

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ADAM SZAFIRSKI NETO**

REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO POR  
OXIDAÇÃO COM REAGENTE TIPO FENTON OU PERSULFATO DE SÓDIO

**CURITIBA**

**2017**

**ADAM SZAFIRSKI NETO**

REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO POR  
OXIDAÇÃO COM REAGENTE TIPO FENTON OU PERSULFATO DE SÓDIO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre do Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI e a *Universität Stuttgart*, Alemanha.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Weinschutz  
Coorientadores: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias  
Profa. Dra. Regina Maria Matos Jorge

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

S996r Szafirski Neto, Adam  
Remediação de solos contaminados por derivados de petróleo por oxidação com reagente tipo Fenton ou persulfato de sódio / Adam Szafirski Neto. – Curitiba, 2017.  
153 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2017.

Orientador: Regina Weinschutz – Coorientador: Alvaro Luiz Mathias – Coorientador: Regina Maria Matos Jorge.

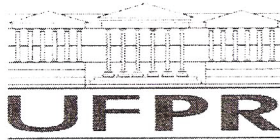
Bibliografia: p. 116-121.

1. Solos – Descontaminação. 2. Solos – Poluição por petróleo. 3. Oxidação. 4. Peróxido de hidrogênio. 5. Persulfato de sódio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Weinschutz, Regina. III. Mathias, Alvaro Luiz. IV. Jorge, Regina Maria Matos. V. Título.

CDD: 630.8

---

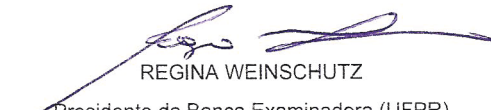
Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

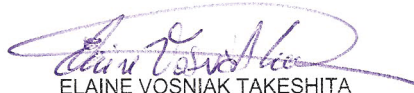


## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ADAM SZAFIRSKI NETO** intitulada: **ANÁLISE COMPARATIVA DE REMEDIAÇÃO POR OXIDAÇÃO COM REAGENTE TIPO FENTON OU PERSULFATO DE SÓDIO EM ÁREAS CONTAMINADAS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Curitiba, 20 de Fevereiro de 2017.

  
REGINA WEINSCHUTZ  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
ELAINE VOSNIAK TAKESHITA  
Avaliador Externo (UFPR)

  
ARISLETE DANTAS DE AQUINO  
Avaliador Interno (UFPR)

Dedico este trabalho aos meus pais Stanislaw e Dalila que me apoiam em todas as escolhas da minha vida.

Dedico também a minha esposa Ana Paula e a minha filha Sofia que durante esta etapa me amaram e me ajudaram sempre que precisei.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus sobre todas as coisas e por sempre iluminar o meu caminho.

Agradeço aos meus Orientadores Professores Doutores Regina Weinschutz e Alvaro Luiz Mathias pelos direcionamentos, orientações e paciência.

Agradeço em especial a minha esposa Ana Paula pela compreensão, incentivo, amor e carinho e a minha filha Sofia pelos seus sorrisos e encantos.

Agradeço aos meus pais Stanislav e Dalila pela força, exemplo, sabedoria, compreensão e dedicação.

Agradeço a Marcos DePetris Barbosa e Miguel Angel pela colaboração cedida neste estudo.

Agradeço a meus familiares pelo incentivo e preocupação.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho.

## RESUMO

Os recursos hídricos são limitados e devem ser protegidos de inutilização. Assim, a utilização deste recurso deve ser realizada de modo a mitigar acidentes, como é o que ocorre em derrames de derivados de petróleo. O presente estudo teve como objetivo a avaliação comparativa do uso de técnicas de oxidação química *in situ* para remediação de aquíferos contaminados por derivados de combustíveis de petróleo em áreas de revenda e distribuição de combustíveis. Foram selecionados três projetos de remediação com o uso de oxidantes químicos por injeção pressurizada no solo e no aquífero. Os critérios estabelecidos para a avaliação dos casos selecionados foram: pedologia de caráter heterogêneo anisotrópico; condições hidrogeológicas bem definidas por pré-estudo realizado no processo de investigação ambiental; contaminação exclusiva por derivados de petróleo, disponibilidade das informações sobre a análise de risco a saúde humana, índices alvo definidos para a remediação da área segundo as metodologias do órgão ambiental, e inexistência de fase livre. Os três casos tiveram os critérios atendidos e apresentavam prazos de conclusão de seus estudos e atividades em até 12 meses. Estavam localizados nos municípios de Curitiba e São José dos Pinhais no Paraná e Laguna em Santa Catarina e foram caracterizados os meios físicos, geológicos, hidrogeológicos, características geofísicas do solo, composição e concentração dos contaminantes, dimensionamento da massa de contaminantes e proposição das campanhas e concentrações dos oxidantes. Dois casos usaram injeção de peróxido de hidrogênio (Fenton adaptado) e um caso utilizou a injeção de persulfato de sódio com ativação por peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso em meio quelado. As campanhas foram realizadas entre janeiro de 2014 e junho de 2016 nas três áreas de estudo. A degradação de compostos atingiu até 99,98% por período de injeção de peróxido de hidrogênio em reação Fenton adaptada e até 99,9% para o persulfato de sódio com média de degradação acima de 85%.

Palavras-chave: oxidação química, remediação, passivo ambiental, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio, estudo de caso.

## ABSTRACT

Water resources are limited and must be protected from being destroyed. Thus, the contamination of this resource must be carried out in order to mitigate accidents, as is the case of oil spills. The purpose of this paper was the comparative evaluation of the use of in situ chemical oxidation techniques for the remediation of aquifers contaminated by petroleum products in areas of resale and distribution of fuels. Three remediation projects were selected with the use of chemical oxidants by pressurized injection in soil and in the aquifer. The criteria established for the evaluation of the selected cases were: anisotropic heterogeneous pedology, well-defined hydrogeological conditions by pre-study carried out in the environmental investigation process, exclusive contamination by petroleum derivatives, availability of information on human health risk analysis, target indexes defined for the remediation of the area according to the methodologies of the environmental agency, and no free phase identify. The three cases had the criteria met and presented deadlines for completion of their studies and activities within the 12-month period. These cases were located in the municipalities of Curitiba, São José dos Pinhais in Paraná and Laguna in Santa Catarina and were characterized morphology, geological, hydrogeological, geophysical media, composition and concentration of the contaminants, dimensioning of the contaminants mass and the proposition of the campaigns and concentrations of the oxidants. Two cases were used for the injection of hydrogen peroxide (Fenton adapted) and one case for the injection of sodium persulfate with activation by hydrogen peroxide and ferrous sulfate in chelated medium. The campaigns were carried out between January 2014 and June 2016 in the three study areas. The degradation percentages of compounds reached 99.98% per point and injection period for hydrogen peroxide in adapted Fenton reaction and up to 99.9% for sodium persulfate with an average degradation above 85%.

Keywords: chemical oxidation, remediation, environmental liability, hydrogen peroxide, sodium persulfate, case study.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CONFIGURAÇÃO DAS ZONAS SATURADA INTERMEDIÁRIA E INSATURADA DO AQUIFERO. ....	26
FIGURA 2 - PANORAMA DE TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO NO ESTADO DE SÃO PAULO. ....	30
FIGURA 3 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE AC (ÁREAS CONTAMINANDAS). ....	40
FIGURA 4 - METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE RISCO À SAÚDE HUMANA. ....	42
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DE CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO, ASTM 204-01. ....	43
FIGURA 6 – ANÉL METÁLICO PARA COLETA DE AMOSTRAS INDEFORMADAS....	47
FIGURA 7 - MEDIDOR PORTÁTIL DE GASES GÁSALERTMICROPID5 DURANTE A MEDIÇÃO DE CAMPO, CASO -A. ....	50
FIGURA 7 - EQUIPAMENTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTE E MONITORAMENTO LOCAL.....	57
FIGURA 8 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA MODELADA DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM FEVEREIRO DE 2015. CASO - A. ....	67
FIGURA 9 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA MODELADA REMANESCENTE DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM MARÇO DE 2016. CASO - A. ....	69
FIGURA 11 - GRÁFICO DE ETILBENZENO, CASO - A. ....	72
FIGURA 12 - GRÁFICO DE TOLUENO, CASO - A. ....	73
FIGURA 13 - GRÁFICO DE XILENOS TOTAIS, CASO - A. ....	73
FIGURA 14 - GRÁFICO DE NAFTALENO, CASO - A. ....	74
FIGURA 15 - CINÉTICA DE EQUILÍBRIO ENTRE CONCENTRAÇÃO DISSOLVIDA E VELOCIDADE SUBTERRÂNEA DO AQUIFERO NO EFEITO RICOCHETE. ....	75
FIGURA 16 - CONCENTRAÇÃO DE BTX E VARIAÇÃO DE COT DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR GASOLINA UTILIZANDO-SE FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV-A... 76	
FIGURA 17 - CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM ESCALA NORMAL, CASO - A. ....	77
FIGURA 18 - GRÁFICO DE COMPOSTOS POR PERÍODO NO POÇO PM-02, CASO - A. ....	78
FIGURA 19 - MAPA DE PLUMA MODELADA DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM OUTUBRO DE 2013. CASO - B. ....	84
FIGURA 20 - MAPA DE LOCAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA DEGRADADA EM JUNHO DE 2015 CASO - B. ....	87
FIGURA 21 - GRÁFICO DE BENZENO, CASO - B. ....	89
FIGURA 22 - GRÁFICO DE ETILBENZENO, CASO - B. ....	90
FIGURA 23 - GRÁFICO DE TOLUENO, CASO – B. ....	90
FIGURA 24 - GRÁFICO DE XILENOS TOTAIS, CASO - B. ....	91
FIGURA 25 - GRÁFICO DE NAFTALENO, CASO - B. ....	92
FIGURA 26 - CONCENTRAÇÃO DE NAFTALENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO, CASO - B. ....	93
FIGURA 27 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-15, CASO - B. ....	93

FIGURA 28 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-24, CASO - B. ....	94
FIGURA 29 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-11, CASO - B. ....	94
FIGURA 30 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-12, CASO - B. ....	95
FIGURA 31 - MAPA DE LOCAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA INFERIDA DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM FEVEREIRO DE 2015. CASO - C. ....	102
FIGURA 32 - MAPA DE LOCAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA INFERIDA REMANESCENTE DE CONTAMINANTE POR BENZO(A)ANTRACENO EM JUNHO DE 2016. CASO - C. ....	104
FIGURA 33 - GRÁFICO DE BENZENO, CASO - C. ....	106
FIGURA 34 - GRÁFICO DE ETILBENZENO, CASO - C. ....	106
FIGURA 35 - GRÁFICO DE TOLUENO, CASO - C. ....	107
FIGURA 36 - GRÁFICO DE XILENOS TOTAIS, CASO - C. ....	108
FIGURA 37 - GRÁFICO DE NAFTALENO, CASO - C. ....	108
FIGURA 38 - GRÁFICO DE BENZO(A)ANTRACENO, CASO - C. ....	109
FIGURA 39 - GRÁFICO DE BENZENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO, CASO - C. ....	110
FIGURA 40 - GRÁFICO DE VARIAÇÃO DO CRISENO E NAFTALENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO, CASO - C. ....	111

## LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - PRINCIPAIS CONSTITUINTES, PROPRIEDADES E PROCESSO DE OBTENÇÃO DA GASOLINA. ....	21
TABELA 02 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA E DO DIESEL. ....	22
TABELA 03 - POTENCIAL DE OXIREDUÇÃO DOS OXIDANTES E PRODUTOS DE REAÇÃO. ....	35
TABELA 04 - CARACTERÍSTICAS E PERSISTÊNCIA A REAÇÃO NO SOLO POR OXIDANTE. ....	36
TABELA 05 - MÉTODO ANALÍTICO LABORATORIAL POR GRUPO DE COMPOSTOS ANALISADOS. ....	50
TABELA 06 - CONCENTRAÇÃO DE REAGENTES QUÍMICOS. ....	54
TABELA 07 - PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO. ....	62
TABELA 08 - CÁLCULO DE VELOCIDADE REAL DE FLUXO SEGUNDO LEI DE DARCY. ....	63
TABELA 09 - CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS EM SOLO AVALIADAS NO ESTUDO DE INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO. ....	64
TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS EM ÁGUA AVALIADAS NO ESTUDO DE INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO. ....	65
TABELA 11 - ESTIMATIVA DE MASSA DE CONTAMINANTES. ....	68
TABELA 12 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A. ....	71
TABELA 13 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA ETILBENZENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A. ....	72
TABELA 14 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA TOLUENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A. ....	72
TABELA 15 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA XILENOS EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A. ....	73
TABELA 16 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA NAFTALENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A. ....	73
TABELA 17 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO NO POÇO PM-02 EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A. ....	77
TABELA 18 - CÁLCULO DE VELOCIDADE REAL DE FLUXO SEGUNDO LEI DE DARCY. ....	79
TABELA 19 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM SOLO DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE SETEMBRO DE 2012 E AGOSTO DE 2013. ....	81
TABELA 20 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM ÁGUA DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE NOVEMBRO DE 2012. ....	82
TABELA 21 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM ÁGUA DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO DE NOVEMBRO DE 2012. ....	83
TABELA 22 - CÁLCULO DE MASSA DE CONTAMINANTES. ....	85
TABELA 23 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - B. ....	89

TABELA 24 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA ETILBENZENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - B.....	89
TABELA 25 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA TOLUENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - B. ....	90
TABELA 26 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA XILENOS TOTAIS EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - B. ....	91
TABELA 27 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA NAFTALENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - B.....	91
TABELA 28 - CÁLCULO DE VELOCIDADE REAL DE FLUXO SEGUNDO LEI DE DARCY.....	97
TABELA 29 - PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO. ....	97
TABELA 30 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM SOLO DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE FEVEREIRO DE 2015, CASO C. ....	99
TABELA 31 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM ÁGUA DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE FEVEREIRO DE 2015, CASO C. ....	100
TABELA 32 - CÁLCULO DE MASSA DE CONTAMINANTES. ....	103
TABELA 33 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C. ....	105
TABELA 34 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA ETILBENZENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C.....	106
TABELA 35 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA TOLUENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C. ....	107
TABELA 36 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA XILENOS TOTAIS EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C. ....	107
TABELA 37 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA NAFTALENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C.....	108
TABELA 38 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZO(A)ANTRACENO EM $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C.....	109

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ACBR – Ações Corretivas Baseadas no Risco  
ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos  
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
CG – Cromatografia Gasosa  
COV – Composto Orgânico Volátil  
CMA – Concentrações Máximas Aceitáveis  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
CQI – Composto Químico de Interesse  
CREA – Conselho Regional de Engenharia e Arquitetura  
CSAO – Caixa Separadora de Água e Óleo  
C.O – Características Organolépticas  
DC – Diesel Comum  
EPA – Environmental Protection Agency  
GAC – Gerenciamento de Áreas Contaminadas  
GC – Gasolina Comum  
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo  
GS – Gasolina Supra  
GP – Gasolina Podium  
ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council  
ISCO – In Situ Chemical Oxidation  
K – Condutividade Hidráulica  
LD – Limite de Detecção  
Log POW – logaritmo do coeficiente de partição óleo/água  
LQ – Limite de Quantificação  
MTBE – Metil-terc-butil éter  
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora  
NC – Não Calculado  
nd – Não Detectado

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

PDAF – Parede Dupla de Aço/Fibra

PB – Poço de Bombeamento

PM – Poço de Monitoramento

PME – Poço de Monitoramento Existente

POA – Processo Oxidativo Avançado

PP – Poço Provisório

QAV – Querosene de Aviação

RCRA – Resource Conservation and Recovery Act

SASC – Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis

SVE – Soil Vapor Extration

TPH – Total Petroleum Hydrocarbons

UTM – Universal Transverse Mercator

VRQ – Valores de Referência de Qualidade

V/V – Volume/Volume

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	19
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1	COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO.....	20
2.2	O CONTEXTO HISTÓRICO.....	24
2.3	SOLO E ÁGUA.....	25
2.4	TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO .....	28
2.5	REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR OXIDANTES QUÍMICOS .....	31
2.6	PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO POR REAÇÃO DE FENTON .....	34
2.7	PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO POR PERSULFATO DE SÓDIO .....	36
2.8	MONITORAMENTO.....	37
2.9	AVALIAÇÕES DE RISCO À SAÚDE HUMANA .....	38
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1.	ETAPAS DA PESQUISA.....	45
3.2.	SELEÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO DE CASO E CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA E GEOLÓGICA .....	45
3.2.1	Características do solo e aquífero local .....	46
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES .....	49
3.3.1	Determinação do perfil da pluma de contaminação do solo por BTEX e HPA ....	49
3.3.2	Determinação da massa de contaminante em solo (saturada + insaturada) .....	52
3.3.3	Determinação da massa de contaminante dissolvido na fase saturada.....	52
3.3.4	Fração de carbono orgânico do solo.....	53
3.4	PROPOSIÇÕES DOS OXIDANTES E REAGENTES.....	53

3.4.1	Demanda química de oxigênio para a oxidação do carbono orgânico total e do benzeno .....	55
3.5	DIMENSIONAMENTO E CAMPANHAS DE APLICAÇÕES DOS OXIDANTES .....	56
3.5.1	Equipamentos de aplicação e medição.....	57
3.5.2	Poços de injeção.....	57
3.6	MONITORAMENTO PERIÓDICO .....	58
3.6.1	Plano de amostragem e coletas.....	58
3.7	CÁLCULO DA FRAÇÃO DE VARIAÇÃO .....	59
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>61</b>
4.1	CASO A – CURITIBA.....	61
4.1.1	Características geológicas e geomorfológicas .....	61
4.1.2	Características hidrológicas e geofísicas .....	62
4.1.3	Características da contaminação .....	63
4.1.4	Estimativa da massa de contaminantes .....	68
4.1.5	Dimensionamento das campanhas de injeção.....	68
4.1.6	Degradação dos poluentes para diferentes campanhas .....	70
4.2	CASO B – LAGUNA.....	78
4.2.1	Características geológicas e geomorfológicas .....	78
4.2.2	Características hidrológicas e geofísicas .....	79
4.2.3	Estimativa da massa do contaminante.....	80
4.2.4	Definição da massa de contaminantes .....	85
4.2.5	Dimensionamento das campanhas de injeção.....	85
4.2.6	Degradação dos poluentes para diferentes campanhas .....	87
4.3	CASO C – SÃO JOSÉ DOS PINHAIS .....	95
4.3.1	Características geológicas e geomorfológicas .....	95
4.3.2	Características hidrológicas e geofísicas .....	96
4.3.3	Características da contaminação .....	97
4.3.4	Definição da massa de contaminantes .....	102
4.3.5	Dimensionamento das campanhas de injeção.....	103
4.4	COMPARAÇÃO GERAL DOS CASOS.....	111



<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>114</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO III.....</b>	<b>136</b>
<b>ANEXO IV .....</b>	<b>147</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos no mundo tem se agravado nesta última década de forma acelerada. Suas razões são avaliadas, porém os principais argumentos são o aumento populacional acelerado dos grandes centros, políticas públicas falhas no gerenciamento dos recursos hídricos e tratamentos pouco eficientes de seus rejeitos sanitários urbanos.

Nos históricos de gestão das bacias hidrográficas na região sudeste do Brasil, particularmente nas regiões das capitais de São Paulo e Rio de Janeiro, foi constatado um período de seca e racionamento, devido à má gestão de seus reservatórios e ao alto consumo que a população estava acostumada. Para sanar este problema foram necessárias obras emergenciais de saneamento e à intervenção do poder público em prol de projetos de racionamento e de incentivo à redução do consumo.

Desta forma se faz necessária a constante avaliação das fontes e reservatórios de água, bem como a preocupação com a sua manutenção e preservação.

A água subterrânea torna-se uma alternativa por armazenar e prover grandes quantidades deste recurso, com qualidade superior a explorada em rios e nascentes. Quando a gestão é bem sucedida, a exploração sustentável de aquíferos profundos torna-se uma solução em áreas com deficiência.

Conforme apresentado no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 1999) a contaminação do solo e de águas subterrâneas torna-se mais grave quando localizada em grandes centros urbanos e industriais, o encaminhamento de soluções para este problema deve contemplar um conjunto de medidas que assegurem tanto o conhecimento de suas características e dos impactos por elas causados quanto da criação e aplicação de ferramentas necessárias à tomada de decisões, bem como a forma e os níveis de intervenção mais adequados.

As atividades relacionadas à produção, transporte, armazenamento e distribuição de combustíveis são inevitáveis e envolvem sérios riscos de contaminações, principalmente por derramamentos acidentais. O comércio e a distribuição de combustíveis são realizados no Brasil desde a década de 20, porém sua difusão se tornou mais evidente a partir da década de 30, época da construção da primeira refinaria no Rio Grande do Sul e conseqüentemente a difusão de distribuidoras e redes de combustíveis pelos demais estados.

No cadastro de áreas contaminadas disponibilizadas pela CETESB, existem 5376 áreas cadastradas como contaminadas ou reabilitadas. Destas apenas 680 apresentam-se reabilitadas para uso declarado, ou seja, restando assim 4696 áreas com contaminações em solo ou água subterrânea que necessitam de processos de monitoramento e remediação para sua recuperação (CETESB, 2015).

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC) configura um dos maiores desafios da gestão ambiental, possibilitando a reocupação de áreas contaminadas ou em processo de recuperação em todo o mundo, por meio da minimização e controle dos riscos (MORAES, TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

O processo de recuperação destas áreas com a remoção de poluentes orgânicos representa um dos maiores desafios tecnológico da gestão ambiental de áreas contaminadas, pois por inúmeras vezes os tratamentos convencionais demonstraram-se incapazes de fazê-lo de forma eficiente. Nos últimos 10 anos, o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se destacado pela alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos de forma rápida e a baixo custo (TEIXEIRA e CANELA, 2004). Porém, existem poucos estudos de caso com avaliações locais de remoção observadas no uso de oxidantes químicos para a decomposição de derivados de combustíveis de petróleo.

