	NA	NA	NA	950.80	974.00	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.07	6.67	6.87	7.18	6.65	6.73	6.42	6.78	6.87	6.45
Condutividade Elétrica	µS/cm	316.20	476.00	342.00	592.00	412.00	265.20	445.00	296.00	464.00	448.00
ORP	mV	-34.00	-45.00	-62.60	44.00	-31.70	-48.60	5.20	-92.40	-72.70	-55.90
Temperatura	oC	24.60	22.00	23.60	NA	25.50	24.40	25.70	25.00	NA	27.10

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-09 (35.1m)					WB-08 (36.6m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloretoeno	µg/L	148.40	< 3.00	<3.00	<3.00	21.66	< 3.00	< 3.00	<3.00	<3.00	34.43
Tricloretoeno	µg/L	75.40	< 3.00	<3.00	<3.00	13.89	< 3.00	< 3.00	<3.00	<3.00	7.58
Cis-1,2-Dicloretoeno	µg/L	1663.10	40.10	38.10	299.80	600.80	482.80	< 3.00	<3.00	<3.00	588.20
Cloreto de Vinila	µg/L	96.10	209.70	24.40	116.30	680.00	45.50	< 1.50	<1.50	< 1.50	1189.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	< 0.060	< 0.060	0.40	5.64	5.32	< 0.060	< 0.060	<0.060	0.13	0.63
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.62	< 0.060	< 0.060	<0.060	<0.060	0.05
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.22	< 0.060	< 0.060	<0.060	<0.060	0.16
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	17.85	27.32	19.40	18.50	20.07	28.79	16.93	13.50	28.10	22.78
Potássio Dissolvido	mg/L	4.08	4.90	3.88	4.30	4.09	3.79	3.93	3.19	4.58	4.09
Magnésio Dissolvido	mg/L	2.44	3.34	2.63	2.53	2.69	1.93	2.28	1.70	1.88	1.97
Sódio Dissolvido	mg/L	26.85	55.54	33.70	31.50	48.85	12.37	62.45	68.30	10.20	19.43
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.04	0.04	0.02	< 0.228	< 0.228	0.13	0.03	<0.0150	< 0.114	< 0.114
N (NO3)	mg/L	0.01	0.01	0.004	< 0.051	< 0.051	0.03	0.01	< 0.0034	< 0.026	< 0.003
Amônio	mg/L	0.04	0.13	<0.064	< 0.064	0.12	0.015	NA	0.17	< 0.064	0.348
N (NH4)	mg/L	0.03	0.10	< 0.05	< 0.050	0.100	0.011	NA	0.13	< 0.05	0.29
Manganês Dissolvido	mg/L	0.78	0.80	0.89	0.64	0.71	0.70	0.52	0.24	0.16	0.25
Ferro Dissolvido	mg/L	4.50	3.66	NA	2.39	2.71	3.87	2.99	0.25	0.40	1.46
Sulfato Total	mg/L	2.26	0.09	0.06	<1	<1	10.80	0.23	<0.030	< 0.5	< 0.5
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	0.35	0.15	<0.002	< 0.005	NA	0.26	0.27	0.10
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	3.26	4.23	4.24	NA	NA	NA	3.59	4.93	NA
Cloreto Total	mg/L	17.65	29.20	27.10	20.99	20.91	16.78	27.00	NA	18.16	16.70
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	157.50	260.00	NA	NA	NA	< 5.00	148.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.24	0.28	0.50	0.45	NA	0.55	0.19	0.05	0.55	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.001	< 0.010	<0.010	<0.014	NA	0.00	< 0.010	0.05	0.45	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	36.40	33.40	NA	NA	NA	NA	21.20	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	106.98	130.56	146.20	141.60	157.53	91.22	81.60	88.60	70.00	105.70
Ferro Total	µg/L	13301.60	4473.20	NA	NA	NA	NA	3335.90	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	1043.20	957.20	NA	NA	NA	NA	522.00	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.22	6.89	7.18	6.66	6.28	6.72	6.65	6.50	8.10	5.55
Condutividade Elétrica	µS/cm	319.20	227.00	274.00	307.00	400.00	180.00	335.00	155.00	230.00	342.00
ORP	mV	-43.30	-39.20	-106.80	-90.00	-84.40	-48.70	-64.60	-65.80	-2.00	-67.00
Temperatura	oC	25.30	24.80	23.00	NA	26.50	20.40	29.30	22.50	NA	25.50