Pequenos passos são dados diariamente rumo à conscientização dos gestores na resolução de problemas oriundos da contaminação de áreas. A avaliação precoce e a tomada de decisão no início do processo tornam-se as melhores ferramentas na redução dos impactos gerados em áreas contaminadas, assim como o uso de técnicas consagradas e adequadas as condições e o contaminante reduzem os custos e o tempo de remediação nos processos de reabilitação de áreas contaminadas.

Neste trabalho são apresentados os dados de três estudos de caso com processos de remediação por oxidação química em subsuperfície para tratamento de áreas contaminadas por derivados de petróleo. Estas áreas foram selecionadas conforme suas características geológicas, pedológicas, hidrogeológicas e de seus contaminantes para a determinação dos oxidantes químicos a serem utilizados e os prazos de tratamento.

As condições hidrogeológicas e características dos contaminantes foram utilizadas para a escolha do oxidante apropriado para cada estudo de caso e

dimensionamento das campanhas de aplicação destes agentes oxidantes, bem como sua periodicidade.

Foram selecionadas áreas com contaminação em fase dissolvida e retida, excluindo as áreas com contaminação em fase livre ou com produto sobrenadante. Na existência de produto em fase livre e residual, recomenda-se o uso de outras tecnologias de remediação anteriormente à oxidação química para que a remediação seja eficiente, segura e de custo viável (USEPA, 2006).

As áreas selecionadas têm como atividade principal o comércio e distribuição de combustíveis e estão localizadas em áreas mistas, ou seja, comerciais e residenciais.

Os processos de remediação tiveram duração variável entre seis e quinze meses com monitoramentos trimestrais para o controle da eficiência do processo de remediação. Os resultados foram comparados entre as áreas estudadas para avaliação da eficiência de seus processos e procedimentos.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de duas técnicas de oxidação química, sistema tipo Fenton com adição de sulfato ferroso em meio quelado ou persulfato de sódio com adição de peróxido de hidrogênio, para a degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo em áreas de revenda e distribuição de combustíveis.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar áreas contaminadas com derivados de petróleo e contendo características hidrogeológicas similares e bem definidas.
- Apresentar as condições geológicas, hidrogeológicas e o tipo de contaminante existente nas áreas.
- Avaliar as condições da área e selecionar os agentes oxidantes de acordo com as propriedades anteriores.
- Analisar o grau de degradação provocada pelos agentes oxidantes em solo e água subsuperficial, e inferir os fenômenos envolvidos.
- Comparar a efetividade das técnicas utilizadas com estudos relatados similares.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO

Os derivados combustíveis de petróleo mais utilizados, comercialmente, no Brasil são o óleo diesel, gasolina C, gás liquefeito de petróleo (GLP) e o querosene de aviação (QAV), alcançando valores da ordem de 52 milhões de litros de diesel e 36 milhões de litros de gasolina consumidos em 2013 segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2013).

A gasolina e o diesel são misturas complexas de mais de 200 compostos químicos. A gasolina comercial é composta por hidrocarbonetos que contém entre 4 e 12 carbonos e a maior parte destes são classificados como aromáticos e alifáticos. Dentre os compostos aromáticos destacam-se os BTEX, caracterizados como Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos. Entre os alifáticos destacam-se o penteno, o butano e o octano. Os compostos aromáticos tendem a ter maior toxicidade que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos (SPEIGHT, 2006).

O óleo diesel contém cadeias de hidrocarbonetos entre 8 e 25 carbonos, apresenta densidade, peso molecular e viscosidade maiores do que a gasolina. A composição química do diesel é caracterizada por frações leves de querosene e nafta (5 a 10% da concentração) e frações de óleos leves com temperatura de destilação entre 160°C e 380°C, que são obtidas por craqueamento catalítico de petróleo (SPEIGHT, 2006).

Dentre os aditivos utilizados no diesel, tem-se anticorrosivos, antioxidantes, antiespumantes, desemulsificantes, desativadores de metais, dissipadores de cargas elétricas, detergentes, dispersantes, melhoradores de lubricidade, escoamento e número de cetano (SPEIGHT, 2006; AGUIAR *apud* BITTENCOURT, 2013).

Segundo a ANP (2013) e Speight (2006), a gasolina é um combustível basicamente composto por hidrocarbonetos, em menor quantidade por produtos oxigenados, como, etanol, metanol ou metil-terc-butil éter (MTBE), além de compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, compostos metálicos, estes em baixas concentrações. Sua produção é realizada por processos de destilação e craqueamento catalítico, demais processos são utilizados na produção da mistura comercial de gasolina (TABELA 1). Além destes compostos, especificamente no Brasil, ocorre a

adição de álcool etílico hidratado variando de 18 a 27,5% conforme a Lei N° 13.033 de 24 de setembro de 2014 (BRASIL, 2014).

TABELA 01 - PRINCIPAIS CONSTITUINTES, PROPRIEDADES E PROCESSO DE OBTENÇÃO DA GASOLINA.

<b>Grupo de Constituintes</b>	<b>Átomos de Carbono</b>	<b>Processo de Obtenção</b>	<b>Faixa de Ebulição (°C)</b>
n-butano e iso-butano	4	Destilação e Craqueamento Catalítico	Zero
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos.	5 a 8	Destilação	30 - 120
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos.	8 a 12	Destilação	90 - 215
Parafínicos e olefínicos normais e ramificados, aromáticos e naftênicos.	5 a 12	Craqueamento Catalítico	40 - 215
Parafínicos normais e ramificados e aromáticos.	5 a 10	Reforma Catalítica	40 - 215
Parafínicos ramificados e normais.	5 a 8	Alcoilação	40 - 150
Parafínicos ramificados e normais.	5 e 6	Isomerização	30 - 80
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos.	5 a 12	Hidrocraqueamento Catalítico	40 - 215
Parafínicos e olefínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos.	5 a 10	Coqueamento Retardado	30 - 150

FONTE: PETROBRAS, 2015.

Segundo Speight (2006), dentre os constituintes do óleo diesel, os hidrocarbonetos saturados (alcanos) de cadeias longas (C10 a C20) são os majoritários, com faixas de temperatura de ebulição variando de 174 a 344 °C. Também estão presentes os cicloalcanos alquilados, tais como os alquilociclohexanos, os decahidronaftalenos e os perhidrofenantrenos. Os teores de componentes naftênicos dependem do petróleo originário e das misturas utilizadas, bem como dos parâmetros de processamento do óleo cru.

Os compostos aromáticos presentes no óleo diesel comercial incluem os alquilbenzenos, indanos, naftalenos, tetralenos, bifenís, acenaftenos, fenantrenos, crisenos e pirenos, sendo que os presentes em maior abundância são os diaromáticos com estrutura do tipo naftaleno. Além destes três tipos de hidrocarbonetos, que na sua estrutura química apresentam somente carbono e hidrogênio, existem em menor quantidade compostos contendo heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio (SPEIGHT, 2006).

A composição final dos combustíveis comercializados varia em função do petróleo originário, do processamento utilizado e dos aditivos utilizados para minimizar os efeitos sob o meio ambiente, aumentar o desempenho ou reduzir desgastes mecânicos. Independente dessas variáveis, os combustíveis (TABELA 02) devem obedecer às normas estabelecidas pela ANP (2013).

TABELA 02 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA E DO DIESEL.

PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA	GASOLINA	DIESEL	UNIDADE
Aspecto	Líquido límpido e amarelado (isento de materiais em suspensão).	Líquido límpido (isento de material em suspensão)	-
Ponto de fusão/congelamento	Não disponível	-40 / 6	°C
Ponto de ebulição	> 35	150	°C
Ponto de fulgor	< -43	38	°C
Taxa de evaporação	> 1	Não disponível	-
Pressão de vapor	79	0,4	kPa a 40°C
Solubilidade	Insolúvel em água. Solúvel em solventes orgânicos	Insolúvel em água. Solúvel em solventes orgânicos	-
Coefficiente de partição n-octanol/água	2 – 7	7,22 (estimado)	Log kow
Densidade	0,73 – 0,77	0,82 – 0,86	a 20°C
Parte volátil	100%	Não disponível	V/V
Faixa de destilação	27 – 220	100 – 400	°C a 101,325 kPa
Viscosidade	Não disponível	2,5 – 5,5	cSt a 40°C

FONTE: PETROBRAS, 2015.

O uso de derivados combustíveis de petróleo está disseminado em todas as cadeias produtivas, de serviços e especialidades. Seu uso possibilita a geração de energia, calor, movimento e diversos outros benefícios às atividades e a economia. Por este motivo a remoção completa desta fonte geradora de trabalho mecânico é considerada nula. Porém, em muitas atividades sua substituição parcial ou completa pode ser realizada de forma gradativa a fim de disponibilizar este recurso apenas para funções específicas ou especiais.

O caráter mutagênico e carcinogênico dos compostos orgânicos combustíveis derivados de petróleo tem motivado estudos no Brasil e internacionalmente, tanto pelos



efeitos bioacumulativos destes compostos no meio ambiente quanto pela dificuldade de tratamento e remoção em subsuperfície (DONAIRE, 2007).

Os hidrocarbonetos são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em vários tipos de configurações estruturais, basicamente divididos em dois grupos, os alifáticos e os aromáticos. Na classificação estrutural dos alifáticos existem quatro classes denominadas alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos. Os aromáticos são divididos em monoaromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (BAIRD, 2002).

Dentre os principais contaminantes derivados do petróleo, degradados pelos processos oxidativos avançados, o benzeno é considerado o mais problemático pela sua característica carcinogênica, seu grau de volatilização e alto índice de mobilidade em subsuperfície, mesmo se tratando de um solvente apolar (DONAIRE, 2007; HULING e PIVETZ, 2006).

Outras substâncias como o tolueno, etilbenzeno e xilenos correspondem ao grupo dos hidrocarbonetos voláteis monoaromáticos chamados BTEX. Estes são os componentes presentes, em maioria na gasolina, que possuem maior solubilidade e mobilidade em água e, portanto, são os primeiros contaminantes a atingir os aquíferos. O uso do etanol como antidetonante da gasolina em proporções que variam de 20 a 25% na mistura, provoca o efeito de co-solvência do produto sobrenadante de combustível, bem como da fase aquosa. Mesmo a gasolina sendo imiscível em água, com a adição de etanol os compostos de BTEX e HPA da gasolina brasileira apresentam um aumento da mobilidade e solubilidade, dificultando a biodegradação natural destes compostos e ampliando plumas destes contaminantes (CORSEUIL e MARINS, 1998).

Os compostos existentes no óleo diesel e óleos lubrificantes possuem cadeias mais longas, sendo assim, mais viscoso, o que contribui para a menor mobilidade e solubilidade em água, quando comparados à gasolina, porém esses também apresentam plumas de fase dissolvida relacionadas aos compostos semi-voláteis ou alifáticos analisados laboratorialmente como HPAs (DONAIRE, 2007; BAIRD, 2002).

## 2.2 O CONTEXTO HISTÓRICO

O solo e os aquíferos superficiais são os destinos de muitos compostos químicos compreendidos por isso como poluentes. A contaminação por derivados de petróleo se tornou o principal foco de avaliações e investigações ambientais por sua disseminação e uso generalizado em praticamente todos os setores industriais, produtivos e de serviços (TEIXEIRA e CANELA, 2004).

Há aproximadamente 40 anos surgiram às primeiras preocupações com contaminações de solo e aquíferos e iniciaram-se os estudos na área de avaliação de contaminações em águas subterrânea e com eles as primeiras normativas e diretrizes a este respeito. Até os anos 70 havia pouca ou nenhuma regulamentação com relação à proteção do solo e das águas subterrâneas no mundo.

Segundo a EPA (Environmental Protection Agency) em meados dos anos 70, os primeiros casos de contaminação de água subterrânea foram detectados nos Estados Unidos da América (EUA) e somente em 1976 o Congresso Americano aprovou a primeira normativa sobre o descarte de resíduos sólidos e perigosos, a RCRA *Resource Conservation and Recovery Act*. Em 1986 foram criadas emendas a esta resolução que possibilitaram a EPA o cadastramento de áreas contaminadas relacionadas ao armazenamento de combustíveis e outras substâncias em tanques subterrâneos (EPA, 2016).

No Brasil, o primeiro direcionamento na avaliação de contaminações de recursos hídricos ocorreu por meio da criação da Política Nacional do Meio Ambiente em 1981, quando foram estabelecidas as primeiras estruturas e órgãos de aplicação da Lei por parte da União, assim foi estabelecido o IBAMA pela Lei Nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989 e o CONAMA, órgãos executivos e deliberativos do SISNAMA e do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2015; MMA, 2016).

A EPA disponibiliza diversos trabalhos e estudos de caso com o uso de agentes oxidantes em áreas contaminadas dos EUA. Os trabalhos iniciais neste tema foram realizados em 1973 com o uso do ozônio no tratamento de águas e efluentes, principalmente industriais. Porém, somente entre 1985 e 1990, os primeiros processos para a degradação de contaminantes orgânicos foram estudados e disponibilizados como podem ser vistos nos *Field Application of In Situ Remediation Technologies* da EPA. Em 1998, a USEPA publicou o *Handbook of Advanced Oxidation Processes*,

reconhecendo a sua importância, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta área (TEIXEIRA e CANELA, 2004).

Já, no Brasil, existem estudos sobre processos oxidativos avançados em escala laboratorial, porém, não foram identificadas estudos com técnicas oxidativas em ensaios piloto de campo com a criação de índices ou variações de remoção por agente oxidante.

No Paraná e em Santa Catarina, não há números oficiais divulgados sobre áreas conhecidamente contaminadas; entretanto, no Paraná existem mais de 5.482 postos de combustíveis e Santa Catarina têm 3.572 registros de postos segundo a ANP (2015). Pelo grande número de áreas com alto potencial de contaminação nas regiões sul e sudeste, há a necessidade de técnicas de remediação eficientes, de baixo custo e curto tempo de recuperação, com o propósito de reduzir o risco destes contaminantes e seus efeitos.

Nos EUA, os oxidantes químicos aplicados em processos de descontaminação de efluentes têm sido usados em larga escala desde meados dos anos 80. A primeira aplicação local do processo de remediação por oxidação química foi realizada em 1984 (SIEGRIST *et al.*, 2011). No Brasil, a aplicação desta técnica é mais recente (data dos anos 90) com processos adaptados por empresas nacionais de técnicas americanas desenvolvidas e estudadas pela EPA e ITRC.

## 2.3 SOLO E ÁGUA

Segundo Fetter (2011), os solos superficiais da terra são constituídos por três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida contém material mineral e matéria orgânica. A matéria orgânica provém da decomposição de plantas e animais. A fase líquida é composta por água contendo minerais dissolvidos. A fase gasosa é composta por vapor de água e outros gases em concentrações similares às presentes na atmosfera.

As proporções de matéria sólida, matéria orgânica e inorgânica dependem da rocha originária do solo e seus constituintes.

A área do solo onde estas fases são observadas são chamadas de zonas insaturada e zona saturada (FETTER, 2001; FEITOSA e MANOEL, 2000).

A zona saturada, ou de saturação, está situada abaixo da superfície freática e apresenta todos os poros e vazios do solo preenchidos por água. A superfície freática

constitui o local geométrico dos pontos em que a água está submetida à pressão igual à atmosférica. A zona insaturada, vadosa ou de aeração, situa-se entre a superfície freática e a superfície do terreno e nela os poros são parcialmente preenchidos por gases e água, de baixo para cima esta zona se divide em outras três: zona capilar, zona intermediária e zona de água no solo ou de evapotranspiração (FEITOSA e MANOEL, 2000). A FIGURA 1 apresenta as zonas descritas.

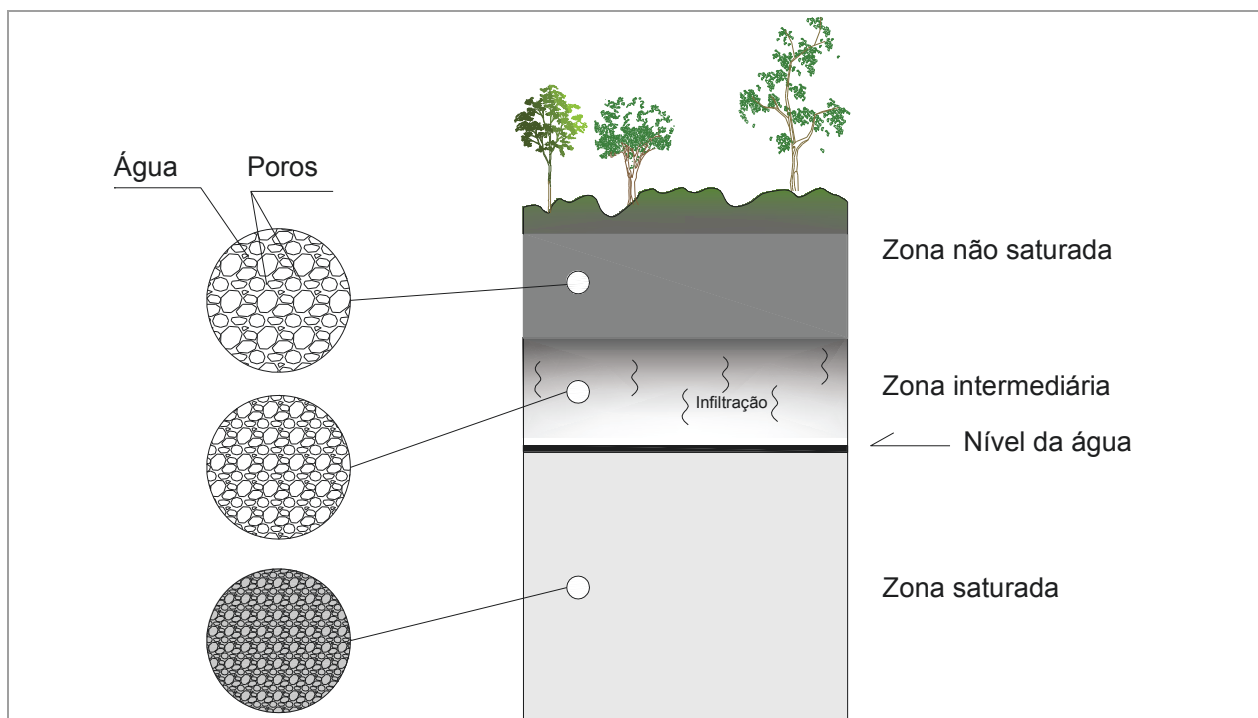


FIGURA 1 - CONFIGURAÇÃO DAS ZONAS SATURADA INTERMEDIÁRIA E INSATURADA DO AQUÍFERO.

FONTE: ADAPTADO DE HIRATA 2004.

Também segundo Fetter (2001), a fase sólida da zona vadosa pode consistir de solos provenientes da alteração e decomposição de rochas e sedimentação de minerais transportados pela ação tropogênica, como por exemplo, os minerais desagregados e selecionados, como os provenientes de praias e dunas. Grãos menores podem ser envolvidos por matéria orgânica formando material de granulometria maior chamados de agregados orgânicos. Esses materiais tem a capacidade de se orientar conforme se depositam formando as estruturas do solo. Assim, as estruturas do solo são determinadas por deposições de diferentes matérias minerais com granulometrias diferentes ou não.

Os fluxos de água subterrânea assim como os processos de transporte de contaminantes são regidos pelas características geológicas, hidrogeológicas e da interação dos contaminantes com o meio físico.

Os sistemas geológicos, assim como a distribuição dos aquíferos e aquíferos são controlados pela litologia, estratigrafia e a estrutura das formações geológicas. A litologia trata das composições minerais das rochas e solos, bem como o tamanho de grãos, o grau de compactação de sedimentos e arcabouços geológicos. As estratigrafias descrevem as relações geométricas e cronológicas entre os vários elementos constituintes do sistema geológico, tais como lentes, camadas e formações de origem sedimentar. A estrutura diz respeito às características geométricas produzidas no sistema geológico de formação após a deposição ou cristalização (FEITOSA e MANOEL, 2000; IBP, 2004).

Os aquíferos não produtivos podem ser divididos em aquícludes e aquíferos. Aquíclude é qualquer formação geológica que contenha água, mas são incapazes de transmiti-la devido a sua impermeabilidade (ex.: argilitos e folhelhos). Já um aquífero é uma formação geológica que contém água, são pouco permeáveis (ex.: arenitos muito argilosos e siltitos) e devido a essa baixa permeabilidade transmitem a água de forma lenta, inviáveis para a exploração (FEITOSA e MANOEL, 2000).

Os contaminantes podem migrar ou serem retidos por estas estruturas, em aquíferos heterogêneos podem ser observados aquíferos contaminados separados de aquíferos diferentes não contaminados (IBP, 2004). Desta forma, torna-se mais evidente a necessidade de avaliações detalhadas das contaminações em profundidade e extensão.

Segundo Feitosa e Manoel (2000) os aquíferos são divididos em dois tipos distintos:

a) Aquíferos confinados: Também chamados de aquíferos sob pressão. Apresentam pressão no topo maior do que a pressão atmosférica e podem ser subdivididos em drenantes ou não drenantes. Os aquíferos drenantes apresentam pelo menos uma das suas camadas litosféricas permeáveis, permitindo a entrada ou saída de fluxo pelo topo ou base do aquífero. Já os aquíferos não drenantes têm as camadas do topo e base impermeáveis, assim um poço que perfura essas camadas possibilita o alívio de pressão e fluxo no sentido da perfuração.

b) Aquífero livre: Também chamado de freático ou não confinado. É aquele cujo limite superior é uma superfície freática, na qual todos os pontos se encontram à pressão atmosférica. As áreas de recarga dos aquíferos confinados são aquíferos livres através dos quais os excessos de água da chuva conseguem penetrar por infiltração. Os aquíferos livres também podem ser classificados como confinantes ou não confinantes.