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-07 (39.9m)					WB-06 (41.5m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	21.30	< 3.00	24.20	1500.10	939.00	< 3.00	33.60	532.30	16.60	22.80
Tricloroetano	µg/L	< 3.00	< 3.00	4.80	310.30	266.90	< 3.00	14.00	108.50	<3.00	6.42
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	4538.20	2219.60	784.70	4223.20	4749.00	1065.70	932.90	679.10	1071.80	1459.00
Cloreto de Vinila	µg/L	199.50	390.70	1089.60	4210.2	5455.00	64.40	359.00	1263.60	1055.80	1820.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	< 0.060	0.102	0.15	1.85	0.47	< 0.060	< 0.060	0.34	0.35	0.50
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	0.03	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	0.06
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	0.14	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.060	0.06
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	33.66	35.07	12.80	26.10	31.89	19.58	31.54	25.70	41.80	47.01
Potássio Dissolvido	mg/L	7.42	6.89	4.81	6.98	6.07	3.88	5.44	3.97	7.15	5.48
Magnésio Dissolvido	mg/L	4.43	4.64	2.08	3.58	4.09	3.52	3.90	3.69	5.66	6.29
Sódio Dissolvido	mg/L	40.91	33.64	23.30	29.60	47.59	24.63	30.38	28.00	40.40	65.42
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.08	0.02	0.02	<0.228	<0.228	0.05	0.02	< 0.015	< 0.228	< 0.228
N (NO3)	mg/L	0.02	0.004	0.01	< 0.051	< 0.051	0.01	0.004	0.00	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.18	< 0.064	0.172	<0.064	0.18	0.12	< 0.064	0.10	<0.064	0.12
N (NH4)	mg/L	0.14	< 0.050	0.13	< 0.050	0.147	0.10	< 0.050	0.08	< 0.050	0.099
Manganês Dissolvido	mg/L	1.02	0.70	0.60	0.56	0.52	0.50	0.51	0.88	0.89	0.85
Ferro Dissolvido	mg/L	12.77	9.25	3.99	4.96	5.09	3.89	4.45	4.99	5.87	6.35
Sulfato Total	mg/L	82.34	39.80	72.10	51.71	23.98	30.99	36.10	60.80	89.15	92.15
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.05	< 0.002	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.02	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	2.55	< 1.0	7.04	2.10	NA	2.26	< 1.0	3.38	< 1.0
Cloreto Total	mg/L	28.78	35.10	34.60	34.26	17.68	14.01	29.50	30.40	33.23	34.06
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	376.70	244.00	NA	NA	NA	510.00	274.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.21	0.28	0.29	0.26	NA	0.25	0.34	0.64	0.36	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	0.04	<0.114	NA	0.00	< 0.010	< 0.010	< 0.014	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	25.30	23.20	NA	NA	NA	33.20	31.90	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	86.41	71.40	68.00	21.80	104.87	85.05	116.28	129.80	39.20	182.82
Ferro Total	µg/L	13033.60	9314.90	NA	NA	NA	5413.90	4993.70	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	1021.30	743.50	NA	NA	NA	716.40	606.50	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.03	5.74	6.61	6.04	5.77	7.03	6.46	6.92	6.90	7.14
Condutividade Elétrica	µS/cm	865.00	524.00	295.00	249.00	394.00	253.40	528.00	366.00	456.00	588.00
ORP	mV	-32.20	0.20	-56.40	-13.50	33.20	-50.10	-39.00	-99.00	-120.60	-83.50
Temperatura	oC	23.00	22.60	20.80	NA	20.50	19.20	24.60	20.70	NA	29.80