Em função da densidade dos contaminantes a serem estudados neste trabalho os aquíferos livres, chamados de freáticos são os mais propícios a este tipo de contaminação e apresentam maior fragilidade em função de sua dinâmica e velocidade de fluxo.

Os vazamentos gerados por substâncias menos densas que a água, os chamados LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*), como a gasolina, diesel e querosene, podem apresentar as seguintes fases ou etapas de contaminação (COSAN, 2008; AZAMBUJA *et al*, 2000):

- a) Residual: apresenta-se na forma de uma fina película envolvendo partículas de solo; compreende a fração retida por adsorção e por formação de filme superficial;
- b) Dissolvida: é constituída pela dissolução de compostos polares e por uma fração emulsionada; possui maior mobilidade, movimentando-se junto com a água subterrânea;
- c) Vaporizada: é a fase gasosa dos componentes voláteis;
- d) Capilar: consiste em bolhas presas por capilaridade nos vazios do solo. Forma tanto na migração do terreno até o nível freático, como quando o nível freático varia, ou mesmo durante a percolação sobre o nível freático;
- e) Livre: é a fração do óleo que, sujeita a um gradiente hidráulico, percola pelos poros do solo.

## 2.4 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Os processos de remediação podem ser divididos em técnicas físicas, físico-químicas, biológicas e de atenuação natural. Segundo a CETESB (2014), dentre as técnicas utilizadas no estado de São Paulo por empresas de consultoria em processos

de remediação, as técnicas físicas são as mais utilizadas para a remoção de contaminantes, as técnicas por processos oxidativos avançados (POA) ou oxidação química, são a sétima técnica com 206 casos de um universo de 3.147 casos.

A remoção e a disposição final são consideradas as práticas mais tradicionais e consagradas entre as técnicas de remediação de locais contaminados. Porém sua aplicação prevê planejamento e cautela a fim de evitar a intensificação de algumas vias de exposição (inalação de voláteis) e a transferência de passivo de um compartimento ambiental para outros (processos de transporte, armazenamento temporário e destinação final).

Apesar de ser uma técnica consagrada e de rápida execução, seus custos podem se tornar muito onerosos, pois devem ser considerados os custos de transporte, tratamento e disposição final do solo removido, bem como, da água subterrânea, e a recomposição das áreas por material novo. Sua aplicação também necessita da interdição do local impactado a fim de possibilitar a remoção de grandes quantidades de solo a serem destinados.

O bombeamento e tratamento é uma técnica que consistem na remoção da água contaminada por bombeamento em poços de captação para posterior tratamento e descarte ou a sua reinjeção. Comumente utilizado para a contenção de plumas e utilizado em conjunto com outras técnicas, é considerada uma técnica consagrada e de ampla utilização para a remoção de fase livre.

A extração de vapores, também conhecido como técnica de SVE do inglês *soil vapor extraction*, consiste na aplicação de vácuo em poços ou redes de valas de extração a fim de remover os contaminantes em fase gasosa para posterior tratamento. Essa técnica é muito utilizada na remoção de vapores orgânicos em aterros e compostos orgânicos voláteis derivados de combustíveis em áreas de abastecimento. Além da volatilização dos compostos também é possível a remoção de alguns hidrocarbonetos por biodegradação, isto se dá pela oxigenação do meio durante a extração, proporcionando a disponibilização de processos aeróbios de degradação CETESB (1999).

O panorama geral de projetos de remediação realizados no estado de São Paulo no ano de 2014 é apresentado na FIGURA 2.

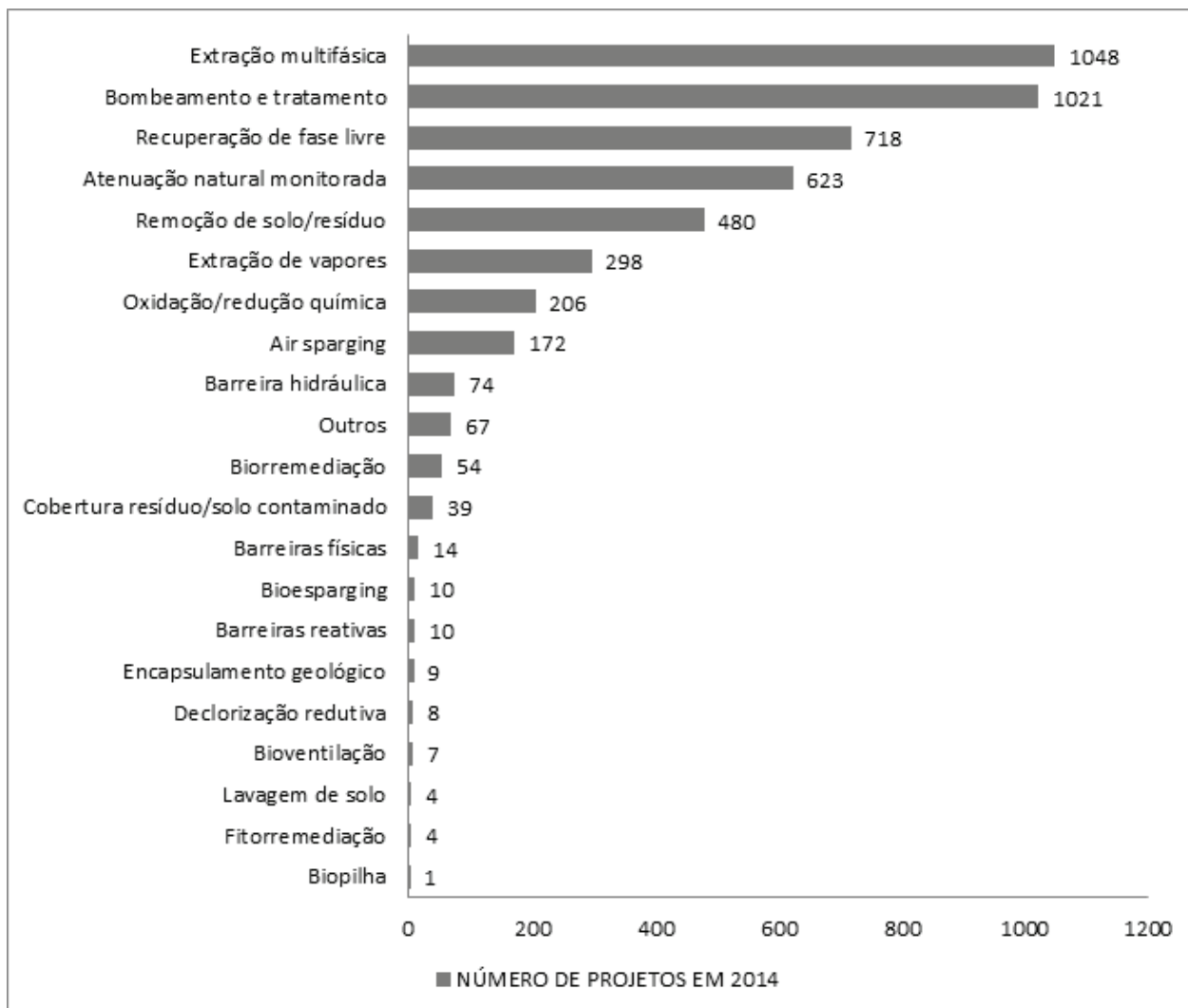


FIGURA 2 - PANORAMA DE TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO NO ESTADO DE SÃO PAULO.

FONTE: ADAPTADO DE CETESB 2014.

Dentre os processos físicos, destacam-se os processos de extração, como extrações multifásicas, bombeamento e tratamento e por fim extração de vapores. Estes processos tem atuação rápida na remoção de contaminantes em fases bem definidas, como o caso da extração de vapores, reduzindo riscos inerentes ao contaminante químico e a área impactada. Outro exemplo é o uso de técnica de bombeamento, onde por ação de bombas de alta vazão o efluente com alta taxa de contaminação é bombeado e tratado fora do local, ou seja, fora da área fonte, esta técnica é extremamente eficiente na remoção de grandes quantidades de fase livre.

O uso de técnicas conjuntas como é o caso da extração multifásica ou combinação de técnicas, possibilita a remoção dos contaminantes em fase dissolvida,



livre e adsorvida. Isto se dá pelas características dos equipamentos de extração com capacidade de remoção tanto para líquidos como gases do solo e tratamento fora da área fonte (MORAES, TEIXEIRA, MAXIMIANO, 2014).

A biorremediação de materiais sub-superficiais contaminados com compostos orgânicos corresponde à estimulação de micro-organismos, a fim de desenvolver o crescimento de cepas de organismos de interesse na degradação de compostos contaminantes no próprio local em que o contaminante se encontra (CETESB, 1999), embora em alguns casos sejam utilizados micro-organismos com capacidades metabólicas específicas.

## 2.5 REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR OXIDANTES QUÍMICOS

Mais de 80% das áreas de disposição de resíduos perigosos nos EUA tem seus aquíferos contaminados por substâncias químicas (EPA, 1998). De forma convencional, o tratamento destes aquíferos tem sido feito pela extração da água contaminada, tratando estes efluentes por diversas formas e reinjetando ou descartando o produto após o tratamento. Os contaminantes ainda perigosos extraídos são separados e dispostos conforme suas características.

Observa-se que este tipo de técnica de tratamento tem custos mais elevados e despendem de muito tempo para sua efetividade. Conseqüentemente, há um considerável interesse e investimento em alternativas ou técnicas inovadoras para o tratamento de aquíferos contaminados (EPA, 1998).

Oxidação química no local (do inglês ISCO) ou processo oxidativo avançado (POA) corresponde à injeção de um agente oxidante químico no solo e aquífero, com o propósito de degradação dos compostos contaminantes em substâncias inertes ou de menor toxicidade. Nos processos oxidativos avançados são utilizados inúmeros oxidantes, como oxigênio ( $O_2$ ), ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), sais de ferro, além de foto catalisador e da luz ultravioleta. Outros oxidantes, como persulfatos ( $S_2O_8^{2-}$ ), permanganatos e íons de prata ( $Ag^+$ ), também têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas não tanto quanto os primeiros. (TEIXEIRA, 2004)

Conforme HULING e PIVETZ (2006) existem diversos oxidantes químicos solúveis utilizados em processos ISCO, dentre os mais comuns estão: permanganato

( $\text{MnO}_4^-$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), também conhecido como Reagente de Fenton, persulfatos ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2+}$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ). As estruturas físicas do solo e tipos de reagentes indicam as condições de uso e restrições na manipulação e injeção dos reagentes oxidantes em solo. A persistência do oxidante no solo ou o tempo de reação destes compostos é de extrema importância, pois afeta o tempo de contato por advecção, o transporte por difusão e a disponibilidade do oxidante na zona alvo do estudo. Por exemplo, o permanganato e os persulfatos persistem por longos períodos de tempo, se difundem em materiais de baixa permeabilidade e por grandes distâncias. O peróxido de hidrogênio tem persistência em solo e aquífero por minutos a horas, difusão e transporte advectivo limitados. Radicais intermediários formados por outros oxidantes ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2+}$ ,  $\text{O}_3$ ) que são largamente utilizados para remediação, reagem de forma rápida e persistem por períodos curtos de tempo ( $< 1\text{s}$ ).

Entretanto, pesquisas adicionais e desenvolvimento dos métodos e técnicas ainda são necessários. A reação de Fenton em remediações por técnica de oxidação química tem sido desenvolvida em um grande número de áreas e envolvendo vários métodos e técnicas com o uso do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Em geral, reação de Fenton e oxidação química local por Fenton são complexas, envolvem inúmeras reações intermediárias, mecanismos de transporte mais complexos, e sua tecnologia continua em desenvolvimento. O ozônio ( $\text{O}_3$ ) é um forte oxidante e tem sido utilizado em solo e água subterrânea, mas sua aplicação é mais limitada que o permanganato e o reagente de Fenton em função do tempo de reação (ITRC, 2001).

Persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2+}$ ) é uma forma relativamente mais nova de oxidação que tem sido investigada em larga escala. Porém, pesquisas sobre a aplicação destes oxidantes com um número crescente de campos têm resultado em um rápido desenvolvimento da técnica. O potencial de oxidação-redução (Eh) dos agentes oxidantes é o principal fator de avaliação do grau de oxidação, porém, não mede a taxa de reação dos oxidantes para diferentes compostos orgânicos (ITRC, 2001; HULING e PIVETZ, 2006).

Condições características da área e parâmetros de campo, em conjunto com as características dos oxidantes, devem ser cuidadosamente consideradas na escolha para determinar se a técnica de oxidação é viável para o desenvolvimento em relação a outras tecnologias disponíveis, e na determinação de qual oxidante ou técnica são mais apropriadas (HULING e PIVETZ, 2006; ITRC, 2001).

Análises dos parâmetros físicos de solo e características dos contaminantes podem ser observadas em guias disponibilizados pela EPA e ITRC.

A amplitude do tratamento de passivos e da contaminação de aquíferos via oxidação é grande. Existem diversos reagentes remediadores comerciais com taxas moderadas de oxidação. No entanto, em função de suas características químicas, um grande número de contaminantes derivados destes compostos é gerado nos processos de descontaminação, os quais são passivos gerados por estes tratamentos. Misturas de vários contaminantes requerem tratamentos posteriores envolvendo tecnologias aplicadas em série para complemento dos objetivos de tratamento. Reações de oxidações químicas podem ser desenvolvidas e aplicadas tanto na zona saturada como na zona insaturada, e também sob uma variedade de ambientes hidrogeológicos (HULING e PIVETZ, 2006).

Vários estudos realizados em escala laboratorial e piloto comprovam a eficiência da degradação de compostos derivados de petróleo pelo uso de técnicas ISCO (HULING e PIVETZ, 2006; TIBURTIUS, 2008). Porém, não é comum a análise comparativa das taxas de remoção definida em ensaios piloto ou processos contínuos de tratamento em campo e as taxa obtidas em laboratório.

Por estes motivos, os trabalhos com a proposição de parâmetros e taxas de remoção são essenciais na tomada de decisão para a correta aplicação da técnica ISCO.

A execução deste estudo de caso propõe a avaliação da remoção de contaminantes em campo, considerando as condições geológicas da área e a definição dos interferentes deste processo de remediação.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente, em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. O processo, fundamentado na geração do radical hidroxila ( $\text{HO}^\cdot$ ) fortemente oxidante, permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização (FENG, 2003; SAFARZADEH-AMIRI, 1997).

Dentre as várias alternativas existentes para a produção de radical hidroxila pode ser dado destaque à fotocatalise heterogênea, principalmente na presença de

TiO<sub>2</sub>, (PIRKANNIEMI, 2002; NOGUEIRA, 1998) fotólise assistida por peróxido de hidrogênio (JUANG, 1998; CHANG, 2000) e sistemas Fenton, processos estes bastante explorados para a degradação de inúmeros poluentes orgânicos de relevância (HULING e PIVETZ, 2006).

O oxigênio é o agente oxidante mais empregado para uso geral, pois é barato e não compete com o substrato no processo de adsorção. Ele desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação e, sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do mesmo (MILLS, 1993). Assim, o cálculo necessário para o dimensionamento de reagentes e catalisadores se torna mais prático. Além disso, o oxigênio é empregado como receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação catalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais OH<sup>-</sup> (MILLS, 1993).

## 2.6 PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO POR REAÇÃO DE FENTON

O processo de oxidação por Fenton envolve especificamente a reação entre o peróxido de hidrogênio e os íons de Fe<sup>2+</sup> liberando o radical hidroxila •OH e o ferro na forma de Fe<sup>3+</sup> e íons HO<sup>-</sup>. O Fe<sup>3+</sup> reage com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou superóxido •O<sub>2</sub><sup>-</sup> formando novamente o Fe<sup>2+</sup>. Essa sequência de reações se repete até o consumo total do peróxido de hidrogênio. A partir do momento em que o peróxido injetado reage com qualquer material orgânico diferente do Fe<sup>2+</sup> esta forma de oxidação é chamada de oxidação catalítica do peróxido de hidrogênio. Como o radical hidroxila (•OH) tem um elétron não compartilhado, isto o torna altamente reativo e não específico, ou seja, não seletivo, pois ocorrerá oxidação de qualquer composto que estiver disponível a ele. Esta forma de oxidação é benéfica ao processo de remediação por oxidação, porém deve-se considerar a oxidação de qualquer composto em seu meio durante o processo, inclusive compostos orgânicos não contaminantes (HULING e PIVETZ, 2006).

Segundo Huling e Pivetz (2006), durante as taxas mais elevadas de oxidação do radical •OH observadas no processo, o transporte se limita a alguns poucos nanômetros. Assim um princípio do processo de Fenton diz que na oxidação o contaminante, o ferro bivalente e o peróxido de hidrogênio devem estar disponíveis ao mesmo tempo e no mesmo local.

Segundo o ITRC (2001), o processo de oxidação por Fenton envolve a geração de um radical, que promove a oxidação direta a partir do peróxido de hidrogênio. Este radical deve ser disponibilizado em profundidade no solo ou aquífero, através de injetores pressurizados, poços de injeção ou técnicas mistas em solo, entretanto para alcançar a oxidação do contaminante em profundidade à utilização de um metal como catalisador se faz necessária.

Diversos processos de oxidação são baseados no radical hidroxila  $\bullet\text{OH}$  o qual possui um potencial de redução alto (2,73 V) em relação aos demais oxidantes e é capaz de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos (VILLA, TROVÓ e NOGUEIRA, 2010). Os potenciais de redução dos oxidantes e reações envolvidas podem ser observados na TABELA 03.

TABELA 03 - POTENCIAL DE OXIREDUÇÃO DOS OXIDANTES E PRODUTOS DE REAÇÃO.

Oxidante e produto da reação	Eh – Potencial de oxirredução
<b>Fenton (<math>\text{H}_2\text{O}_2</math> reagentes derivados)</b>	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,8 V (peróxido de hidrogênio)
$2\bullet\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	2,8 V (radical hidroxila)
$\bullet\text{HO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,7 V (radical peridroxil)
$\bullet\text{O}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-2,4 V (radical superóxido)
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	-0,88 V (anion peridróxido)
<b>Persulfato</b>	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,1 V (persulfato)
$\bullet\text{SO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,6 V (radical sulfato)

FONTE: ADAPTADO DE HULING E PIVETZ (2006).

A persistência em solo destas reações pode variar em função da disponibilidade do oxidante, catalisador e contaminante, porém variam de alguns minutos a semanas (TABELA 4) (HULING e PIVETZ, 2006).

TABELA 04 - CARACTERÍSTICAS E PERSISTÊNCIA A REAÇÃO NO SOLO POR OXIDANTE.

Oxidante	Composto reativo	Estado	Persistência
Fenton	$\cdot\text{OH}$ , $\cdot\text{O}^{2-}$ , $\cdot\text{HO}_2$ , $\text{HO}_2^-$	Líquido	Minutos - horas
Persulfato	$\cdot\text{SO}_4^-$	Sólido/líquido	Horas - semanas

FONTE: ADAPTADO DE HULING E PIVETZ (2006).

Segundo Huling e Pivetz (2006), o volume de oxidante injetado deve ser o suficiente para o contato do reagente com a zona alvo da remediação e em vista da velocidade de reação ser extremamente alta o reagente não deve ser injetado simultaneamente ao catalisador, podendo ser em tempos diferentes ou poços diferentes. Injeções realizadas em grande volume, com alta vazão, em meio ácido e com poços a curtas distâncias também auxiliam na rápida oxidação dos contaminantes. Também segundo Huling e Pivetz (2006) o sulfato ferroso, bem como outros sais de  $\text{Fe}^{2+}$  são injetados como catalisadores para a aceleração da reação de Fenton, as concentrações de injeção, geralmente são inferiores às observadas no aquífero e variam de 20 a 100mg/L relativos a concentrações do peróxido.

Segundo o ITRC (2011), as principais vantagens do uso desta técnica são a alta taxa de oxidação em curto período de tempo, possibilitando a verificação do comportamento do oxidante em solo durante o processo e o maior potencial de oxirredução pelo menor custo benefício.

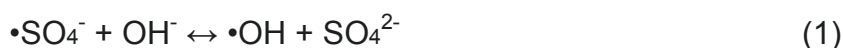
Dentre as desvantagens do uso do peróxido de hidrogênio em processo Fenton, relacionam-se os circuitos hidráulicos curtos ou caminhos preferenciais do solo, gerados durante a injeção, e que podem disponibilizar o oxidante em zonas de interesse não programadas e a redução da permeabilidade do solo gerada pelo acúmulo de cátions metálicos na forma coloidal também reduzem a disponibilidade do oxidante durante a injeção.

## 2.7 PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO POR PERSULFATO DE SÓDIO

Segundo Huling e Pivetz (2006), os sais de persulfato, tais como persulfato de sódio e de potássio, quando dissolvidos em água se dissociam em íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), os quais são fortes oxidantes (2,1 V). Quando aquecidos (persulfatos

ferventes), a ebulição do persulfato gera o radical livre sulfato ( $\bullet\text{SO}_4^-$ ), que é muito reativo (2,6 V) e está sendo explorado para uso em remediação ambiental.