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-05 (44.9m)					WB-04 (46.4m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	< 3.00	< 3.00	< 3.00	21.20	8.58	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 1.00
Tricloroetano	µg/L	< 3.00	< 3.00	< 3.00	20.10	14.25	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 1.00
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	493.20	58.80	57.40	857.10	1237.00	514.20	13.80	< 3.00	< 3.00	1148.00
Cloreto de Vinila	µg/L	332.10	173.90	238.80	2292.80	4317.00	58.80	62.30	18.50	434.20	3595.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	< 0.060	< 0.060	0.10	2.50	1.33	< 0.060	< 0.060	0.09	2.23	0.90
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.30	0.22	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.30	0.19
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.30	0.19	< 0.060	< 0.060	< 0.060	< 0.30	0.12
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	24.06	30.31	20.90	35.80	49.36	7.93	44.93	12.90	11.20	16.73
Potássio Dissolvido	mg/L	4.13	14.23	4.25	6.01	5.66	2.62	7.43	2.95	2.97	3.45
Magnésio Dissolvido	mg/L	3.32	4.30	3.43	5.10	6.72	1.14	5.79	1.58	1.57	2.27
Sódio Dissolvido	mg/L	45.95	36.96	NA	48.40	87.21	16.23	36.90	89.60	26.90	48.50
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.09	0.03	< 0.015	<0.57	<0.57	0.04	0.02	< 0.015	< 0.228	< 0.114
N (NO3)	mg/L	0.02	0.01	0.00	< 0.13	< 0.13	0.01	0.0047	< 0.0034	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.15	< 0.064	5.03	<0.064	0.14	0.04	0.12	0.19	< 0.064	0.30
N (NH4)	mg/L	0.12	< 0.050	3.91	< 0.050	0.114	0.03	0.10	0.15	< 0.050	0.247
Manganês Dissolvido	mg/L	0.45	0.37	0.79	0.74	0.90	0.18	0.77	0.19	0.23	0.35
Ferro Dissolvido	mg/L	3.10	2.11	3.40	3.37	4.70	1.27	18.53	NA	1.17	2.07
Sulfato Total	mg/L	42.54	25.00	66.00	103.99	130.94	4.53	1.94	5.64	22.30	19.54
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.19	0.10	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.48	0.10
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	2.48	< 1.0	4.33	< 1	NA	1.92	< 1.0	NA	4.80
Cloreto Total	mg/L	15.51	29.60	26.90	24.80	24.79	5.86	14.80	14.90	20.09	11.09
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	402.00	316.00	NA	NA	NA	196.00	142.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.47	0.53	0.88	0.71	NA	0.20	0.32	0.42	0.34	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	< 0.010	<0.035	NA	0.00	< 0.010	0.12	< 0.014	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	36.40	41.80	NA	NA	NA	18.10	21.50	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	128.93	128.52	NA	76.30	204.89	56.93	63.24	84.40	70.00	90.80
Ferro Total	µg/L	4062.70	2581.60	NA	NA	NA	1644.60	19374.60	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	608.90	458.10	NA	NA	NA	240.20	868.30	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	7.13	6.80	6.94	7.26	7.00	6.58	6.45	6.91	6.32	5.33
Condutividade Elétrica	µS/cm	299.50	552.00	360.00	550.00	730.00	97.40	208.00	86.00	351.00	352.00
ORP	mV	-74.20	-69.80	-81.20	-113.20	-92.90	-56.60	-24.50	11.50	-100.00	-56.40
Temperatura	oC	21.50	24.20	18.50	NA	28.00	21.00	24.30	22.60	NA	23.00

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-03 (50.9m)					WB-02 (53.9m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	2264.40	1520.00	962.10	1622.10	4089.00	683.10	1045.00	560.50	1452.80	460.70
Tricloroetano	µg/L	416.70	374.20	318.40	639.50	1401.00	< 3.00	311.50	163.90	507.80	144.80
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	4030.50	3124.70	1337.80	2133.70	4741.00	3988.90	3795.50	989.00	2953.20	494.30
Cloreto de Vinila	µg/L	162.40	321.90	210.50	323.00	2056.00	833.20	211.10	530.30	1126.90	205.20
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	< 0.060	0.085	NA	0.09	21.30	< 0.060	< 0.060	NA	0.82	0.32
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	NA	<0.06	0.004	< 0.060	< 0.060	NA	< 0.060	0.01
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	NA	<0.06	< 0.003	< 0.060	< 0.060	NA	< 0.060	0.006
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	30.59	41.25	36.90	34.60	34.30	48.89	15.92	NA	42.10	37.26
Potássio Dissolvido	mg/L	5.85	7.76	9.13	8.01	5.97	7.15	3.17	NA	8.22	5.74
Magnésio Dissolvido	mg/L	4.48	5.49	5.72	4.91	4.69	5.42	1.42	NA	5.46	4.77
Sódio Dissolvido	mg/L	42.35	22.34	33.80	32.30	44.55	42.92	59.35	NA	28.60	38.81
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.05	< 0.015	< 0.0150	<0.57	<0.57	0.09	0.035	0.08	<0.57	<0.57
N (NO3)	mg/L	0.01	< 0.0034	< 0.0034	< 0.13	< 0.13	0.02	0.01	0.02	< 0.13	< 0.13
Amônio	mg/L	0.21	0.27	0.19	<0.064	0.16	0.23	0.33	0.50	<0.064	0.12
N (NH4)	mg/L	0.16	0.21	0.15	< 0.050	0.133	0.18	0.26	0.39	< 0.050	0.095
Manganês Dissolvido	mg/L	0.82	1.04	1.14	1.12	0.77	0.72	0.07	0.85	0.85	0.68
Ferro Dissolvido	mg/L	4.40	5.51	2.35	2.25	2.76	17.20	0.82	5.09	5.61	2.34
Sulfato Total	mg/L	54.29	64.20	123.20	178.25	161.09	79.75	55.30	132.70	27.56	161.41
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	<0.005	0.03	0.10	< 0.005	< 0.005	0.04	0.04	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	34.94	2.19	<1.0	1.72	< 1	36.23	2.06	1.09	1.98	< 1
Cloreto Total	mg/L	30.02	38.50	52.50	33.64	30.87	32.79	39.00	36.90	5.32	31.59
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	306.00	452.00	NA	NA	NA	530.00	400.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.48	0.42	0.34	<0.5	NA	0.39	0.24	0.31	<0.5	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	<0.050	0.37	NA	0.00	< 0.010	0.15	<0.035	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	33.40	1.30	NA	NA	NA	33.20	1.29	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	113.16	79.56	41.20	<15	25.35	139.23	51.00	55.60	NA	56.26
Ferro Total	µg/L	5378.90	6828.30	NA	NA	NA	18315.20	10187.40	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	1074.70	1243.50	NA	NA	NA	903.30	664.50	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.68	6.38	5.05	5.86	5.05	6.88	5.60	5.79	6.25	5.60
Condutividade Elétrica	µS/cm	546.00	469.00	NA	533.00	601.00	791.00	568.00	1366.00	450.00	534.00
ORP	mV	-24.50	1.30	152.70	135.00	136.70	-22.40	46.20	35.50	-25.30	117.40
Temperatura	oC	19.50	22.60	23.60	NA	28.98	20.90	23.00	24.30	NA	29.90