O persulfato fervente é um oxidante muito potente, equivalente ao peróxido com catalisador, como no sistema de Fenton modificado. No início das reações são formados os radicais livres sulfato e a propagação das reações se dá com a geração dos radicais livres hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ) e radicais livres orgânicos. O excesso de ferro pode exaurir os radicais livres necessários à propagação das reações. Quelantes (ácido oxálico, ácido cítrico, EDTA) podem ser utilizados para eliminar a competição dos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  com os radicais livres sulfatos. Em condições de pH baixo, íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) reagirão com íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) removendo-os do meio, contribuindo também com a diminuição dos radicais livres (SIEGRIST, 2011)(CETESB, 2007)(ITRC, 2001). As principais reações químicas envolvidas são:



A adição simultânea de cal hidratada, para promover um excesso de íons hidroxila, bem como a ativação térmica do persulfato (pelo calor liberado na hidratação da cal) e a geração dos radicais livres sulfatos, são as principais técnicas de injeção do persulfato em áreas contaminadas. Íons cloreto, íons carbonato e bicarbonato agem como consumidores de radicais livres sulfatos, entretanto, a taxa com que o excesso de reagentes e radicais diminui, na reação, é muito baixa, comparado com as reações de radicais livres com o contaminante. Porém se as concentrações do contaminante forem relativamente altas, o efeito final é a redução da eficiência do oxidante ou até mesmo sua eliminação (ITRC, 2001).

## 2.8 MONITORAMENTO

Para a avaliação dos contaminantes em solo e água em estudos de passivo ambiental, têm-se utilizado métodos por perfurações mecânicas profundas com coletas de amostras de solo e água para análises químicas ou métodos geofísicos para determinação de zonas de interferência resistivas e com características anômalas. Os parâmetros comumente utilizados para a análise de solos são o TPH total

(hidrocarbonetos totais de petróleo) ou TPH fracionado, os compostos voláteis de BTEX (benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno), e semivoláteis de HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos), estes em virtude da maior toxicidade (AZAMBUJA *et al*, 2000).

A análise de TPH pode ser feita por cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho e gravimetria. O resultado apresenta um único valor que indica a quantidade total de compostos de petróleo. O método por cromatografia gasosa (CG) é o método preferido, pois detecta uma grande gama de hidrocarbonetos, com maior sensibilidade e seletividade, possibilitando a avaliação das concentrações por número de carbonos dos isômeros analisados. Sua principal vantagem é fornecer a informação do tipo de petróleo ou derivado, além da simples quantidade (TPH Criteria Working Group, 1998). No Brasil, são especificados os métodos analíticos (EPA SW-846) para a avaliação de metais em amostras de solo conforme Resolução CONAMA 420/2009, porém não são definidos métodos para análises em água ou especificamente de hidrocarbonetos, são apenas definidos os limites de detecção e quantificação.

Também segundo o TPH Criteria Working Group (1998) o método de CG pode ser amplamente utilizado para tipos diferentes de petróleo, mas é o mais apropriado para detectar hidrocarbonetos apolares com números de carbono entre o C<sub>6</sub> e C<sub>25</sub>.

A cromatografia é uma técnica que separa os componentes de uma mistura, através de uma combinação de fatores que incluem o ponto de ebulição e a polaridade. A análise corresponde ao tempo de migração do elemento analisado dentro de uma coluna específica, essa variável é chamada de tempo de retenção (TPH Criteria Working Group, 1998).

Para a análise de compostos constituintes do BTEX, devido à necessidade de se alcançar limites quantitativos de baixas concentrações, os mesmos são isolados da matriz ambiental e analisados comumente por cromatografia a gás (CG) e detecção por ionização em chama (DIC) ou espectrometria de massa (EM), porém, os métodos analíticos mais sensíveis recorrem a processos de pré-concentração das amostras a fim de alcançar os parâmetros exigidos por legislação (HELENO *et al*, 2010).

## 2.9 AVALIAÇÕES DE RISCO À SAÚDE HUMANA

O Manual de Gerenciamento de Área Contaminadas da CETESB (1999), e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) desenvolveram, a partir das



orientações do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), uma série de normas a fim de orientar e detalhar o processo de avaliação de passivos ambientais e o gerenciamento de áreas contaminadas. Estes apresentam as etapas do processo de identificação e avaliação de passivos ambientais.

A avaliação de risco à saúde humana consiste na identificação e quantificação do risco à saúde dos seres humanos, decorrentes da análise de informações ambientais, de exposição a contaminantes e a áreas conhecidamente contaminadas, uma vez que à saúde humana e a segurança da população devem ser priorizadas. Outros bens podem ser avaliados dependentes da abrangência da avaliação, tais como, ecossistemas, produção agrícola, edificações e instalações de infraestrutura urbanas (CETESB, 1999).

A metodologia utilizada para avaliação de risco se baseia em princípios de toxicologia humana e no conhecimento das propriedades físico-químicas dos contaminantes e comportamento ambiental de transporte e mobilidade das substâncias. A identificação e quantificação dos riscos, em uma determinada área contaminada são utilizadas para subsidiar a definição dos objetivos a serem atingidos na remediação ou índices alvo do processo de remediação e das medidas corretivas a serem adotadas para descontaminação da área (FIGURA 3).

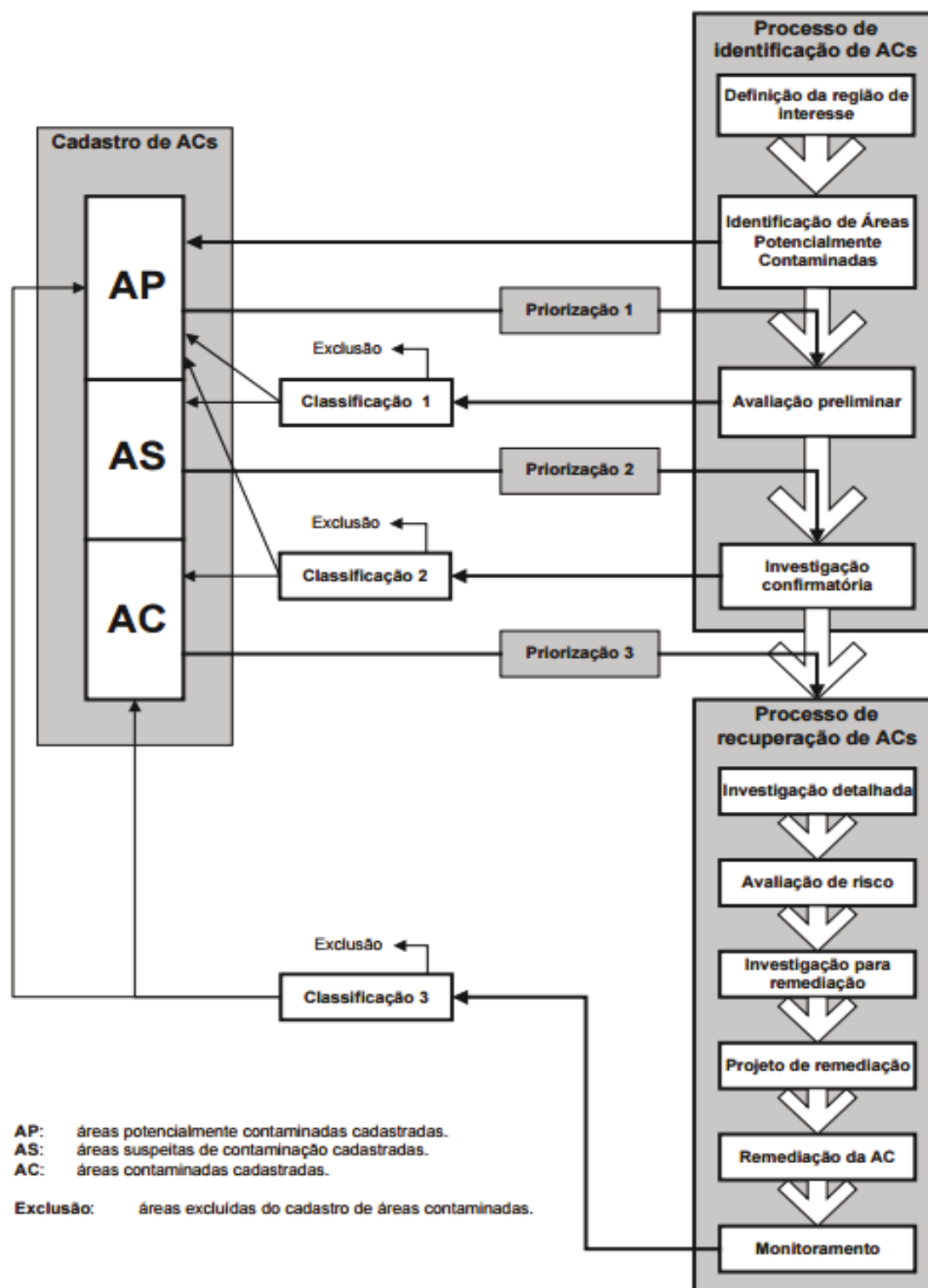


FIGURA 3 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE AC (ÁREAS CONTAMINADAS).  
 FONTE: CETESB 1999.

Segundo a normativa da CETESB DD 103/2007, o gerenciamento de áreas contaminadas preconiza reduzir, para níveis toleráveis, os riscos à população e ao meio

ambiente em decorrência de exposição às substâncias provenientes das áreas contaminadas, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos decorrentes da contaminação, proporcionando as ferramentas necessárias à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

A análise de risco à saúde humana corresponde à última etapa de avaliação do processo de avaliação de áreas contaminadas, ou seja, a etapa que antecede a adoção de medidas de intervenção para o controle e/ou a remediação do passivo ambiental.

Desta forma, foram estabelecidos no ANEXO VI da normativa DD 10/2006 os procedimentos para as Ações Corretivas Baseadas no Risco (ACBR) (CETESB, 2006).

Segundo a CETESB (2006) a ACBR foi desenvolvida com base em procedimentos ambientais consagrados de diagnóstico, de cálculos matemáticos de transporte de poluentes, atenuação de contaminantes no meio físico e fundamentos utilizados tradicionalmente em modelos de avaliação de risco como a coleta e avaliação de dados, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade, caracterização do risco e quantificação de metas de remediação. Neste contexto, o procedimento apresentado pela normativa da CETESB torna-se tecnicamente defensável e está de acordo com o proposto pela EPA (1998).

De acordo com este procedimento são realizadas as seguintes etapas para a definição do risco à saúde humana nas diferentes áreas avaliadas (FIGURA 4):

- Coleta e avaliação dos dados;
- Avaliação de toxicidade;
- Avaliação da exposição;
- Caracterização e quantificação dos riscos;
- Gerenciamento dos riscos (com apresentação das medidas de intervenção).

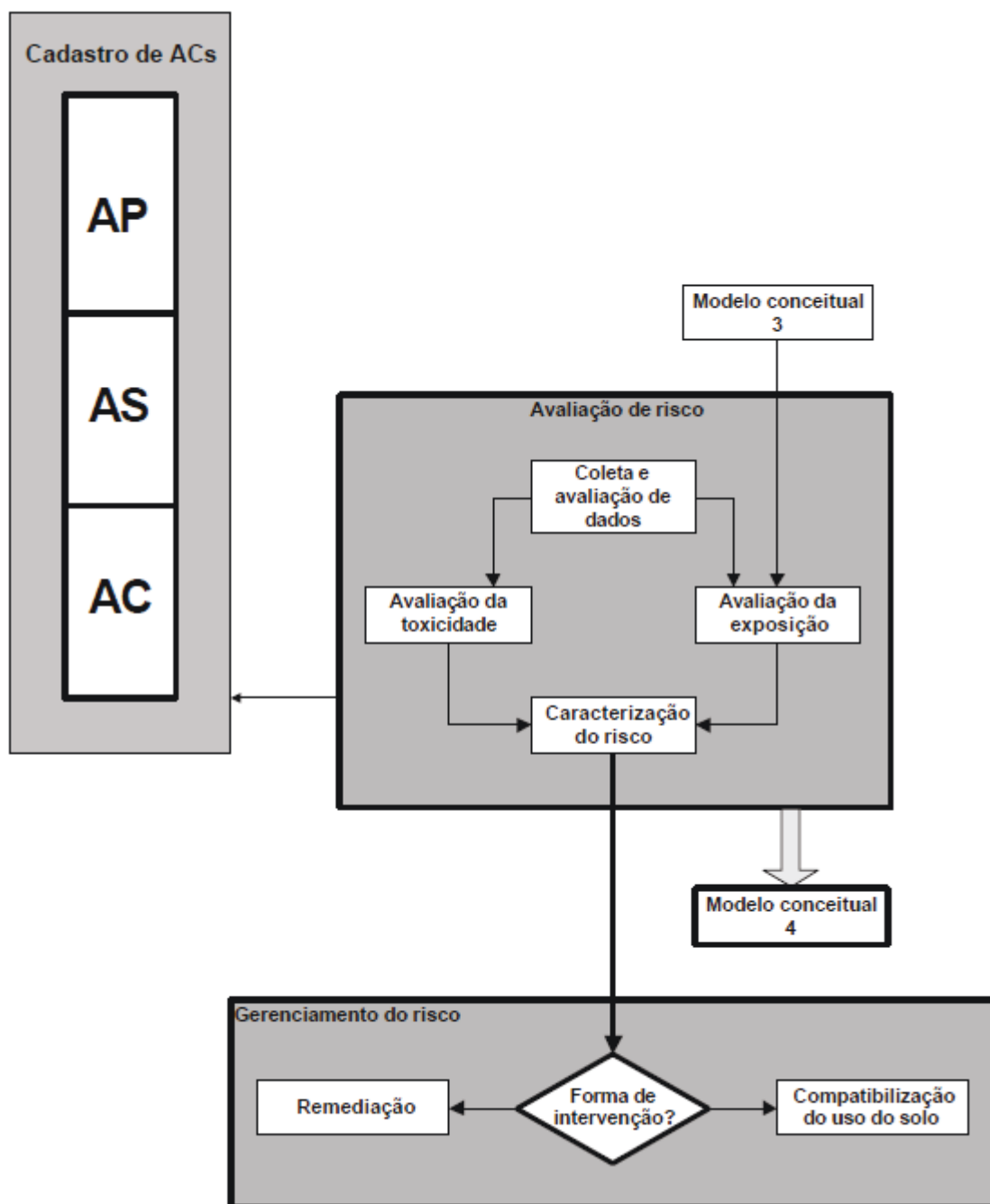


FIGURA 4 - METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE RISCO À SAÚDE HUMANA.

FONTE: CETEB 2006.

A partir do levantamento de dados são definidos os meios impactados, os cenários de exposição e as características dos receptores para a definição das ações corretivas a serem utilizadas na recuperação (FIGURA 5).

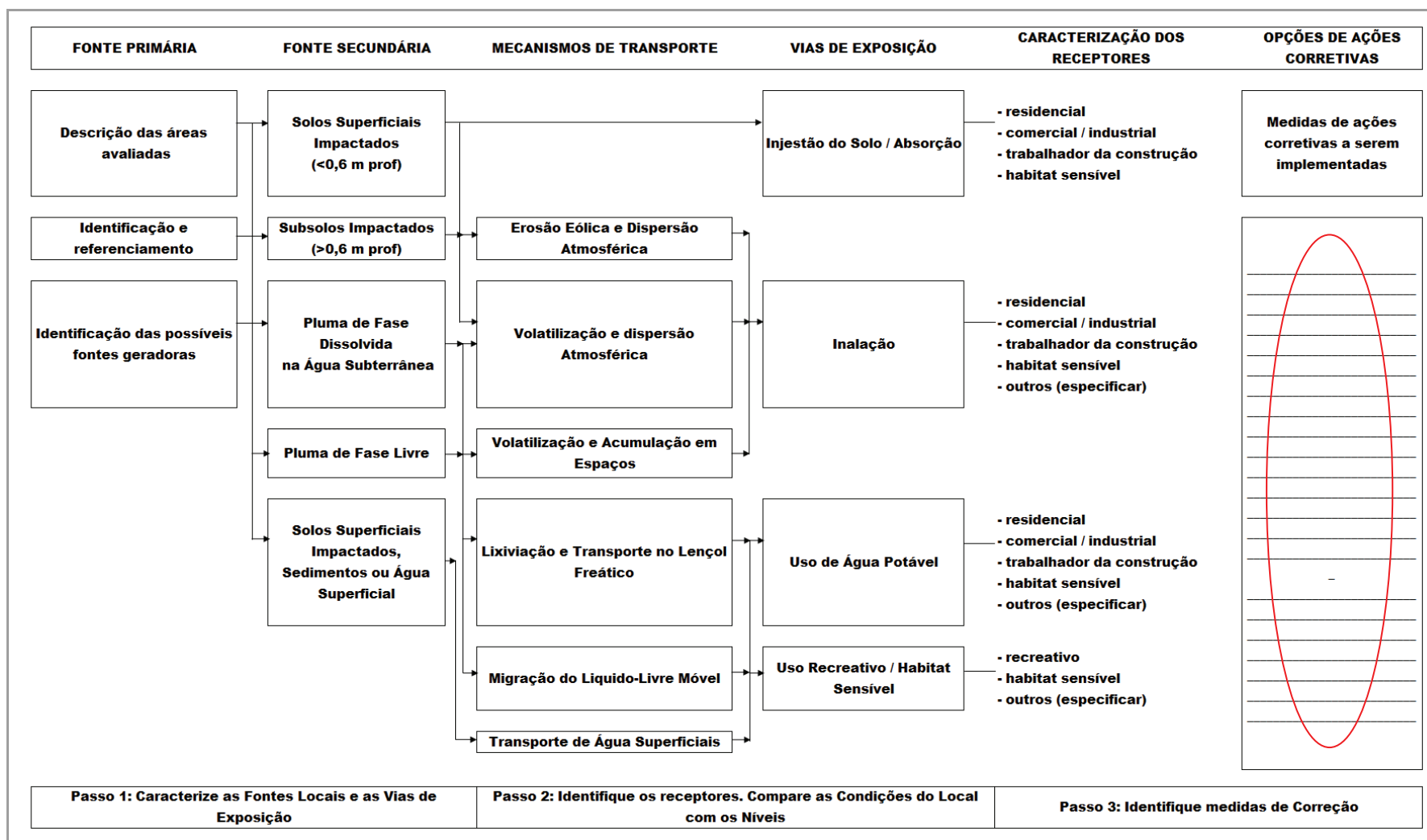


FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DE CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO, ASTM 204-01.

FONTE: ADAPTADO DE CETEB 2006.

Conforme preconizado pela CETESB (2009) na normativa DD 263/2009, na necessidade de adoção de medidas de intervenção, com base no passo três do fluxograma da FIGURA 5, deve ser indicada a medida de intervenção a ser aplicada no respectivo campo do quadro de intervenção, dentre as seguintes opções:

- MR (medida de remediação);
- MCI (medida de controle institucional);
- MCE (medida de controle de engenharia).

As medidas de intervenção são a etapa final da avaliação e devem ser apresentadas de forma detalhada por meio do Plano de Intervenção com as devidas assinaturas dos responsáveis técnicos e recolhimento das ARTs.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. ETAPAS DA PESQUISA

Os dados dos estudos de caso utilizados neste trabalho foram disponibilizados por empresas de engenharia e geologia parceiras e tiveram sua autorização de uso concedida especificamente para este trabalho.

Dentre os estudos de caso disponíveis foi feita uma seleção para determinação dos casos com potencial de remediação por técnicas de oxidação química, caracterização dos locais, caracterização de seus contaminantes e aplicação da técnica de remediação com avaliação do desempenho.

As atividades estruturaram-se nos seguintes tópicos:

1. Seleção das áreas de estudo;
2. Caracterização hidrogeológica e geológica;
3. Caracterização dos contaminantes e modelagem da dispersão das plumas dos contaminantes;
4. Definição dos oxidantes, número de campanhas<sup>1</sup> de aplicação do oxidante e periodicidade;
5. Avaliação periódica do processo de remediação;
6. Definição das frações de variação de concentração dos contaminantes.

#### 3.2. SELEÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO DE CASO E CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA E GEOLÓGICA

Os estudos de caso apresentavam as etapas de investigação ambiental complementar com análises de risco à saúde humana, totalmente concluída. Estes dados foram utilizados para avaliação dos estudos e seleção para este trabalho.

Os critérios estabelecidos para seleção destes estudos casos foram:

1. Pedologia e hidrogeologia de caráter heterogêneo anisotrópico;
2. Inexistência de fase livre ou produto sobrenadante mensurável;
3. Contaminação exclusiva por derivados de petróleo;

---

<sup>1</sup> Atividade de campo periódica.

4. Disponibilidade de informações sobre a análise de risco da área, parâmetros de risco ou índices alvo definidos para a remediação da área segundo as metodologias do órgão ambiental;

Levantamentos bibliográficos, análises físico-químicas e ensaios de campo foram realizados para definição dos seguintes parâmetros:

1. Características geológicas e geomorfológicas dos estudos de caso:
  - a. Geologia geral
  - b. Pedologia
  - c. Hidrografia
2. Características hidrogeológicas e geofísicas dos estudos de caso:
  - a. Tipo de aquífero
  - b. Superfície potenciométrica
  - c. Direção preferencial do fluxo subterrâneo
  - d. Coeficiente de permeabilidade do solo
  - e. Porosidade efetiva
  - f. Concentração de carbono orgânico total do solo
  - g. Densidade do solo
  - h. Granulometria
  - i. Velocidade real de fluxo subterrâneo

### 3.2.1 Características do solo e aquífero local

Para a caracterização geológica e hidrogeológica foram comparados os dados de sondagens realizadas na área com os dados regionais de geologia. Amostras de solo foram coletadas nas áreas de estudo para determinação de parâmetros físicos do solo.

O monitoramento do nível de água dos poços existentes na área, bem como a determinação do sentido de fluxo a partir da topografia, foram realizados durante as atividades de campo dos estudos de passivo ambiental e investigação complementar com análise de risco.