Apêndice B - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - Westbay

Parâmetros	Unidade	WB-01 (55.5m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	3144.30	6095.70	5553.90	4758.80	7815.00
Tricloroetano	µg/L	< 3.00	980.50	769.10	522.4	1652.00
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	5495.80	3707.40	3516.40	2314.4	5496.00
Cloreto de Vinila	µg/L	1043.20	516.20	504.10	373.2	2205.00
Gases Dissolvidos						
Metano	mg/L	< 0.060	0.133	NA	1.86	0.3
Etano	mg/L	< 0.060	< 0.060	NA	< 0.06	0.01
Eteno	mg/L	< 0.060	< 0.060	NA	< 0.06	0.007
Cátions						
Cálcio Dissolvido	mg/L	78.14	87.08	70.20	66.7	64.5
Potássio Dissolvido	mg/L	8.38	10.15	11.60	9.91	6.92
Magnésio Dissolvido	mg/L	10.75	10.37	10.10	8.34	8.1
Sódio Dissolvido	mg/L	57.41	29.05	49.90	34.3	49.85
Parâmetros REDOX						
Nitrato (como N)	mg/L	0.03	0.12	0.13	<0.228	<0.228
N (NO3)	mg/L	0.01	0.03	0.03	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.12	0.19	0.11	<0.064	0.08
N (NH4)	mg/L	0.09	0.14	0.08	< 0.050	0.069
Manganês Dissolvido	mg/L	1.09	0.69	0.76	0.795	0.7
Ferro Dissolvido	mg/L	3.99	1.02	0.61	0.381	0.36
Sulfato Total	mg/L	114.49	96.40	2.02	142.55	167.58
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Carbono Orgânico Total	mg/L	56.50	1.70	1.15	1.93	1.4
Cloreto Total	mg/L	32.49	53.80	34.80	28.817	27.807
Inorgânicos						
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	448.00	538.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.34	0.399	0.35	< 0.200	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.00	< 0.010	<0.050	0.38	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	58.50	1.55	NA	NA
Alcalinidade de	mg/L	248.27	201.96	193.60	41.4	162.41
Ferro Total	µg/L	4689.1	1154.30	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	1321.7	822.20	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo						
pH	-	6.63	6.33	6.29	6.37	6.57
Condutividade Elétrica	µS/cm	668.00	710.00	814.00	810.0	829.0
ORP	mV	-43.20	19.90	23.40	49.7	67.1
Temperatura	oC	23.20	18.80	21.40	NA	23.5