Neste trabalho foi utilizado o programa em excel *Bouwer and Rice<sup>2</sup> analysis of slug test, WRR 1976*® para a determinação dos valores de coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica (K). Este coeficiente representa a dificuldade que o solo apresenta para a percolação de água através de seus poros (CETESB, 1999) (USGS, 2002).

Para a determinação da velocidade de migração do aquífero e consequente fluxo dos contaminantes em subsuperfície foram realizadas determinações dos parâmetros físicos do solo e do aquífero através de ensaios e análises das características do solo e do aquífero local.

A determinação da porosidade total e efetiva ( $n_e$  ou  $n_{ef}$ ) expresso em porcentagem foi realizada a partir de uma coleta de amostra de solo indeformada em anel metálico de aço inoxidável com 100 cm<sup>3</sup> de volume (FIGURA 6) e em profundidade representativa do solo e aquífero para cada estudo de caso.

A porosidade efetiva do solo foi obtida através de ensaio laboratorial executado em uma amostra coletada para cada área em local não contaminado e analisado pelos laboratórios Alpes de Curitiba e Eurofins do Rio de Janeiro.



FIGURA 6 – ANÉL METÁLICO PARA COLETA DE AMOSTRAS INDEFORMADAS

A análise laboratorial seguiu o método de cálculo direto da relação entre o volume de água retido (V) no solo pelo volume drenado (Vd) (FEITOSA e MANOEL, 2000), dado pela equação (3):

---

<sup>2</sup> Bouwer e Rice – método de determinação a condutividade horizontal hidráulica ou transmissividade em aquíferos confinados ou não confinados em poços parcialmente ou totalmente permeáveis (FEITOSA e MANOEL, 2000).

$$ne = \frac{Vd}{V} \quad (3)$$

Também segundo Feitosa e Manoel (2000), considerando a Lei de Darcy, determina-se o escoamento em qualquer direção, chamado também de velocidade de fluxo subterrâneo ( $q$ ), descrito pela equação (4):

$$q = K \times \frac{\Delta h}{L} \quad (4)$$

Sendo:

$\Delta h$  = diferença de cota (m)

$L$  = distância entre os pontos analisados (m)

$K$  = condutividade hidráulica do aquífero (adimensional)

A condutividade hidráulica é determinada pelo método Bouwer e Rice. Segundo FETTER (2001) este método é baseado na solução analítica de Thiem (1906), que é dada por:

$$K = \frac{rc^2 \ln(Re/rw)}{2Le} \frac{1}{t} \ln(h_0/h) \quad (5)$$

Sendo:

$rc$  = raio do poço (cm);

$Re$  = distância radial efetiva do poço para efeito de determinação de  $K$  (cm);

$rw$  = distância radial entre o centro do poço e o aquífero não perturbado (cm);

$Le$  = comprimento do filtro por onde entra água subterrânea (cm);

$t$  = tempo desde  $h_0$  até  $h_t$  (h);

$h_0$  = nível d'água no tempo inicial (cm);

$h$  = nível d'água no tempo  $t$  (cm).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES

#### 3.3.1 Determinação do perfil da pluma de contaminação do solo por BTEX e HPA

Para a determinação da concentração de contaminantes em solo e água subterrânea, foram realizadas as instalações de poços de monitoramento para a coleta de amostras de água subterrânea e execução de sondagens para coleta de amostras de solo.

Estas coletas de solo e de água e demais levantamentos de dados de campo compõem os estudos de investigação inicial de passivo ambiental e investigação confirmatória com a análise de risco à saúde humana.

As campanhas de amostragem de solo e de água subterrânea foram realizadas nos estudos iniciais das áreas para definição dos contaminantes e o dimensionamento das plumas de contaminação.

As sondagens profundas, para coletas de amostras de solo, foram realizadas conforme descrito na Norma Técnica ABNT/NBR 15.492:2007 (Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental - Procedimento), na qual utilizando um trado de aço inoxidável são coletadas alíquotas a cada 0,5 m de solo perfurado para a avaliação da concentração de voláteis derivados de combustíveis de petróleo, a qual foi realizada utilizando equipamento medidor de voláteis portátil modelo *GasAlertMicro 5PID* da *BW Technologies* com capacidade para análise volumétrica de COV (compostos orgânicos voláteis), CO<sub>2</sub>, NO e H<sub>2</sub>S.

A partir dos resultados de concentração de contaminantes no solo durante a perfuração a alíquota com maior concentração de vapores foi separada e acondicionada em frasco estéril com tampa em teflon, à temperatura inferior a 4°C e posteriormente enviada para o laboratório para análise química.



FIGURA 7 - MEDIDOR PORTÁTIL DE GASES GÁSALERTMICROPID5 DURANTE A MEDIÇÃO DE CAMPO, CASO -A

As amostras de solo e de água subterrânea foram enviadas ao Laboratório ALS Corplab do Rio de Janeiro e foram analisadas para os parâmetros de voláteis BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e semivoláteis HPA (hidrocarbonetos poliaromáticos) conforme os métodos para cada grupo de compostos (TABELA 5).

TABELA 05 - MÉTODO ANALÍTICO LABORATORIAL POR GRUPO DE COMPOSTOS ANALISADOS.

GRUPO DE COMPOSTOS	MÉTODO	REFERENCIA	REVISÃO
SVOC Compostos orgânicos voláteis por cromatografia gasosa/Espectrometria de massa (GC/MS)	8260C	USEPA	AGO 2006
HPA Compostos orgânicos voláteis Por cromatografia gasosa/ Espectrometria de massa (GC/MS)	8270D	USEPA	JAN 1998
TPH Compostos orgânicos não halogenados GC/FID	8015D	USEPA	JUN 2003

FONTE: ADAPTADO DE USEPA, 2015.

As amostragens de água dos poços de monitoramento instalados nas áreas de estudo foram realizadas conforme a orientação da norma ABNT NBR 15847/2010 (Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento: Métodos de purga).

Os resultados das campanhas de amostragem foram tabelados e comparados com as resoluções e normativas ambientais pertinentes às áreas e regiões de estudo. Para o município de Curitiba foi considerado o Decreto Municipal 1.190/2004 da Secretaria Municipal do Meio Ambiente, para o município de São José dos Pinhais foi considerada a Resolução Estadual 021/2011 da Secretaria Estadual do Meio Ambiente e para o município de Laguna foi considerada da Resolução Federal do CONAMA 420/2009.

A partir desta etapa inicial foram efetuadas as avaliações de risco à saúde humana para as áreas em estudo a fim de determinar as concentrações máximas aceitáveis (CMA) e os índices alvo ou metas de remediação a serem alcançadas pelo processo de remediação.

As etapas de avaliação de risco seguem o critério:

- Levantamento dos dados;
- Determinação dos contornos das plumas de contaminação;
- Caracterização do risco segundo Anexo único da DD 263/2009 - Roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis (CETESB, 2009) (ANEXO I);
- Definição das concentrações alvo dos contaminantes ou metas de remediação conforme Anexo único da DD 263/2009 - Roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis (CETESB, 2009);

A partir dos resultados foram determinadas as dimensões das plumas de contaminação, criados os mapas de pluma e determinadas as massas dos contaminantes concentrados no solo e na água subterrânea.

A condição de contorno das plumas foram inferidas conforme os critérios definidos na DD 263/2009 (CETESB, 2009), que estabelece os critérios para a delimitação da fase dissolvida em plano horizontal.

“Para realizar a delimitação da pluma em fase dissolvida no plano horizontal deverá ser considerado que o ponto-limite da pluma deverá estar situado próximo ao ponto de amostragem de água subterrânea que apresente

concentração das substâncias químicas de interesse (SQI) abaixo do valor de intervenção (VI), a um quarto da distância entre este e os pontos de amostragem que apresentem concentrações da SQI superior ao VI” (CETESB, 2009).

Assim para cada ponto de contorno de pluma foram determinados os pontos limites de pluma, ou seja, os pontos localizados próximos aos pontos com concentração dos contaminantes, porém com resultado abaixo dos valores de intervenção.

Com os pontos determinados a linha limite de pluma foi traçada a  $\frac{1}{4}$  da distância entre o ponto limite e o ponto com concentração de contaminação.

### 3.3.2 Determinação da massa de contaminante em solo (saturada + insaturada)

A massa do contaminante ( $M_c$ ) é estimada pela somatória das concentrações de contaminante voláteis e semi-voláteis (BTEX e HPA) determinadas para cada ponto amostrado e pelo volume de contaminantes dimensionado.

$$M_c = C_v \times C \quad (6)$$

Sendo:

$C_v$  = Volume de contaminante ( $m^3$ )

$C$  = Concentração de contaminante (representa o somatório das concentrações BTEX e HPA em  $kg.m^{-3}$ ).

### 3.3.3 Determinação da massa de contaminante dissolvido na fase saturada

O volume de contaminante ( $V_c$ ) pode ser calculado a partir da área conhecida contaminada, pela espessura do aquífero contaminado e a porosidade do solo.

$$V_c = A \times \Delta h \times N_e \quad (7)$$

Sendo:

$A$  = Área contaminada ( $m^2$ ) determinada pelo dimensionamento da pluma

$\Delta h$  = Espessura do aquífero contaminado (m)

$N_e$  = Porosidade efetiva do solo (%)

Considerando uma concentração máxima de contaminante e utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA das amostras de água subterrânea da campanha de tratamento a ser realizada, temos:

$$M_c = V_c \times C \quad (8)$$

Sendo:

$V_c$  = Volume de contaminante ( $m^3$ )

$C$  = Concentração de contaminante ( $\Sigma$  Concentrações BTEX e HPA em  $kg.m^{-3}$ )

### 3.3.4 Fração de carbono orgânico do solo

As amostras de solo indeformadas coletadas durante os estudos de passivo ambiental e enviadas ao Laboratório Eurofins do Rio de Janeiro foram analisadas segundo o método de combustão úmida por dicromato de Walkley & Black (1934) para a determinação da Concentração de Carbono orgânico Total. A massa de carbono (MC) foi estimada com uso da massa de solo (MS) da seguinte forma:

$$MS = D \times V \quad (9)$$

Sendo:

$V$  = Volume de solo ( $m^3$ )

$D$  = Densidade do solo ( $kg.m^{-3}$ )

Assim temos:

$$MC = MS \times COT \quad (10)$$

Sendo:

$MS$  = Massa de solo (kg)

$COT$  = Fração Carbono Orgânico (%)

## 3.4 PROPOSIÇÕES DOS OXIDANTES E REAGENTES

Segundo as características apresentadas no estudo de passivo ambiental das áreas, foi realizada uma comparação dos dados com as recomendações apresentadas no *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater* do ITRC e tabela de *Assessment of the Amenability of Various Contaminant and Contaminant Classes to Oxidation Transformations* da publicação

Oxidação Química *In-situ* da EPA (Huling e Pivetz, 2006) para proposição dos oxidantes e reagentes utilizados em cada área. As características avaliadas foram:

- Concentrações de voláteis em solo;
- Massa do contaminante;
- Concentração de matéria orgânica no solo;
- pH do solo e/ou da água subterrânea;
- Condutividade hidráulica do solo;
- Caracterização do solo;
- Gradiente hidráulico e velocidade real de fluxo;
- Permeabilidade da zona vadosa do solo;
- Potencial de oxirredução;
- Concentração natural de oxigênio dissolvido na água subterrânea;
- Condutividade/Resistividade da água subterrânea.

A partir destas características foram selecionados os oxidantes apropriados e com maior eficiência teórica para as condições apresentadas.

Em função da escolha das três áreas para o estudo, foram propostos dois oxidantes adequados para as características das áreas e contaminantes dos processos e dosagens propostos (TABELA 06).

TABELA 06 - CONCENTRAÇÃO DE REAGENTES QUÍMICOS.

OXIDANTE QUÍMICO	CONCENTRAÇÃO	CATALISADOR	CONCENTRAÇÃO
Peróxido de hidrogênio	7,5 a 12%	Sulfato ferroso e ácido cítrico	5 g.L <sup>-1</sup> de solução
Persulfato de sódio	5%	Peróxido de hidrogênio	1%

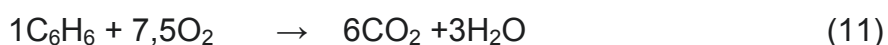
As concentrações dos agentes oxidantes utilizados neste estudo estão em conformidade com as orientações estabelecidas pela CETESB (1999) e com o Relatório Técnico da Subsurface Injection of In Situ Remedial Reagents (ISRRs) within the Los Angeles Regional Water Quality Control Board Jurisdiction (ISRR, 2009).



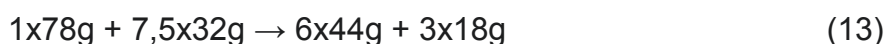
### 3.4.1 Demanda química de oxigênio para a oxidação do carbono orgânico total e do benzeno

Para a definição das massas de reagentes necessárias para a reação de oxidação, foi proposta a utilização do benzeno como padrão de composto derivado de petróleo a ser oxidado e o carbono na forma elementar como composto a ser oxidado do *background*<sup>3</sup> do solo.

Desta forma considerando a estequiometria da reação de oxidação do benzeno (11) e do carbono (12) a partir da reação de Fenton temos:



Assim temos as seguintes massas e proporções da reação:

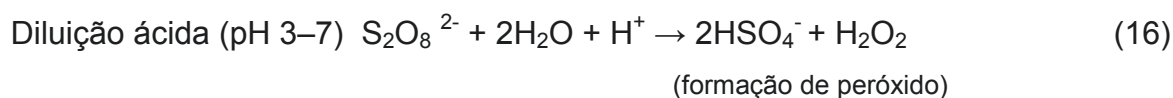
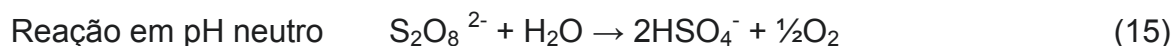


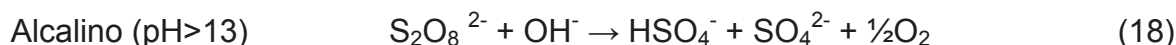
Considerando a reação de oxidação do carbono (12) temos:



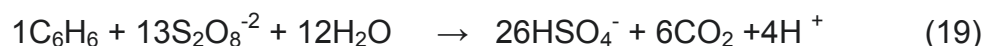
Os sais de persulfato dissociados em água formam  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e embora sejam oxidantes fortes, tem taxa de reação lenta na decomposição de compostos orgânicos.

Os ânions de persulfato tem potencial de oxidação superior ao peróxido de hidrogênio, porém sua reação é dependente das variações de pH, concentração, catalisador e oxigênio (ITRC, 2005).

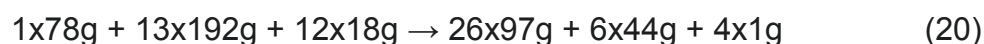




Considerando a reação com o benzeno para estequiometria da reação temos



Assim temos as seguintes massas e proporções da reação:



Ou seja: 1: 32 (aproximadamente 1g de Benzeno para 32g de persulfato)

Porém no estudo de caso realizado foi considerado o uso do persulfato de sódio aditivado por sulfato ferroso em meio quelado (ácido cítrico) com potencial de oxidação superior (2,59 V) ao observado para o persulfato de sódio puro (2,1 V), conforme apresentado por Siegrist (2011). Na prática foi utilizada a relação 1:3 da relação contaminante oxidante e a adição de peróxido de hidrogênio em meio quelado (com adição de ácido cítrico) com sulfato ferroso como aditivo e catalisador da reação, potencializando a formação do ânion persulfato por um período prolongado.

### 3.5 DIMENSIONAMENTO E CAMPANHAS DE APLICAÇÕES DOS OXIDANTES

As injeções dos oxidantes foram realizadas nas três áreas de estudo por equipamento pneumático e tanque de mistura com capacidade de até 120L, em poços de injeção construídos com perfil específico para esta atividade em periodicidade quinzenal e mensal, dependendo do cronograma proposto para o processo.

O persulfato de sódio tem solubilidade de 49%, por este motivo foi submetido à agitação constante durante todo o processo de injeção para manter a solução em suspensão, o peróxido de hidrogênio é totalmente miscível em água não necessitando agitação para a sua injeção.

Os agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio) e catalisadores (sulfato ferroso, ácido cítrico e peróxido de hidrogênio) foram injetados

---

<sup>3</sup> Concentração natural de composto químico no solo.

concomitantemente, para evitar a formação do radical hidroxila antes do contato com o solo e aquífero.

### 3.5.1 Equipamentos de aplicação e medição

Os equipamentos foram adquiridos e cedidos pela empresa Athena Engenharia Ltda (FIGURA 7): bomba pneumática de duplo diafragma, modelo BOMBA PNEUMATICA MAXPNEUMATIC MK25AL com vazão máxima de 157L/min, compressor de ar modelo SCHULZ 8,2 pés e 25L, mangueiras e conexões hidráulicas e elétricas.



FIGURA 7 - EQUIPAMENTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTE E MONITORAMENTO LOCAL

Para a diluição dos reagentes foi utilizado um recipiente de polietileno PEAD de 120L com conexões em PVC e aço adaptadas para a transferência e agitação constante.

Os equipamentos de medição utilizados em campo são: multiparâmetro modelo YSI6050000 PROFESSIONAL PLUS da fabricante YSI Inc. com capacidade de medição de oxigênio dissolvido, pH, Condutividade, potencial de oxiredução, temperatura e medidor de nível modelo HSNA-30, fabricado pela HS Equipamentos e Serviços Ltda.

### 3.5.2 Poços de injeção

Com os dados dos estudos de passivo das áreas foram dimensionadas as áreas impactadas e propostas as instalações de poços de injeção a serem utilizados na aplicação do agente oxidante e seus catalisadores em subsuperfície.

Desta forma, nas áreas em estudo foram instalados poços de injeção em material PVC com uma seção permeável de 1 metro posicionada na zona vadosa e zona saturada do aquífero local.

Cada projeto teve um número determinado de poços de injeção em função das dimensões das plumas e características hidrogeológicas. Estes dados são apresentados junto aos resultados.

### 3.6 MONITORAMENTO PERIÓDICO

Foi realizado o monitoramento trimestral de todos os poços de monitoramento existentes em cada área de estudo, com coletas de 1,080L de amostra por ponto, sendo 1L para a análise de HPA, preservada em frasco âmbar, e dois frascos tipo vial de 40 mL cada, para análise de voláteis (BTEX).

Conforme orientação do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) as amostras para a análise de BTEX receberam “preservante” de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  em concentração  $50\text{mg.L}^{-1}$  para garantir a integridade das amostras até o recebimento pelo laboratório de análises químicas ambientais.

As coletas foram realizadas com o uso de amostrador descartável, preservadas em frascos de vidro com tampa vedante, sob temperatura de  $4^\circ\text{C}$  e enviadas ao laboratório de análises, procedimento realizado conforme descrito no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 1999).

Os laboratórios utilizados para realização das análises químicas estão localizados na cidade de São Paulo - Laboratório Corplab e Rio de Janeiro - Laboratório Eurofins. Ambos os laboratórios possuem certificação ISO 17.025 para os parâmetros de análise utilizados neste trabalho, conforme a orientação dos órgãos ambientais das regiões estudadas.

Os Laboratórios utilizados para as análises físicas do solo foram o Laboratório Alpes de Curitiba e Laboratório Eurofins do Rio de Janeiro.

#### 3.6.1 Plano de amostragem e coletas

Para a avaliação e dimensionamento da pluma de contaminação local foram realizadas nas áreas de estudo durante a etapa de passivo ambiental, sondagens conforme procedimento estabelecido na Norma Técnica ABNT/NBR 15.492-1:2007

(Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental - Procedimento). A cada 0,5 m de sondagem foram realizadas coletas do solo para descrição geológica e medição de VOC (compostos voláteis orgânicos) por aparelhos medidor *GasAlertMicro 5PID*. Em cada uma das sondagens foi realizada a coleta de uma alíquota de solo, preservadas em frasco de vidro com tampa de teflon, sob temperatura de 4°C e enviada para análise laboratorial.

De forma complementar, foi realizada uma campanha de coleta de amostra de água proveniente dos poços de monitoramento, conforme procedimento descrito na Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) e Manual CETESB (CETESB, 1999).

Foram coletadas duas amostras de cada poço, preservada em frasco de vidro com tampa vedada, sob temperatura de 4°C e enviada para a análise laboratorial. Os parâmetros analisados nas campanhas de amostragem de solo e água foram voláteis BTEX e semi-voláteis HPA.

As amostras de solo e água foram realizadas no mesmo período, identificadas e enviadas ao mesmo laboratório de análises químicas ambientais.

Através de análises cromatográficas laboratorial foram definidas as concentrações locais dos contaminantes em solo e água.

### 3.7 CÁLCULO DA FRAÇÃO DE VARIAÇÃO

Os resultados obtidos em cada campanha de injeção foram organizados em planilha específica e as frações de variação (Fv) por período de monitoramento foram estabelecidas em função da concentração inicial e da concentração na campanha realizada.

$$Fv = \left( \frac{C1 - C2}{C1} \right) t \quad (21)$$

Sendo:

C1 = Concentração inicial (µg/L)

C2 = Concentração final (µg/L)

t = tempo (90 dias)

Os resultados são apresentados em porcentagem sempre em relação à campanha anterior. Uma conversão de remoção final foi calculada utilizando o mês

inicial dos trabalhos e o último período para o cálculo da variação total dos períodos também expressa em porcentagem (Anexo III).

## 4. RESULTADOS

Num total de 10 processos realizados em campo, foram selecionados 3 processos oxidativos (nomeados como caso A, B e C) que atenderam os critérios previamente definidos. Quanto ao prazo, a conclusão destes estudos e atividades se apresentava dentro do período de 12 meses entre janeiro 2015 e fevereiro de 2016.

Estes processos foram localizados nas cidades de Curitiba e São José dos Pinhais no Paraná e Laguna em Santa Catarina.