Apêndice C - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - PMs e CMT

Parâmetros	Unidade	PM-11 (3.8 m)					PM-11A (8.8m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroeteno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	36.90	< 1.00	68083.10	42244.90	29521.40	58153.00	3997.00
Tricloroeteno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	< 3.0	< 1.00	1713.00	468.90	844.90	517.90	216.70
Cis-1.2-Dicloroeteno	µg/L	< 3.00	< 3.00	<3.00	< 3.0	< 1.00	920.90	181.50	577.90	305.70	480.90
Cloreto de Vinila	µg/L	< 1.50	< 1.50	<1.50	< 1.5	< 0.5	14.00	< 1.50	<1.50	< 1.5	14.04
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	0.476	1.25	2.48	3.86	3.00	0.089	0.137	2.03	4.08	3.55
Etano	mg/L	< 0.06	< 0.300	<0.300	< 0.300	0.050	<0.06	< 0.060	<0.120	< 0.300	0.036
Eteno	mg/L	< 0.06	< 0.300	<0.300	< 0.300	< 0.003	<0.06	< 0.060	<0.120	< 0.300	< 0.003
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	6.57	12.61	9.82	14.80	12.01	2.14	1.03	2.05	1.36	1.61
Potássio Dissolvido	mg/L	5.99	13.25	9.36	8.52	6.88	1.46	1.61	2.41	2.21	2.21
Magnésio Dissolvido	mg/L	2.35	3.01	2.07	2.81	2.39	0.84	0.41	0.68	0.56	< 1
Sódio Dissolvido	mg/L	64.50	92.61	38.40	35.60	45.45	40.54	33.45	27.70	26.90	30.70
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.09	< 0.015	0.02	< 0.228	< 0.228	0.030	< 0.015	<0.0150	< 0.114	< 0.114
N (NO3)	mg/L	0.02	0.00	0.00467	< 0.051	< 0.051	0.0068	< 0.0034	< 0.0034	< 0.026	< 0.026
Amônio	mg/L	13.11	13.40	10.40	10.20	0.08	0.05	0.127	<0.064	< 0.064	0.13
N (NH4)	mg/L	10.20	10.42	8.09	7.93	0.07	0.04	0.0988	<0.05	<0.05	0.11
Manganês Dissolvido	mg/L	0.46	0.15	0.16	0.14	0.18	0.13	0.11	0.22	0.14	0.17
Ferro Dissolvido	mg/L	50.29	73.25	56.60	36.00	47.90	8.70	10.51	15.70	16.70	17.82
Sulfato Total	mg/L	0.76	4.60	0.28	<1	1.32	0.14	0.17	0.05	1.19	1.93
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	0.05	<0.005	< 0.002	< 0.005	< 0.005	<0.005	< 0.005	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	20.90	20.60	11.80	NA	NA	4.50	4.29	4.79	NA
Cloreto Total	mg/L	58.46	37.40	21.50	31.78	25.90	26.95	36.40	32.90	35.82	34.78
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	268	164.00	NA	NA	NA	173.30	90.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.07	0.033	<0.030	< 0.20	NA	0.02	< 0.030	<0.030	<0.1	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.12	0.058	0.24	0.31	NA	0.08	0.05	0.12	0.39	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	79.7	34.60	NA	NA	NA	16.90	27.30	NA	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	153.65	265.2	173.80	117.70	5.00	77.49	63.24	32.70	40.50	55.06
Ferro Total	µg/L	69271.7	60500	NA	NA	NA	11850.20	10650.60	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	702.9	181.8	NA	NA	NA	173.70	122.80	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	NA	6.14	6.15	6.17	6.04	NA	5.41	5.39	5.40	3.98
Condutividade Elétrica	µS/cm	NA	790	548.00	745.00	611.00	120.00	426.00	192.00	373.00	274.00
ORP	mV	NA	-68	-25.00	-33.00	-46.50	NA	74.60	126.00	74.20	50.40
Temperatura	oC	NA	21.30	20.50	NA	20.10	22.10	22.50	18.60	24.50	25.30

Apêndice C - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - PMs e CMT

Parâmetros	Unidade	PM-11B (14.25m)					CMT-02 (3.7m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroeteno	µg/L	44664.50	27390.30	43918.20	77170.80	3074.00	42.10	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 1.0
Tricloroeteno	µg/L	3018.40	1193.10	1558.00	1688.40	505.70	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 3.00	< 1.0
Cis-1.2-Dicloroeteno	µg/L	6143.50	2455.90	6012.60	3290.80	1017.00	1391.20	43.60	< 3.00	< 3.00	< 1.0
Cloreto de Vinila	µg/L	692.40	474.80	1611.10	579.70	170.50	1055.70	210.50	< 1.50	< 1.50	< 0.5
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	<0,06	0.76	1.94	4.22	3.07	0.57	0.075	2.22	3.52	9.84
Etano	mg/L	<0.06	< 0.060	<0.120	< 0.300	0.035	<0.06	< 0.060	< 0.060	< 0.300	0.140
Eteno	mg/L	<0.06	< 0.060	<0.120	< 0.300	0.001	<0.06	< 0.060	< 0.060	< 0.300	< 0.003
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	19.01	13.74	17.70	15.80	13.09	10.63	2.73	0.88	1.30	1.38
Potássio Dissolvido	mg/L	5.95	5.45	9.15	6.40	4.04	6.03	4.05	2.70	4.81	4.84
Magnésio Dissolvido	mg/L	5.82	3.48	5.01	4.23	5.10	2.62	0.83	0.40	0.51	< 1.00
Sódio Dissolvido	mg/L	54.58	48.94	40.50	48.90	43.11	216.07	232.50	74.20	23.20	107.46
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.06	0.03	<0.0150	<0.228	<0.228	0.33	0.28	<0.0150	< 0.228	< 0.228
N (NO3)	mg/L	0.01242	0.0063	<0.004	< 0.051	< 0.051	0.07386	0.06259	<0.004	< 0.051	< 0.051
Amônio	mg/L	0.03	0.166	<0.064	0.52	2.08	7.68	11.80	11.60	11.60	8.92
N (NH4)	mg/L	0.02	0.129	<0.05	0.41	1.72	5.97	9.18	9.02	9.02	7.35
Manganês Dissolvido	mg/L	0.49	0.53	0.72	0.58	0.43	0.70	0.108	<0.010	< 0.01	0.03
Ferro Dissolvido	mg/L	45.90	5.06	5.75	7.33	23.74	87.63	77.16	NA	56.50	55.35
Sulfato Total	mg/L	0.96	0.62	0.21	< 1	0.78	1.61	0.706	0.06	0.25	< 1
Sulfeto	mg/L	< 0.005	< 0.005	<0.005	<0.005	< 0.002	0.03	< 0.005	0.07	0.07	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	2.30	4.36	4.25	NA	NA	45.30	32.60	28.10	NA
Cloreto Total	mg/L	47.38	42.00	53.30	42.10	36.37	203.62	164.50	48.70	41.93	34.52
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	282.00	244.00	NA	NA	NA	634.00	384.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.13	0.09	0.04	< 0.2	NA	0.15	0.06	<0.030	< 0.2	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.95	< 0.010	0.02	0.83	NA	0.16	< 0.010	0.01	0.08	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	29.40	41.00	NA	NA	NA	61.30	66.30	NA	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	152.26	122.40	118.60	110.00	153.54	330.56	295.80	286.20	115.00	279.51
Ferro Total	µg/L	68315.20	5339.70	NA	NA	NA	99642.50	77444.40	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	688.40	541.70	NA	NA	NA	772.50	111.10	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	5.77	5.29	5.66	5.54	4.57	6.26	6.12	6.28	6.39	6.37
Condutividade Elétrica	µS/cm	511.00	263.00	395.00	696.00	429.00	2031.00	1413.00	670.00	903.00	840.00
ORP	mV	62.70	72.00	77.40	45.00	8.30	-63.30	-51.00	0.60	-84.40	-81.70
Temperatura	oC	21.60	22.70	25.00	NA	24.60	21.19	22.40	16.23	23.40	26.80

Apêndice C - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - PMs e CMT

Parâmetros	Unidade	CMT-03 (6.2m)					CMT-04 (8.8m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	13.60	< 3.00	20.90	< 3.00	< 1.00	1852.20	1850.80	10869.60	23920.70	2350.00
Tricloroetano	µg/L	< 3.0	< 3.00	6.20	< 3.00	< 1.00	411.90	1214.70	2654.50	4427.20	1241.00
Cis-1,2-Dicloroetano	µg/L	14460.40	891.40	39.90	< 3.00	< 1.00	68731.10	19983.00	10556.00	15875.70	11206.00
Cloreto de Vinila	µg/L	1583.10	355.30	179.50	< 1.50	< 0.5	5468.80	6087.00	6761.40	2879.00	9121.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	0.15	2.53	0.81	8.21	8.60	<0.06	3.78	1.71	2.69	3.61
Etano	mg/L	0.18	< 0.300	<0.060	<0.060	0.14	<0.06	< 0.300	<0.060	< 0.30	0.15
Eteno	mg/L	<0.06	< 0.300	<0.060	<0.060	< 0.003	<0.06	< 0.300	1.76	4.30	5.93
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	23.64	14.01	10.40	13.10	11.91	59.71	41.90	13.10	17.50	22.85
Potássio Dissolvido	mg/L	8.96	9.60	5.87	4.08	3.08	20.36	18.66	7.01	9.20	6.14
Magnésio Dissolvido	mg/L	4.05	1.66	0.85	0.81	< 1.00	15.31	10.12	2.50	5.26	7.44
Sódio Dissolvido	mg/L	424.01	116.03	59.80	26.50	123.70	124.02	98.91	38.60	136.40	130.05
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	0.84	0.04	<0.0150	< 0.228	< 0.228	0.14	0.048	<0.0150	< 0.57	< 0.57
N (NO3)	mg/L	0.18918	0.009	<0.004	< 0.051	< 0.051	0.03125	0.011	<0.003	< 0.13	< 0.13
Amônio	mg/L	0.50	0.34	<0.064	0.12	0.18	0.21	0.52	<0.064	< 0.064	0.21
N (NH4)	mg/L	0.39	0.27	<0.05	0.09	0.15	0.16	0.40	<0.05	<0.05	0.17
Manganês Dissolvido	mg/L	1.28	0.495	0.19	0.17	0.17	2.91	1.95	0.44	0.96	0.99
Ferro Dissolvido	mg/L	12.24	36.45	18.90	21.00	22.46	33.68	21.32	NA	10.10	9.20
Sulfato Total	mg/L	62.49	0.115	<0.030	< 1	< 1	18.28	5.57	1.81	5.16	7.15
Sulfeto	mg/L	1.60	< 0.005	0.10	0.13	< 0.002	0.068	< 0.005	0.02	< 0.005	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	52.30	17.20	11.50	NA	NA	27.60	9.43	11.40	NA
Cloreto Total	mg/L	159.97	62.70	32.70	30.89	37.45	152.76	105.70	32.60	72.45	88.57
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	640.00	330.00	NA	NA	NA	475.30	170.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.26	0.229	0.20	< 0.2	NA	0.20	0.169	0.10	< 0.5	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.08	2.58	0.04	0.02	NA	0.02	1.13	0.02	0.49	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	136.00	60.80	NA	NA	NA	92.70	46.40	NA	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	847.75	485.52	245.30	172.10	298.68	330.05	289.68	100.20	58.80	282.21
Ferro Total	µg/L	129603.90	36695.70	NA	NA	NA	87777.30	23673.90	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	2061.60	543.60	NA	NA	NA	3250.00	2100.00	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	7.28	6.50	6.33	6.51	6.37	6.55	6.28	6.30	6.50	6.41
Condutividade Elétrica	µS/cm	4371.00	1182.00	583.00	801.00	615.00	1405.00	972.00	258.00	943.00	740.00
ORP	mV	-51.40	-105.00	-38.90	-81.70	-75.80	-95.40	-58.00	32.50	-85.80	-53.60
Temperatura	oC	23.30	21.90	25.00	24.50	26.40	25.60	23.20	19.00	NA	26.88