### 4.1 CASO A – CURITIBA

#### 4.1.1 Características geológicas e geomorfológicas

De forma geral, o Município de Curitiba apresenta unidade geomorfológica situada no Primeiro Planalto Paranaense, dissecação média e ocupa uma área de 2664,09 km<sup>2</sup>. As classes de declividade predominantes eram menores que 6% em uma área de 1634,42 km<sup>2</sup> e de 6 a 30% em uma área de 1004,32 km<sup>2</sup>. Em relação ao relevo, apresentava um gradiente de 680 m com altitudes variando entre 560 e 1240 m. As formas predominantes eram topos alongados e aplainados, vertentes convexas e vales em “V”. A direção geral da morfologia varia entre N-S e NW-SE, modelada em rochas do Complexo Gnáissico Migmatítico (Atlas MINEROPAR, 2007).

A área de estudo apresentou relevo basicamente aplainado, representativos de planícies de inundação aluvionar.

A análise do solo durante a execução das sondagens na etapa de passivo ambiental caracterizou o solo como muito argiloso, plástico, úmido, com areia dispersa nas colorações cinza, preta, marrom e marrom avermelhada. A partição de silte e argila em análises granulométricas totalizaram 53,4% e de areia total de 36%.

A Tabela 7 apresenta os dados de caracterização física do solo, da amostra do poço provisório PP-01, determinados em análise física realizada pelo laboratório geofísico Alpes conforme procedimentos e métodos descritos nas normas ABNT NBR 6457/1986; ABNT NBR 7181/1984; ABNT NBR 6508/1984.

TABELA 07 - PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO.

PARÂMETROS	PP-01	Limite de Quantificação
Carbono Orgânico Total (% p/p)	0,46	0,03
Sólidos %	73,00	NA
Umidade %	27,00	3,0
Densidade Real ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,62	0,03
Porosidade Efetiva %	6,20	-
Porosidade Total %	41,10	5,20
Argila (<0,00394 mm) ( $\text{g.kg}^{-1}$ )	5,60	2,10
Silte (0,00394 a 0,062 mm) ( $\text{g.kg}^{-1}$ )	48,80	2,10
Areia Total (0,062 a 2,0 mm) ( $\text{g.kg}^{-1}$ )	36,00	2,10

FONTE: O AUTOR (2015).

#### 4.1.2 Características hidrológicas e geofísicas

Hidrograficamente a área de estudo estava inserida na bacia do rio Barigúí, afluente do rio Iguaçu.

Segundo os levantamentos de campo o aquífero freático local era do tipo livre em meio poroso, com nível d'água médio com 6,2 m de profundidade. A direção preferencial de fluxo da água subterrânea foi inferida com direção sudoeste - nordeste e sentido nordeste.

O coeficiente de permeabilidade, ou condutividade hidráulica, foi estimado através de ensaio de permeabilidade em  $7,16844 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  ou  $0,23 \text{ m.ano}^{-1}$  seguindo o método de Bouwer & Rice (USGS, 2002).

Para o cálculo da velocidade de fluxo da água subterrânea estimada pela lei de Darcy em  $0,10 \text{ m.ano}^{-1}$ , foi considerada a diferença de carga hidráulica entre os dois poços ( $\Delta h = 0,35 \text{ m}$ ) entre os poços de monitoramento PM-01 (5,9 m) e PM-02 (6,25 m), a distância entre estes poços ( $\Delta L = 12,6 \text{ m}$ ) e a porosidade efetiva média do solo em 6,2%.

O calculo estabeleceu uma baixa condutividade hidráulica da área, representativa do tipo de solo amostrado e da pedologia local caracterizada. A migração do aquífero tem velocidade média baixa, na ordem de  $10^{-1}$  metros por ano, também característicos da pedologia local. A Tabela 8 apresenta os dados dos poços utilizados, porosidade



efetiva local, os resultados do ensaio e cálculo da velocidade de fluxo subterrâneo conforme Lei de Darcy.

TABELA 08 - CÁLCULO DE VELOCIDADE REAL DE FLUXO SEGUNDO LEI DE DARCY.

POÇO AVALIADO	PM-01/PM-02
$\Delta L$ (m)	12,6
$\Delta h$ (m)	0,35
K (m.dia <sup>-1</sup> )	6,30E <sup>-4</sup>
q (m.dia <sup>-1</sup> )	1,75038E <sup>-5</sup>
Nef %	6,20
V <sub>rf</sub> (m.dia <sup>-1</sup> )	2,82E <sup>-4</sup>
V <sub>rf</sub> (m.mês <sup>-1</sup> )	8,47E <sup>-3</sup>
V <sub>rf</sub> (m.ano <sup>-1</sup> )	0,103046595

FONTE: O AUTOR (2015).

#### 4.1.3 Características da contaminação

Os estudos iniciais de avaliação com a identificação do passivo ambiental e investigação complementar com análise de risco (ANEXO I) determinaram as condições iniciais e características da contaminação existente proporcionando o dimensionamento da pluma de contaminação e a determinação dos índices (CMA) a serem alcançados pelo processo de remediação.

Nessas atividades iniciais foram realizadas sondagens com coletas de 10 amostras de solo e 10 amostras de água subterrânea em pontos distintos e distribuídos na área de estudo do caso A, para a quantificação das concentrações de contaminantes derivados de combustíveis voláteis (BTEX) e semi-voláteis (HPA)

Dentre as amostras de solo, apenas a amostra coletada no ponto ST-01 em profundidade de 5,5 metros, revelou a presença dos compostos benzeno (0,11 mg.kg<sup>-1</sup>) e fenantreno (143 mg.kg<sup>-1</sup>).

Dentre as amostras de água subterrânea foram observadas concentrações dos compostos Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos nos poços de monitoramento existentes PME-02, PME-03, poços de monitoramento PM-01, PM-02, poço de bombeamento PB-06 e poço provisório PP-01. Também foram constatados valores de Benzo (a) antraceno, Criseno, Fenantreno, Fluoranteno e Naftaleno nos poços PME-03, PB-06 e PP-01 (TABELA 9 e 10).

TABELA 09 - CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS EM SOLO AVALIADAS NO ESTUDO DE INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO.

PARÂMETROS	Unidade	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO										CONAMA 420	SMMA
		STE 01	STE 02	STE 03	ST 01	ST 02	ST-03	ST 05	ST 06	PP-01	PP-02	Investigação	DECRETO 1190/04
		5 m	2 m	5 m	5,5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5,5 m		
BTEX		fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	Residencial	COM/SER
Benzeno	mg/Kg	<0,001	0,042	<0,001	0,11	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,08	1,5
Etilbenzeno	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	0,66	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	40	20
Tolueno	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	0,14	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	30	40
Xilenos <sup>(2)</sup>	mg/Kg	<0,004	<0,004	<0,004	0,67	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	30	6
PARÂMETROS	Unidade	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO										CONAMA 420	SMMA
PAH		STE 01	STE 02	STE 03	ST 01	ST 02	ST-03	ST 05	ST 06	PP-01	PP-02	Investigação	DECRETO 1190/04
		5 m	2 m	5 m	5,5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5,5 m		
		fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	Residencial	COM/SER
Acenafteno	mg/Kg	<5	<5	<5	32	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Acenaftileno	mg/Kg	<5	<5	<5	26	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Antraceno	mg/Kg	<5	<5	<5	29	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Benzo(a)antraceno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	20	10
Benzo(a)pireno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1,5	0,7
Benzo(b)fluoranteno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Benzo(ghi)perileno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Benzo(k)fluoranteno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	10
Criseno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0,6	10
Fenantreno	mg/Kg	<5	<5	<5	143	<5	<5	<5	<5	<5	<5	40	50
Fluoranteno	mg/Kg	<5	<5	<5	18	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Fluoreno	mg/Kg	<5	<5	<5	108	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Indeno(123-cd)pireno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	25	1
Naftaleno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	22	<5	60	60
Pireno	mg/Kg	<5	<5	<5	31	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	100

FONTE: O AUTOR (2015).

TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS EM ÁGUA AVALIADAS NO ESTUDO DE INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO.

PARÂMETROS	Unidade	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO										CETESB	CONAMA 420	SMMA
		PME-01 fev/15	PME-02 fev/15	PME-03 fev/15	PM-01 fev/15	PM-02 fev/15	PM-03 fev/15	PM-05 fev/15	PM-06 fev/15	PP-01 fev/15	PP-02 fev/15	CMA's	Investigação	DECRETO 1190/04 COM/SER
<b>BTEX</b>														
Benzeno	µg/L	<1	598	3060	32	3405	<1	<1	71	2000	<1	892	5	5
Etilbenzeno	µg/L	<1	89	658	144	914	<1	<1	19	236	<1	2730	300	150
Tolueno	µg/L	<1	669	7447	27	7129	<1	<1	63	49	<1	526000	700	170
Xilenos Totais	µg/L	<3	634	4100	639	4387	<3	<3	505	200	<3	22000	500	70
<b>PARÂMETROS</b>														
<b>PAH</b>														
Acenafteno	µg/L	<0,01	<0,01	3,4	0,28	0,37	<0,01	<0,01	2,2	7,6	<0,01	-	-	-
Acenaftileno	µg/L	<0,01	<0,01	3,3	0,22	0,25	<0,01	<0,01	2,3	6,6	<0,01	-	-	-
Antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	3,8	0,24	0,25	<0,01	<0,01	2,6	11	<0,01	-	-	5
Benzo(a)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	1,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,1	1,6	<0,01	-	1,75	0,5
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,7	0,05
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05
Criseno	µg/L	<0,01	<0,01	0,6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,36	0,54	<0,01	2	-	0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,18	0,05
Fenantreno	µg/L	<0,01	<0,01	18	0,75	0,87	<0,01	<0,01	7,3	51	<0,01	260	140	5
Fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	1,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,1	7,1	<0,01	-	-	1
Fluoreno	µg/L	<0,01	0,26	15	0,61	0,76	<0,01	<0,01	6,8	26	<0,01	1890	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,17	0,05
Naftaleno	µg/L	0,24	7	271	39	41	0,16	<0,01	57	227	<0,01	2630	140	10
Pireno	µg/L	<0,01	<0,01	2,3	0,26	0,23	<0,01	<0,01	1,8	12	<0,01	35	-	100

FONTE: O AUTOR (2015).

As concentrações de compostos em solo não ultrapassaram os limites estabelecidos pelas normativas do CONAMA e SMMA, caracterizando assim a inexistência de pluma de fase retida

Os valores de concentração máxima aceitável (CMA) para a área de estudo foram estipulados apenas em fase dissolvida pelo trabalho de investigação complementar com a análise de risco executado em fevereiro de 2015 (coluna CETESB da TABELA 10) e apresentam-se junto aos valores regulamentadores das resoluções do CONAMA e SMMA.

Dentre as concentrações apresentadas na Tabela 10, apenas o benzeno apresentava risco à saúde humana no estudo de fevereiro de 2015, por apresentar concentrações acima das máximas aceitáveis (CMAs), para os poços de monitoramento PME-03, PM-02 e PP-01.

A condição de contorno ou estimativa do perfil da pluma de contaminação por benzeno seguiu o critério definido na DD 263/2009 para a delimitação da fase dissolvida em plano horizontal (CETESB, 2009).

A pluma de contaminação tem o centro de massa próximo aos poços PME-03 e PM-02 e forma similar a uma elipse com eixo maior de aproximadamente 36 metros.

Esta pluma se estende desde a pista de abastecimento, passando pela edificação utilizada para a troca de óleo, área de tanques subterrâneos, área de lavagem de veículos e depósito.

O nível dinâmico médio do aquífero<sup>4</sup>, estabelecido no monitoramento dos poços que apresentam concentrações de contaminantes é de 6,2 metros.

Para fins de cálculo e conforme orientação da DD 263/2009, a espessura do aquífero contaminado foi considerada em 1 metro (CETESB, 2009).

Em planta e a partir dos limites estabelecidos para a pluma foi estimada uma área de 581,2 m<sup>2</sup> contaminada por derivados de combustíveis e está representada pela linha de contorno da pluma de contaminação.

A Figura 8 apresenta a localização dos poços de monitoramento (PM), poços de injeção (PI), sondagens a trado (ST), poços de bombeamento (PB) e pluma de contaminação com diferenciação de cor em função das concentrações analisadas nos poços.

---

<sup>4</sup> Média dos níveis de água dos poços.

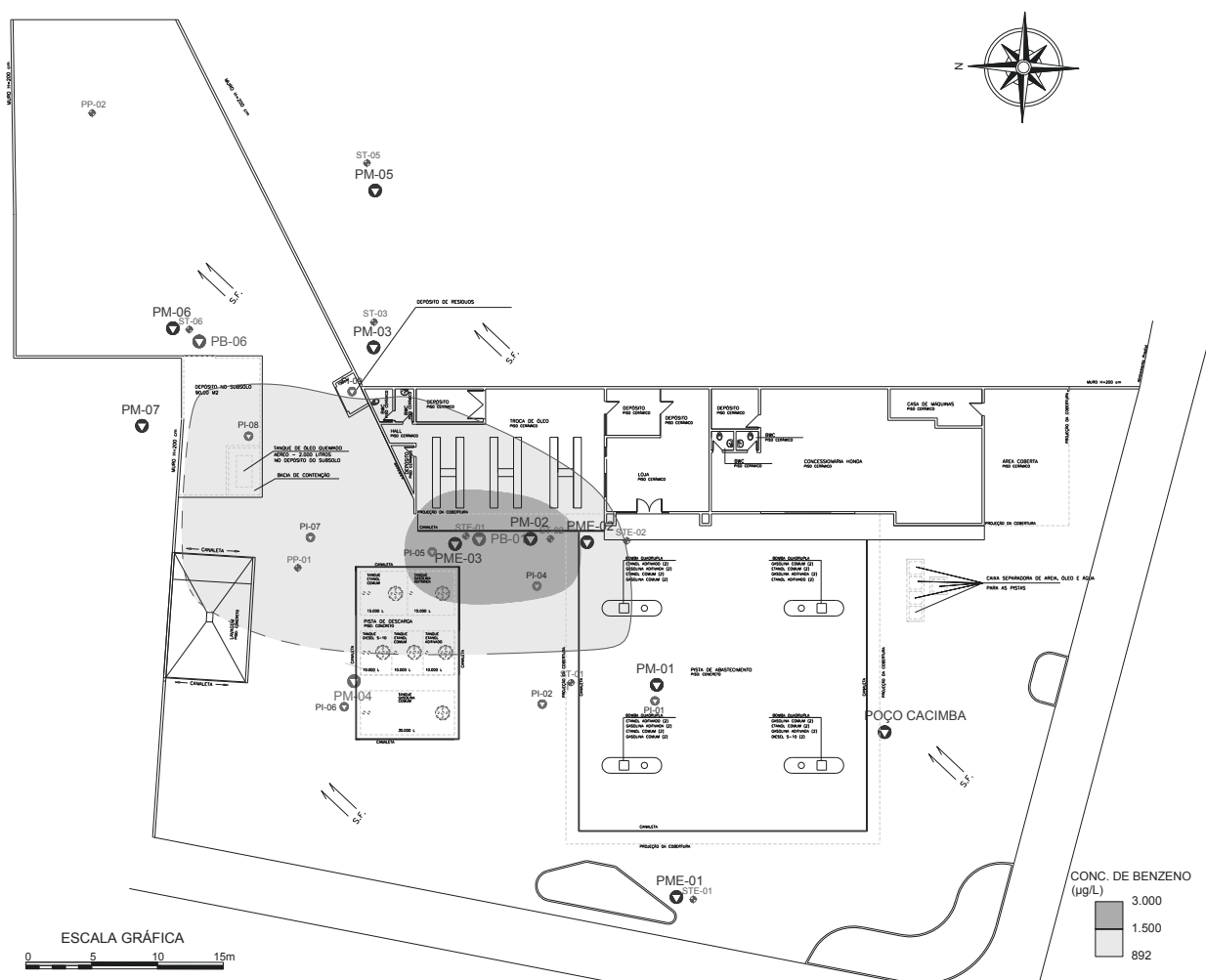


FIGURA 8 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA MODELADA DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM FEVEREIRO DE 2015. CASO - A.  
 FONTE: O AUTOR (2015).

As campanhas de oxidação química foram realizadas mensalmente nos 9 poços de injeção (PI) instalados em toda a área afetada, conforme estabelecido pela DD 263/2009 da CETESB e ISRR *Work Group*. A pluma de contaminação foi dimensionada e os poços de injeção foram instalados com o raio de influencia teórico igual a 5 metros, conforme orientação do Relatório Técnico de Remediação, para solos argilosos e de condutividade baixa (ISRR, 2009) (COHEN, 1997).

#### 4.1.4 Estimativa da massa de contaminantes

Este cálculo foi dividido em três partes, o cálculo da massa de contaminante adsorvido e retido em solo nas fases saturada e insaturada, o cálculo da massa de contaminante dissolvida no aquífero dentro da fase saturada e a massa de carbono orgânico existente no solo que será oxidada pelo processo.

O volume de solo considerado neste caso foi de 581,2 m<sup>3</sup>, considerado uma espessura de 1 metro com material contaminante adsorvido em função da variação do nível freático na área, os cálculos são apresentados em anexo (ANEXO 1) e o resultado apresentado na TABELA 11.

TABELA 11 – ESTIMATIVA DE MASSA DE CONTAMINANTES.

<b>MASSAS CALCULADAS</b>	<b>RESULTADO</b>	<b>UNIDADE</b>
Massa de contaminante em solo	83,18	kg
Massa de contaminante dissolvido na fase saturada	1,37	kg
Fração carbono orgânico	0,70	kg

#### 4.1.5 Dimensionamento das campanhas de injeção

Para a decomposição dos contaminantes hidrocarbonetos recomendam-se injeções de agente oxidante Fenton variando de 5 a 50% em massa (CETESB, 2010). Conforme a estequiometria, os valores de massa de contaminantes calculadas, temos:

- Para a oxidação de 84,54 kg de contaminante foram necessários 253,62 kg de O<sub>2</sub>.
- Para a oxidação de 700,46 g de C. orgânico foram necessários 1,891 kg de O<sub>2</sub>.

Convertendo de massa de O<sub>2</sub> para massa de peróxido H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temos:

$$m \text{ H}_2\text{O}_2 = 255,51 \times 34\text{g} / 32 = 271,48 \text{ kg H}_2\text{O}_2 \quad (22)$$

Convertendo em volume temos:

Densidade do peróxido 50% = 1,2 kg.L<sup>-1</sup> (dados do fabricante)

$$271,48 \times 1,2\text{kg.L}^{-1} = 325,78 \text{ kg} \quad (23)$$

A partir desses dados foi proposta uma diluição de 7,5% de peróxido de hidrogênio (comercialmente vendido a 50% pela Buschler e Lepper), distribuídos em 9

pontos de injeção com volume de 100 litros de solução por ponto. Concomitantemente foi realizada a injeção dos catalisadores na concentração de 5 g de sulfato ferroso e 10 g de ácido cítrico para cada litro de solução foi admitida.

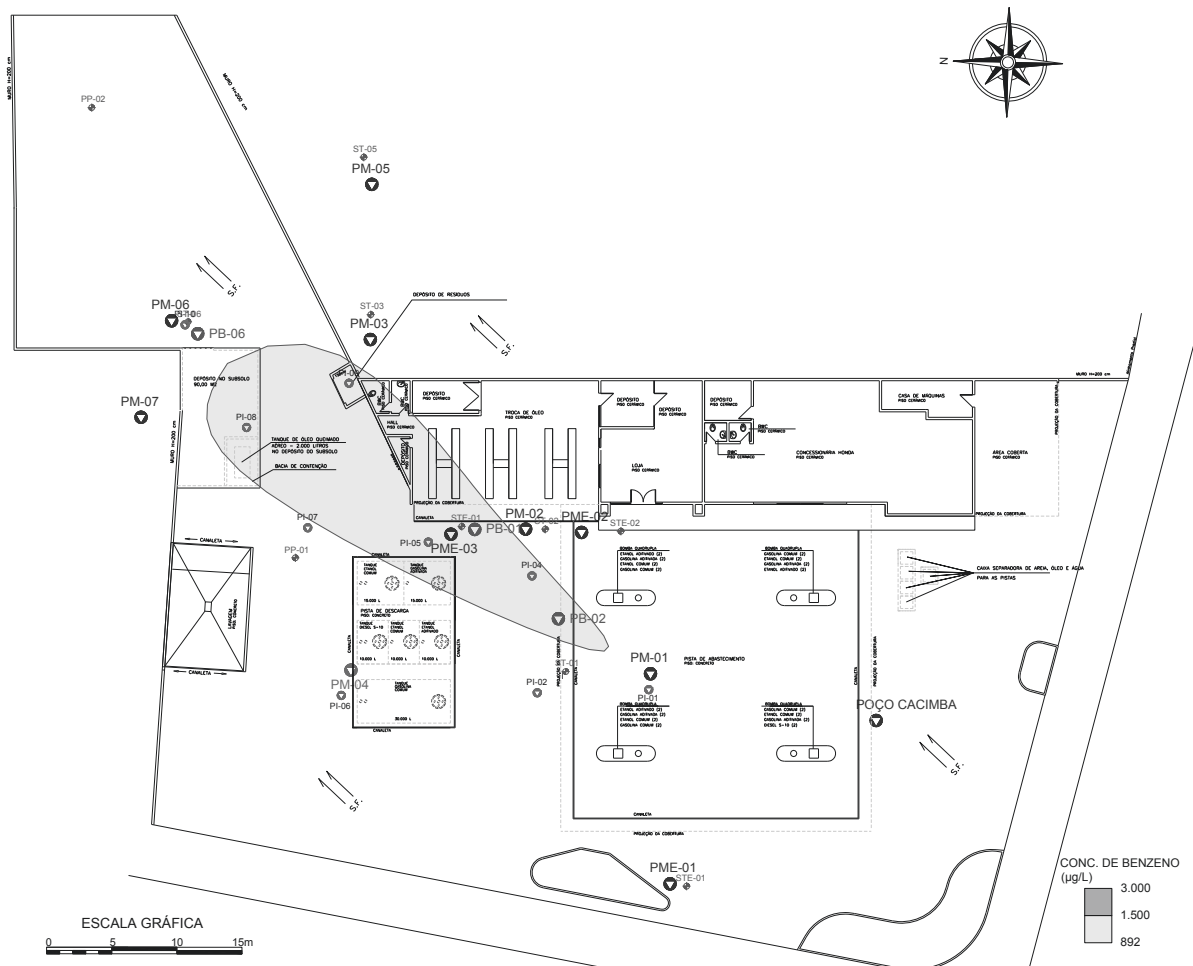


FIGURA 9 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA MODELADA REMANESCENTE DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM MARÇO DE 2016. CASO - A. FONTE: O AUTOR (2015).