Apêndice C - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - PMs e CMT

Parâmetros	Unidade	CMT-05 (10.2m)					CMT-06 (12.2m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08	2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroeteno	µg/L	< 3.00	10.40	573.50	624.40	1011.00	107.90	< 3.00	382.40	2413.60	2135.00
Tricloroeteno	µg/L	< 3.00	10.30	283.70	177.30	378.80	27.50	< 3.00	219.00	608.50	889.30
Cis-1,2-Dicloroeteno	µg/L	65223.10	17868.90	16070.30	25597.00	9460.00	16895.00	6428.80	5054.10	2747.90	4402.00
Cloreto de Vinila	µg/L	526.20	16879.50	46042.40	36526.00	66490.00	2675.00	4826.20	14870.70	6277.70	2590.00
Gases Dissolvidos											
Metano	mg/L	0.27	0.484	0.57	0.32	2.71	< 0,06	0.898	0.54	0.64	1.94
Etano	mg/L	<0.06	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.11	< 0.06	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.075
Eteno	mg/L	<0.06	< 0.060	1.85	4.25	10.60	< 0.06	< 0.060	2.48	10.70	12.80
Cátions											
Cálcio Dissolvido	mg/L	58.21	49.40	27.50	37.50	28.77	46.27	44.28	34.60	31.70	29.35
Potássio Dissolvido	mg/L	13.18	18.28	7.95	8.92	5.84	12.63	18.91	16.90	9.11	6.31
Magnésio Dissolvido	mg/L	16.96	13.65	8.45	9.92	7.94	11.49	10.31	8.82	7.40	6.89
Sódio Dissolvido	mg/L	215.83	55.65	162.10	47.50	256.01	278.62	61.63	100.00	41.30	274.53
Parâmetros REDOX											
Nitrato (como N)	mg/L	7.37	0.057	0.03	< 1.14	< 1.14	0.05	0.087	0.02	< 0.57	0.06
N (NO3)	mg/L	1.66347	0.01292	0.00686	< 0.26	< 0.26	0.01048	0.020	0.00461	< 0.13	0.011
Amônio	mg/L	0.57	0.095	<0.064	< 0.064	0.11	0.68	0.10	<0.064	< 0.064	0.09
N (NH4)	mg/L	0.44	0.07	< 0.05	<0.05	0.09	0.53	0.08	<0.05	<0.05	0.07
Manganês Dissolvido	mg/L	4.05	2.91	2.03	2.40	1.70	0.097	1.59	1.10	0.95	0.85
Ferro Dissolvido	mg/L	5.30	38.50	NA	28.80	14.20	0.109	31.34	30.00	25.10	20.57
Sulfato Total	mg/L	92.94	5.67	0.11	6.12	9.60	114.71	1.08	0.86	3.04	3.54
Sulfeto	mg/L	0.021	< 0.005	0.15	0.03	< 0.002	0.186	< 0.005	0.04	0.05	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	109.00	69.60	58.40	NA	NA	98.30	12.40	59.20	NA
Cloreto Total	mg/L	181.83	204.20	189.60	232.90	203.85	149.52	158.40	161.20	180.30	216.57
Inorgânicos											
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	1013.30	992.00	NA	NA	NA	937.30	932.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	1.59	0.28	0.19	< 1	NA	0.72	0.49	0.65	< 0.5	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.02	4.79	3.84	< 0.07	NA	0.02	3.81	0.07	0.59	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	141.00	105.00	NA	NA	NA	128.00	91.30	NA	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	414.41	518.16	398.70	111.10	401.04	522.21	530.40	388.40	100.20	444.95
Ferro Total	µg/L	48427.10	39250.00	NA	NA	NA	47201.20	38010.90	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	2924.20	3119.60	NA	NA	NA	2133.20	1808.70	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo											
pH	-	6.44	6.38	6.64	6.53	6.18	6.73	6.70	6.57	6.65	6.37
Condutividade Elétrica	µS/cm	2001.00	1829.00	1400.00	1617.00	1273.00	2357.00	1823.00	1227.00	1256.00	1305.00
ORP	mV	-70.30	-87.00	-67.10	-85.70	-100.60	-109.30	-99.00	-62.40	-107.00	-82.20
Temperatura	oC	23.20	23.30	16.50	NA	26.40	27.10	24.90	16.60	22.40	29.95