A massa total de oxidante injetada na área de estudo foi de aproximadamente 777,6 kg de peróxido de hidrogênio, o que corresponde a 2,48 vezes a quantidade calculada para a área. Esta medida foi tomada em função da baixa velocidade de fluxo calculada, necessitando assim uma quantidade maior de oxidante para alcançar os CMAs estabelecidos para a área.

Após o período de 1 ano de aplicações de oxidante, foi observada a persistência de compostos concentrados na área próxima ao poço de monitoramento existente PME-03. Em função das concentrações observadas, foi proposta a continuidade do processo

de aplicação pelo período de 3 meses, além de mais uma campanha de amostragem no mês de junho de 2016 (TABELA 03 do Anexo II).

Desta forma, foram realizadas 3 campanhas adicionais de aplicação de oxidantes com volume de 100 litros de solução a 7,5% de peróxido de hidrogênio em cada um dos 9 pontos de injeção .

#### 4.1.6 Degradação dos poluentes para diferentes campanhas

Foram realizadas 5 campanhas de amostragem de água subterrânea dos poços de monitoramento, com periodicidade trimestral, durante por 15 meses para avaliação do desempenho do processo de descontaminação pelas técnicas propostas (Anexo I).

Foi observada a decomposição mais acentuada dos compostos derivados de combustíveis no primeiro período de remediação, evidenciada pela remoção praticamente total dos compostos benzeno e tolueno no poço PM-06 e uma redução da concentração de forma geral para os demais compostos nos poços PME-02, PME-03, PM-01 e PM-02.

Uma exceção foi observada para o composto Naftaleno, o qual apresentou um aumento de concentração, possivelmente relacionados à mobilização e solubilização deste composto uma vez que apresenta maior resistência à degradação quando adsorvidos em meio à matéria orgânica e são liberados após a oxidação desta matéria orgânica (ITRC, 2005).

Na segunda campanha trimestral de amostragem de água subterrânea foi observada uma redução homogênea das concentrações dos contaminantes em todos os poços amostrados. Na terceira campanha, foi observado um comportamento antagônico, aumento da concentração dos contaminantes de forma geral em toda a área de estudo.

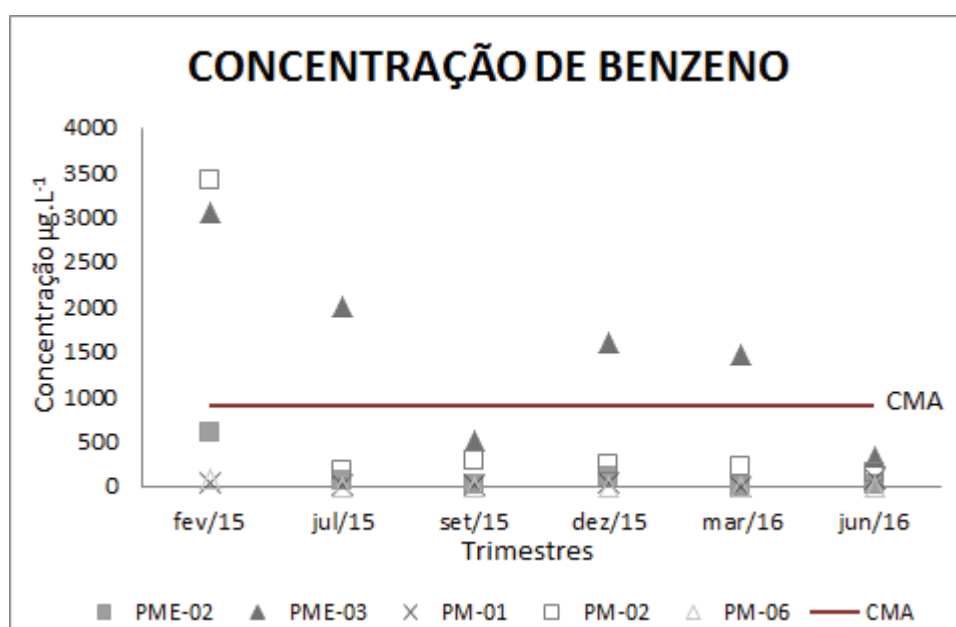
Na quarta e quinta campanhas de amostragem foram observadas reduções das concentrações dos compostos de forma geral, porém novamente nos poços PM-01 e PME-02 foram observados aumentos de concentração dos compostos BTEX, possivelmente relacionados ao reflexo do período de estiagem observado anteriormente.



O composto benzeno tem sua concentração máxima aceitável para a área, conforme estudo de avaliação de risco à saúde humana igual a  $892\mu\text{g.L}^{-1}$  e representada no gráfico como uma linha nomeada como CMA (FIGURA 10).

TABELA 12 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - A.

BENZENO							
Monitoramentos	Data	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06	CMA
Campanha inicial	fev/15	598	3060	32	3405	71	892
1ª Campanha	jul/15	54	1999	20	171	0,1	892
2ª Campanha	set/15	23	498	10	282	0,1	892
3ª Campanha	dez/15	110	1607	27	240	0,1	892
4ª Campanha	mar/16	0,1	1464	0,1	222	0,1	892
5ª Campanha	jun/16	14	334	90	154	0,1	892



CMA = Concentração Máxima Aceitável.

FIGURA 10 - GRÁFICO DE BENZENO, CASO - A.

Cinco campanhas de monitoramento, comparadas aos resultados da análise de risco revelaram a redução de contaminantes quando avaliados de forma geral e são apresentados nas tabelas e gráficos de concentrações de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos Totais e Naftaleno por período de monitoramento (TABELAS 12, 13, 14, 15 e 16) para os poços PME-02, PME-03, PM-01, PM-02 e PM-06.

A variação média de degradação foi de 83,18% com redução máxima de 99,98% para xilenos totais no poço PM-06. Porém foi observado um aumento de concentração do composto benzeno no poço PM-01 de 83,13% em relação à concentração inicial.

TABELA 13 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA ETILBENZENO EM  $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A.

ETILBENZENO						
Monitoramentos	Data	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
Campanha inicial	fev/15	89	658	144	914	19
1ª Campanha	jul/15	22	754	99	491	8
2ª Campanha	set/15	15	162	30	125	0,1
3ª Campanha	dez/15	56	450	183	202	5,2
4ª Campanha	mar/16	0,1	717	0,1	0,1	0,1
5ª Campanha	jun/16	13	155	13	215	0,1

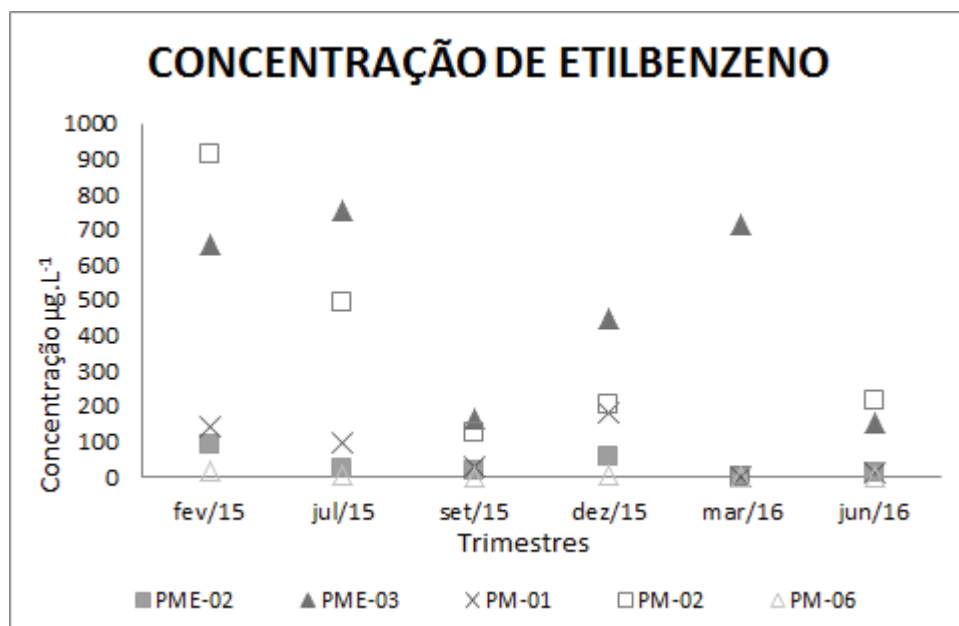


FIGURA 11 - GRÁFICO DE ETILBENZENO, CASO - A.

TABELA 14 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA TOLUENO EM  $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - A.

TOLUENO						
Monitoramentos	Data	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
Campanha inicial	fev/15	669	7447	27	7129	63
1ª Campanha	jul/15	48	3709	0,1	966	0,1
2ª Campanha	set/15	12	761	0,1	739	0,1
3ª Campanha	dez/15	196	1987	30	777	2
4ª Campanha	mar/16	0,1	1636	0,1	495	0,1
5ª Campanha	jun/16	33	379	5	606	0,1

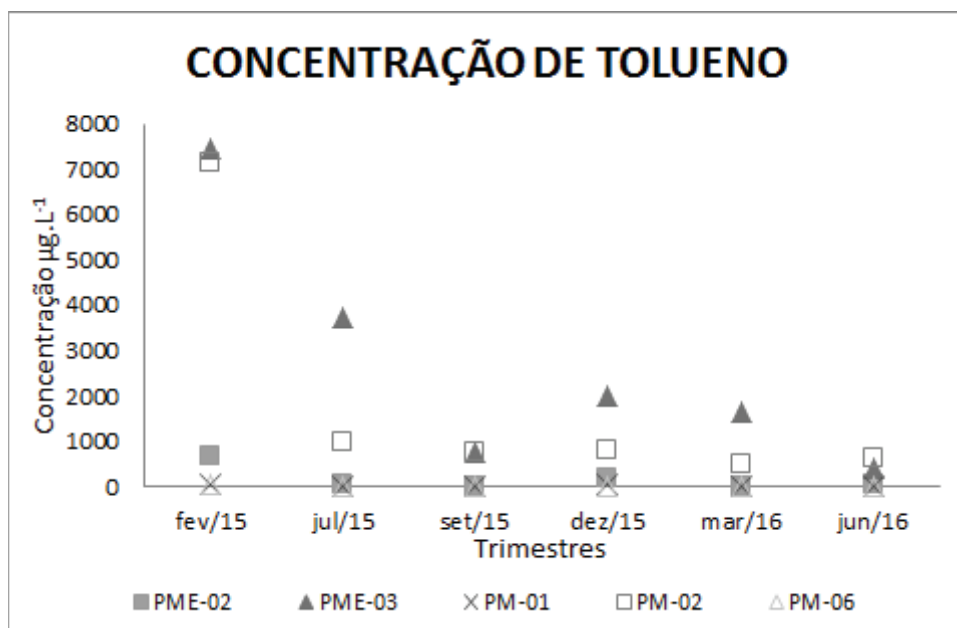


FIGURA 12 - GRÁFICO DE TOLUENO, CASO - A.

TABELA 15 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA XILENOS EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - A.

Monitoramentos	Data	XILENOS				
		PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
Campanha inicial	fev/15	634	4100	639	4387	505
1ª Campanha	jul/15	111	3003	444	2675	117
2ª Campanha	set/15	33	727	106	475	0,1
3ª Campanha	dez/15	468	2090	784	949	29
4ª Campanha	mar/16	0,1	3239	0,1	604	0,1
5ª Campanha	jun/16	119	786	22	997	0,1

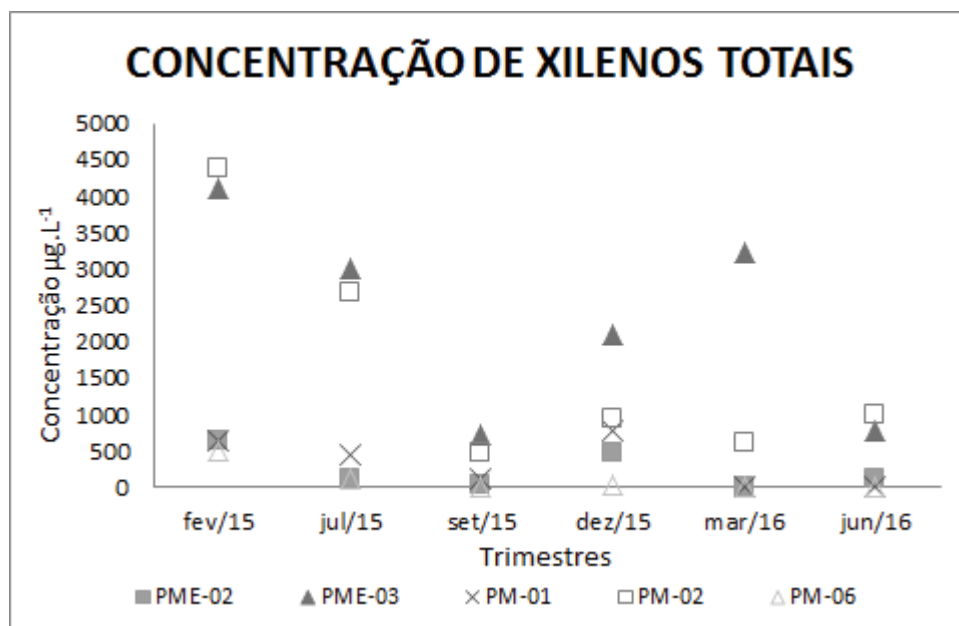


FIGURA 13 - GRÁFICO DE XILENOS TOTAIS, CASO - A.

TABELA 16 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA NAFTALENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - A.

NAFTALENO						
Monitoramentos	Data	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
Campanha inicial	fev/15	7	271	39	41	57
1ª Campanha	jul/15	28	553	183	676	85
2ª Campanha	set/15	8	329	29	34	1
3ª Campanha	dez/15	5	180	116	92	6
4ª Campanha	mar/16	0,1	15	0,1	22	2
5ª Campanha	jun/16	0,1	99	0,99	3,2	0,1

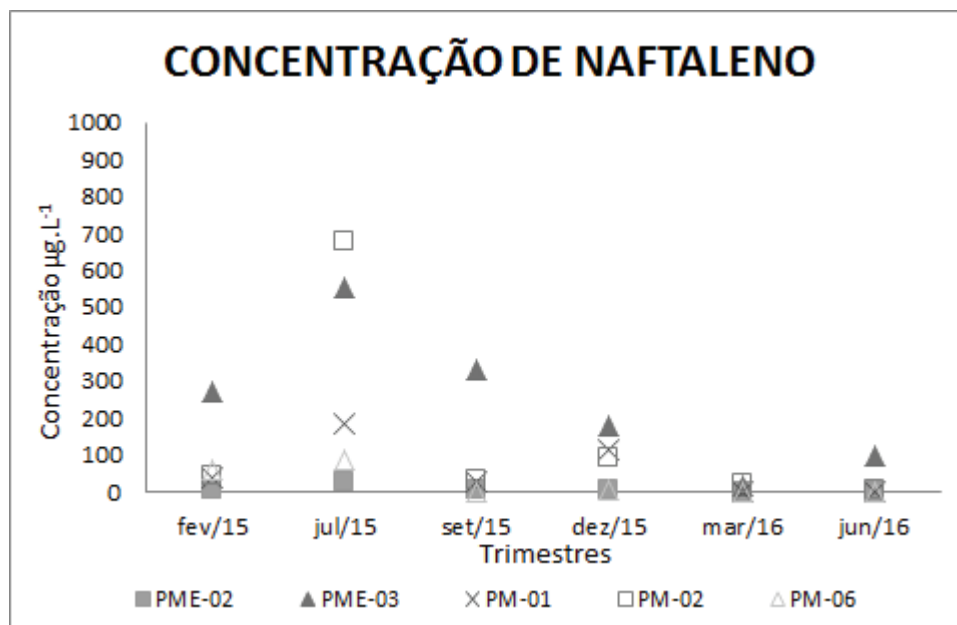


FIGURA 14 - GRÁFICO DE NAFTALENO, CASO - A.

Foi identificada uma redução das concentrações de todos compostos abaixo dos limites estabelecidos no período de 1 ano, com exceção do poço PME-03, o qual ao final do processo de 12 meses de descontaminação apresentou concentração de 1464  $\mu\text{g}/\text{L}$  de benzeno perante o valor estabelecido de 894  $\mu\text{g}/\text{L}$ , este valor representa uma concentração 64% acima das concentrações máximas permitidas para a área definidas pela análise de risco de 2015 para a área. Porém após o período estendido de 15 meses a concentração no poço PME-03 foi reduzida a 334  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

Também pode ser percebido de forma geral um aumento inesperado das concentrações dos compostos analisados no mês de dezembro de 2015, possivelmente relacionada à sazonalidade das chuvas comuns entre os meses de outubro e fevereiro, as quais podem gerar uma mobilização dos contaminantes em água subterrânea e, conseqüentemente, um falso valor de elevação ou redução da concentração.

Outro fenômeno que pode ter relação com o efeito observado no mês de dezembro de 2015 são os efeitos de *rebound* ou *tailing* traduzidos literalmente como ricochete.

Onde processos químicos de dessorção de compostos podem gerar recontaminação ou um aumento significativo das concentrações de contaminantes durante ou após um processo de remediação (COHEN, 1997).

Este efeito é comumente atribuído a processos de remediação por sistemas físicos de extração ou bombeamento, onde ocorrem grandes variações na dinâmica do aquífero proporcionadas pela remoção de grandes volumes de água contaminada. Após um período sem o processo de remediação, estes aquíferos apresentam a tendência de equilíbrio químico entre a concentração dos contaminantes aprisionados nos interstícios do solo e do aquífero durante o equilíbrio hidrodinâmico (MORAES, TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

Segundo Cohen (1997), este efeito tem relação inversa à velocidade de fluxo do aquífero e, direta em relação ao tempo de contato entre o aquífero e o contaminante adsorvido (FIGURA 15).

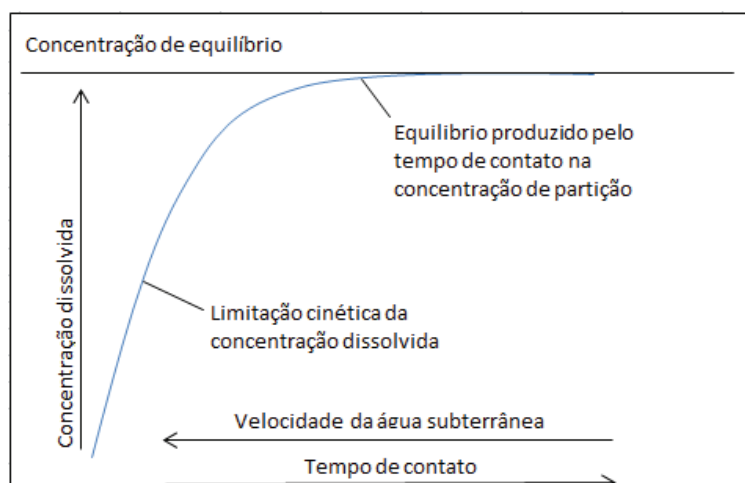


FIGURA 15 - CINÉTICA DE EQUILÍBRIO ENTRE CONCENTRAÇÃO DISSOLVIDA E VELOCIDADE SUBTERRÂNEA DO AQUÍFERO NO EFEITO RICOCHETE.

FONTE: ADAPTADO DE COHEN (1997)

O naftaleno também apresentou uma concentração mais elevada na primeira campanha de monitoramento quando comparado à concentração inicial do processo, podendo estar relacionada à mobilização deste composto em função de suas

características de solubilidade e mobilidade maiores que os demais compostos da faixa dos semi-voláteis HPA.

Comparando graficamente com estudos de oxidação química similares executados sob condições controladas, verificou-se a existência de um padrão de similaridade de degradação, com variações de degradação acima de 90% nos primeiros períodos de avaliação e estabilização da curva com oscilações nos períodos subsequentes do processo de tratamento, como pode ser visto entre a Figura 16 e 17.

Segundo avaliações similares de degradação de hidrocarbonetos derivados de combustíveis de Tiburtius (2008), a degradação ocorre no primeiro período de avaliação com tempo de tratamento em torno de 15 minutos, porém a degradação e mineralização do carbono orgânico<sup>5</sup> do solo ocorrem de forma lenta e gradual nos demais períodos deste estudo (FIGURA 16 e 17).