Apêndice C - Dados Históricos de Águas Subterrâneas - PMs e CMT

Parâmetros	Unidade	CMT-07 (14.5m)				
		2016-09-01	2017-09-01	2019-06-01	2020-09-09	2021-09-08
Tetracloroetano	µg/L	< 3.00	< 3.00	91.60	308.20	842.80
Tricloroetano	µg/L	< 3.00	< 3.00	79.10	100.00	143.30
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	13557.90	3950.10	3295.60	1316.60	1128.00
Cloreto de Vinila	µg/L	1653.30	15105.50	1092.40	1800.00	3972.00
Gases Dissolvidos						
Metano	mg/L	<0,06	< 0.060	0.25	1.11	2.92
Etano	mg/L	<0.06	< 0.060	<0.060	< 0.30	0.036
Eteno	mg/L	<0.06	< 0.060	1.40	6.59	12.50
Cátions						
Cálcio Dissolvido	mg/L	60.00	55.86	54.80	47.00	41.72
Potássio Dissolvido	mg/L	13.06	20.17	20.80	10.40	8.80
Magnésio Dissolvido	mg/L	13.01	9.85	10.90	7.96	7.09
Sódio Dissolvido	mg/L	293.79	54.24	119.00	279.10	267.50
Parâmetros REDOX						
Nitrato (como N)	mg/L	0.88	0.04	0.03	< 0.57	< 0.57
N (NO3)	mg/L	0.19912	0.009	0.00641	< 0.13	< 0.13
Amônio	mg/L	0.71	0.124	<0.064	<0.064	0.11
N (NH4)	mg/L	0.55	0.10	<0.05	<0.05	0.09
Manganês Dissolvido	mg/L	<0.01	1.93	1.56	1.33	1.04
Ferro Dissolvido	mg/L	<0.03	27.09	16.10	17.40	15.63
Sulfato Total	mg/L	48.78	0.895	0.35	< 2.5	< 2.5
Sulfeto	mg/L	1.89	< 0.005	0.07	0.027	< 0.002
Carbono Orgânico Total	mg/L	NA	80.60	24.20	65.5	NA
Cloreto Total	mg/L	164.39	176.60	135.10	138.113	153.23
Inorgânicos						
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	NA	1003.30	1152.00	NA	NA
Fluoreto Total	mg/L	0.48	0.85	1.19	< 0.5	NA
Ortofosfato como P	mg/L	0.02	3.89	0.60	0.652	NA
Carbono Inorgânico Total	mg/L	NA	159.00	139.00	NA	NA
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L	691.92	591.80	470.20	NA	557.50
Ferro Total	µg/L	88813.10	34000.00	NA	NA	NA
Manganês Total	µg/L	3069.70	2003.30	NA	NA	NA
Parâmetros de Campo						
pH	-	6.96	6.64	6.78	7.03	5.85
Condutividade Elétrica	µS/cm	2637.00	1823.00	1442.00	1266.00	1329.00
ORP	mV	-113.00	-90.00	-80.90	-113.70	-102.70
Temperatura	oC	19.80	23.85	25.00	NA	29.90

Apêndice D - Dados Isotópicos das amostras de águas subterrâneas e de águas do abastecimento público (T-1)

Profundidade	WB-01	WB-02	WB-03	WB-04	WB-05	WB-06	WB-07	T-1	PM-24
Amostras	55.5	54	50.9	46.4	44.8	41.5	40	1	1
2020									
Sulfato (mg/l)	144.55	27.57	178.24	22.30	104.00	89.20	51.70	6.91	"
$\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$	8.40	7.40	14.60	11.40	11.30	10.30	11.50	14.30	"
$\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$	-0.54	-0.55	0.15	14.77	3.84	4.66	6.91	8.01	"
2021									
Sulfato (mg/l)	167.58	161.41	161.09	19.54	130.94	92.15	23.98	"	3.71
$\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$	6.15	6.17	5.89	8.83	9.41	8.26	9.84	"	6.25
$\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$	1.8	2.7	1.6	4.9	6.3	6.3	5.7	"	12.9

ANEXOS - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO.

Anexo A - Localização dos poços de monitoramento na Área 1. Em vermelho, poços de monitoramento amostrados durante campanhas de 2020 e 2021.