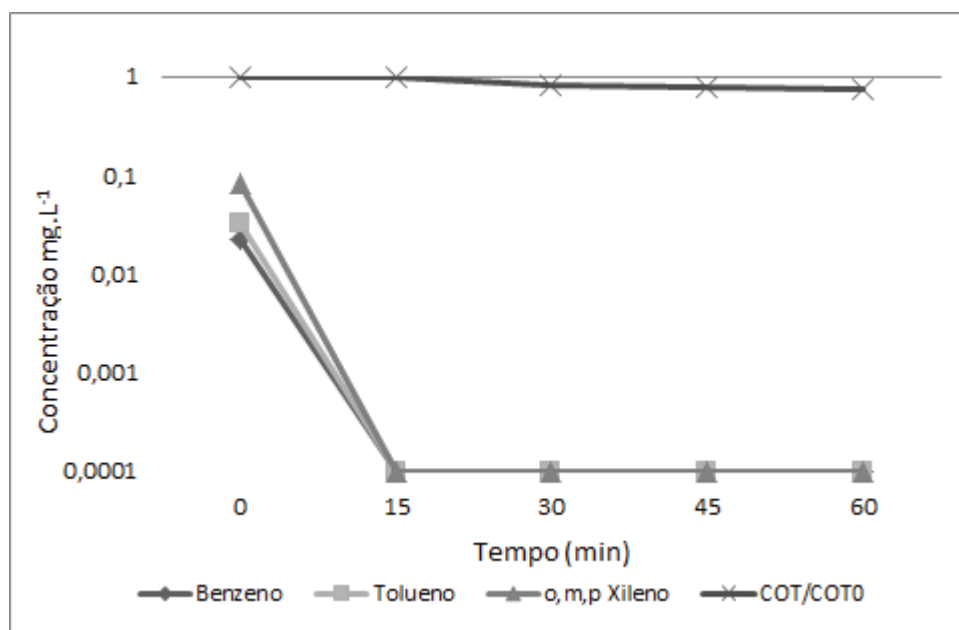


FIGURA 16 - CONCENTRAÇÃO DE BTX E VARIAÇÃO DE COT DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR GASOLINA UTILIZANDO-SE FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV-A.

FONTE: ADAPTADO DE TIBURTIUS (2008).

<sup>5</sup> Degradação dos compostos orgânicos naturais do solo em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (TIBURTIUS, 2008)

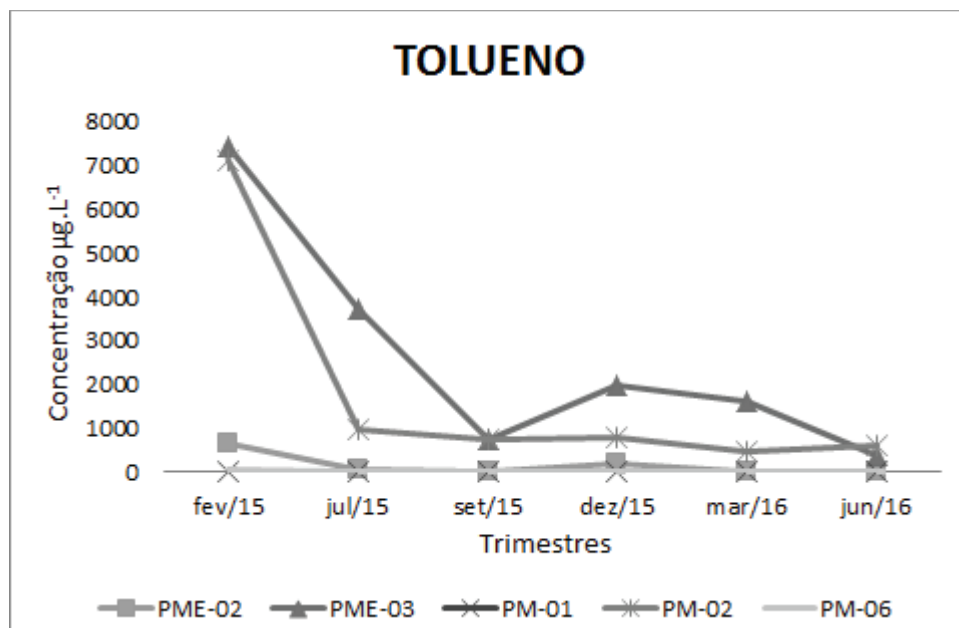


FIGURA 17 - CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM ESCALA NORMAL, CASO - A.

Segundo o ITRC (2005), os contaminantes tendem a apresentar-se adsorvidos em meio ao carbono orgânico total existente no solo e tornam-se disponíveis a partir da mineralização deste carbono. Assim, relaciona-se o aumento do tempo para a redução da concentração dos contaminantes no estudo de campo com a mineralização mais lenta do carbono orgânico total, o qual tem concentração de aproximadamente 10 vezes superior à concentração do contaminante em solo.

Em uma análise das concentrações dos contaminantes para o poço de monitoramento PM-02, (TABELA 17 e FIGURA 18), verifica-se um comportamento similar entre os contaminantes, onde se evidencia uma redução bastante acentuada na primeira, segunda e terceira campanhas de monitoramento e um aumento de concentração na campanha de dezembro de 2015 e junho de 2016 para praticamente todos os parâmetros.

TABELA 17 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO NO POÇO PM-02 EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - A.

PM-02						
Monitoramentos	Data	BENZENO	ETILBENZENO	TOLUENO	XILENOS	NAFTALENO
Campanha inicial	fev/15	598	89	669	634	7
1ª Campanha	jul/15	54	22	48	111	28
2ª Campanha	set/15	23	15	12	33	8
3ª Campanha	dez/15	110	56	196	468	5
4ª Campanha	mar/16	0,1	0	0	0	0
5ª Campanha	jun/16	14	13	33	119	0

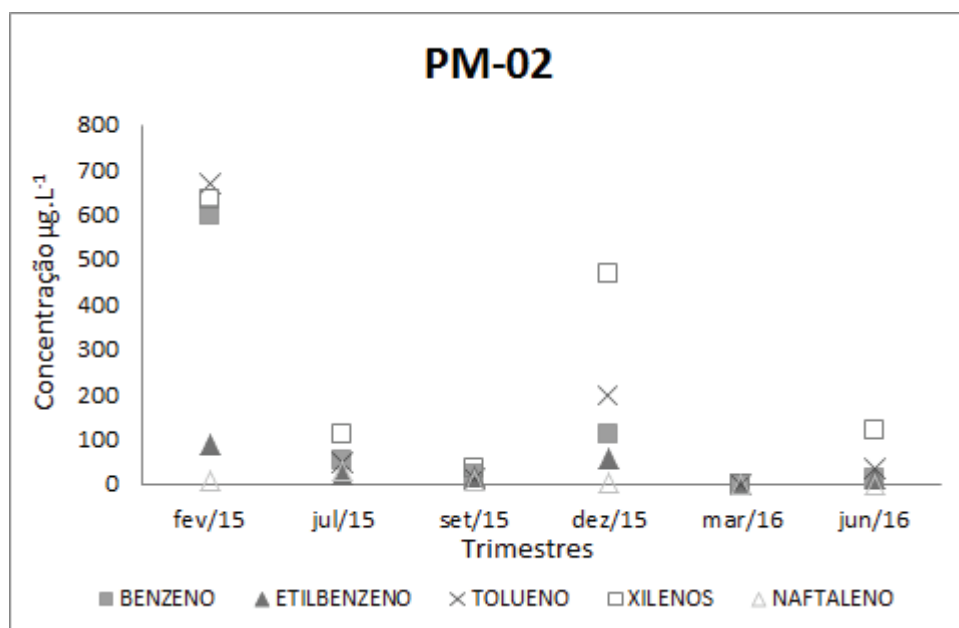


FIGURA 18 - GRÁFICO DE COMPOSTOS POR PERÍODO NO POÇO PM-02, CASO - A.

## 4.2 CASO B – LAGUNA

### 4.2.1 Características geológicas e geomorfológicas

Os principais constituintes da geologia costeira de Laguna são rochas de idade proterozóica superior e elúvios associados do sistema cristalino, sedimentos de idade quaternária indiferenciada do sistema continental e sedimentos pleistocênicos e holocênicos do sistema litorâneo (CRICIUMA, 2000).

De acordo com o Projeto Cadastro dos Recursos Minerais de Santa Catarina – Mapa de Depósitos Minerais, do ano de 1989, realizado em conjunto com o Governo do Estado de Santa Catarina e o Ministério das Minas e Energia – 11° Distrito Regional do DNPM, a pedologia do município é constituída pelas seguintes formações:

- Sedimentos Marinhas: terraços e sedimentos marinhos inconsolidados.
- Suíte Intrusiva Pedras Grandes: granitoides não deformados, composição granodiorítica, com domínios alcalinos e sub-alcalinos, em geral biolíticos raramente a hornblenda, com diversas fácies composicionais e texturais, incluindo algumas rapakivíticas. Apresenta, em geral, alterações tardimagmáticas, incluindo o enriquecimento em cassiterita e fluorita. Margens resfriadas foram observadas em algumas localidades.



A área em estudo apresentava relevo plano por estar inserida em uma unidade de Planície Lacustre, composta por uma zona de influência do corpo lagunar que, com o decorrer do tempo tende ao ressecamento, em função da regressão do nível marinho e da deposição de sedimentos. Frequentemente encontra-se interdigitada com sedimentos de origem marinha e fluvial. Caracteriza-se pela exposição e inundação dos sedimentos do substrato lacustre, pelo rebaixamento ou aumento do nível do corpo lagunar (SUGUIO, 1998), e em seu entorno estão situados na Planície Costeira catarinense, que é resultado e testemunho das variações do nível do mar ocorridas no Período Quaternário.

#### 4.2.2 Características hidrológicas e geofísicas

A área do estudo estava contida na bacia hidrográfica da Lagoa do Mirim e não foram observados cursos d'água no entorno do empreendimento, apenas drenagens de água pluvial e todas direcionadas a Lagoa do Mirim.

O nível freático na área de estudo estava em torno de 5,35m em eventos de maré alta e 6,1m em maré baixa e o sentido de fluxo subterrâneo tem direção E-W.

O valor encontrado para a condutividade hidráulica foi de  $1,83 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . Através da Lei de Darcy foi possível calcular a velocidade real de fluxo subterrâneo (TABELA 18) e consequente migração dos contaminantes, levando em consideração a condutividade hidráulica determinada, a porosidade efetiva de 20% e a potenciometria local, estimando assim o valor de  $2,13 \text{ m.ano}^{-1}$ .

TABELA 18 - CÁLCULO DE VELOCIDADE REAL DE FLUXO SEGUNDO LEI DE DARCY.

<b>POÇO AVALIADO</b>	<b>PM-11/PM-21</b>
$\Delta L$ (m)	19
$\Delta h$ (m)	0,2
K (m.dia <sup>-1</sup> )	$1,83E^{-4}$
q (m.dia <sup>-1</sup> )	$1,92632E^{-6}$
Nef %	20
V <sub>rf</sub> (m.dia <sup>-1</sup> )	$9,63E^{-6}$
V <sub>rf</sub> (m.mês <sup>-1</sup> )	$2,89E^{-4}$
V <sub>rf</sub> (m.ano <sup>-1</sup> )	0,003515526

FONTE: O AUTOR (2015).

#### 4.2.3 Estimativa da massa do contaminante

Os estudos iniciais de avaliação da área com a identificação do passivo ambiental e investigação complementar com análise de risco (ANEXO I) determinaram as condições iniciais e características da contaminação existente proporcionando o dimensionamento da pluma de contaminação e determinação dos índices a serem alcançados pelo processo de remediação.

No estudo de avaliação complementar com análise de risco foram realizadas sondagens com coletas de 8 amostras de solo e 12 amostras (TABELA 19 e 20) de água subterrânea para quantificação das concentrações de contaminantes derivados de combustíveis na faixa dos compostos voláteis (BTEX) e semi-voláteis (HPA).

Durante este estudo foram observadas espessuras de produto livre sobrenadante na área empreendimento.

Dentre as coletas de solo, apenas as sondagens S-8, S-9 e S-10 na campanha de amostragem de solo de Dezembro de 2011 apresentaram concentrações acima dos parâmetros quando comparados à Resolução CONAMA 420. Desta forma não foi considerada a existência de pluma de fase retida em solo.

Observou-se também que as amostra de água subterrânea dos poços de monitoramento PM-09, PM-11, PM-12 e PM-21 apresentaram concentrações de Benzeno (204,4; 70; 99,2 e 83,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente), os poços PM-09 e PM-24 apresentaram concentrações de Etilbenzeno (312,8 e 2743,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente) e o poço PM-24 apresentou também concentrações de Xilenos, Toluenos e Naftaleno (12397,6, 24441,1 e 212,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente), acima dos valores orientadores da Resolução CONAMA 420 (TABELAS 19, 20 e 21).

A Figura 19 apresenta a dimensão da pluma de contaminação modelada na área do estudo e

TABELA 19 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM SOLO DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE SETEMBRO DE 2012 E AGOSTO DE 2013.

PARÂMETROS	Unidade	AVALIAÇÃO AMBIENTAL DETALHADA							AVALIAÇÃO AMBIENTAL COMPLEMENTAR								CONAMA 420
		S1	S2	S5	S6	S7	S8	S9	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4	SM-5	SM-6	SM-7	SM-8	Investigação
		5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,2m	5,0m	5,0m	5,0m	5,5m	5,0m	5,5m	5,5m	
		set/12	set/12	set/12	set/12	set/12	set/12	set/12	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	Industrial
Benzeno	mg/Kg	<0,002	<0,002	0,0053	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,15
Estireno	mg/Kg	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	80
Etilbenzeno	mg/Kg	<0,002	<0,002	3,76	1,45	<0,002	0,15	0,092	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	95
Tolueno	mg/Kg	<0,004	<0,004	0,015	0,01	<0,004	0,0079	0,0042	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	75
Xilenos <sup>(2)</sup>	mg/Kg	<0,002	<0,002	2,53	0,26	<0,002	0,063	0,089	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	70
PARÂMETROS	Unidade	AVALIAÇÃO AMBIENTAL DETALHADA															CONAMA 420
PAH		S1	S2	S5	S6	S7	S8	S9	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4	SM-5	SM-6	SM-7	SM-8	Investigação
		5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,5m	5,2m	5,0m	5,0m	5,0m	5,5m	5,0m	5,5m	5,5m	
		set/12	set/12	set/12	set/12	set/12	set/12	set/12	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	ago/13	Industrial
Acenafteno	mg/Kg	-	-	-	-	-	-	-	nd	0,0075	0,1085	nd	nd	nd	nd	nd	-
Acenaftileno	mg/Kg	-	-	-	-	-	-	-	nd	0,0032	0,0232	nd	nd	nd	nd	nd	-
Antraceno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,17	0,16	<0,0005	0,15	0,12	nd	0,0016	0,0131	nd	nd	nd	nd	nd	-
Benzo(a)antraceno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,4	0,35	<0,0005	0,12	0,08	nd	nd	0,0075	nd	nd	nd	nd	nd	65
Benzo(a)pireno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,23	0,026	<0,0005	<0,0005	<0,0005	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,5
Benzo(b)fluoranteno	mg/Kg	-	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
Benzo(ghi)perileno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,0057	0,011	<0,0005	<0,0005	<0,0005	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
Benzo(k)fluoranteno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,05	0,033	<0,0005	0,017	<0,0005	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
Criseno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,37	0,34	<0,0005	0,11	<0,0005	nd	nd	0,0152	nd	nd	nd	nd	nd	-
Dibenzo(a,h)antraceno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,011	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,0005	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,3
Fenantreno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,17	0,22	<0,0005	0,2	0,12	nd	nd	0,022	nd	nd	nd	nd	nd	95
Fluoranteno	mg/Kg	-	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0,0145	nd	nd	nd	nd	nd	-
Fluoreno	mg/Kg	-	-	-	-	-	-	-	nd	0,0049	0,0208	nd	nd	nd	nd	nd	-
Indeno(123-cd)pireno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,013	0,0021	<0,0005	<0,0005	<0,0005	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	130
Naftaleno	mg/Kg	<0,0005	<0,0005	0,65	0,48	<0,0005	0,12	0,06	nd	4,648	0,016	nd	nd	nd	nd	1,067	90
Pireno	mg/Kg	-	-	-	-	-	-	-	nd	0,0012	0,0396	nd	nd	nd	nd	nd	-

FONTE: O AUTOR (2013).

TABELA 20 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM ÁGUA DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE NOVEMBRO DE 2012.

PARÂMETROS	Unidade	AVALIAÇÃO AMBIENTAL DETALHADA								CETESB	CONAMA 420
		PM-09(S1)	PM-10(S2)	PM-11(S6)	PM-12(S7)	PM-13(S8)	PM-14(S9)	PM-15(P5)	PM-16(P6)	CMA's	Investigação
BTEX		nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12		
Benzeno	µg/L	<2	<2	<u>297</u>	<u>99,2</u>	<u>49,8</u>	<2	2,01	<2	46,1	5
Etilbenzeno	µg/L	<2	<2	227	<2	287	15,1	<u>2404</u>	<2	231	300
Tolueno	µg/L	<2	<2	78,3	2,94	195	3,39	<u>3023</u>	2,46	7.000	700
Xilenos <sup>(2)</sup>	µg/L	<2	64,2	41,9	19,4	<u>689</u>	3,08	<u>14992</u>	2,46	17.600	500
PARÂMETROS	Unidade	AVALIAÇÃO AMBIENTAL DETALHADA								CETESB	CONAMA 420
PAH		PM-09(S1)	PM-10(S2)	PM-11(S6)	PM-12(S7)	PM-13(S8)	PM-14(S9)	PM-15(P5)	PM-16(P6)	CMA's	Investigação
		nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12	nov/12		
Acenafteno	µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaftileno	µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Antraceno	µg/L	2,4	-	65	5,74	2,51	498	<0,1	<0,1	-	-
Benzo(a)antraceno	µg/L	0,34	-	<u>29</u>	<0,1	<u>5,98</u>	<0,1	<0,1	<0,1	-	1,75
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,1	-	<0,1	<0,1	<u>1,82</u>	<0,1	<0,1	<0,1	-	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	0,65	-	<0,1	<0,1	3,81	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
Criseno	µg/L	1,35	-	135	<0,1	5,36	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	0,18
Fenantreno	µg/L	39,9	-	<u>1043</u>	6,07	2,61	<u>539</u>	<0,1	<0,1	-	140
Fluoranteno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	0,17
Naftaleno	µg/L	5,2	-	<u>1999</u>	<u>352</u>	<u>864</u>	<u>425</u>	<u>5523</u>	0,15	176.000	140
Pireno	µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FONTE: O AUTOR (2013).

TABELA 21 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM ÁGUA DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO DE NOVEMBRO DE 2012.

PARÂMETROS	Unidade	AVALIAÇÃO AMBIENTAL COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE HUMANA												CETESB	CONAMA 420
		PM-06 ago/13	PM-09 ago/13	PM-11 ago/13	PM-12 ago/13	PM-14 ago/13	PM-16 ago/13	PM-18 ago/13	PM-19 ago/13	PM-20 ago/13	PM-21 ago/13	PM-23 ago/13	PM-24 ago/13	CMA's	Investigação
<b>BTEX</b>															
Benzeno	µg/L	nd	<u>204,4</u>	<u>70</u>	<u>99,2</u>	nd	nd	nd	nd	nd	<u>83,7</u>	nd	nd	46,1	5
Etilbenzeno	µg/L	nd	<u>312,8</u>	132,8	121,9	nd	nd	nd	nd	nd	107,4	nd	<u>2743,6</u>	231	300
Tolueno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<u>12397,6</u>	7.000	700
Xilenos <sup>(2)</sup>	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<u>24441,1</u>	17.600	500
<b>PARÂMETROS</b>															
<b>PAH</b>															
Acenafteno	µg/L	0,213	1,405	1,669	1,66	1,54	0,02	0,106	nd	nd	1,786	nd	0,057	-	-
Acenaftileno	µg/L	0,07	0,703	0,654	0,46	1,08	0,014	0,119	nd	nd	0,484	nd	0,025	-	-
Antraceno	µg/L	0,101	1,072	1,146	0,32	1,02	0,018	0,028	nd	nd	0,294	nd	nd	-	-
Benzo(a)antraceno	µg/L	0,024	0,153	0,108	nd	0,111	0,022	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	1,75
Benzo(a)pireno	µg/L	nd	0,413	0,05	nd	0,037	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	0,011	0,234	0,022	nd	0,03	0,017	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	nd	0,106	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	nd	0,282	0,027	nd	0,022	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-
Criseno	µg/L	0,052	0,153	0,279	nd	0,41	0,031	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	nd	0,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	0,18
Fenantreno	µg/L	0,46	4,83	3,89	3,15	3,14	0,1	nd	nd	nd	2,83	nd	nd	-	140
Fluoranteno		0,052	0,532	0,112	0,033	0,36	0,05	0,043	nd	nd	0,018	nd	nd	-	-
Fluoreno		0,205	4,82	2,904	3,123	2	0,04	0,086	nd	nd	3,033	nd	0,057	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	nd	0,066	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	0,17
Naftaleno	µg/L	0,38	78,14	23,59	38,31	2,63	0,31	0,3	nd	nd	38,33	nd	<u>212,2</u>	176.000	140
Pireno	µg/L	0,158	0,532	0,722	0,092	0,52	0,187	0,144	nd	nd	0,056	nd	nd	-	-

FONTE: O AUTOR (2013).

Os valores de concentração máxima aceitável (CMA) para a área de estudo foram estipulados pelo trabalho de investigação complementar com análise de risco executado em agosto de 2013 (ANEXO I e coluna CETESB/CMA da TABELA 21) e apresentam-se junto aos valores das resoluções do CONAMA e CETESB. Estes valores foram utilizados para definição dos limites de pluma conforme estabelecido na DD 263/2009 da CETESB.

A partir do dimensionamento da pluma de contaminação foi estimada uma área de 603,55 m<sup>2</sup> contaminada por derivados de combustíveis e é representada pela linha de contorno da pluma de contaminação (FIGURA 19).

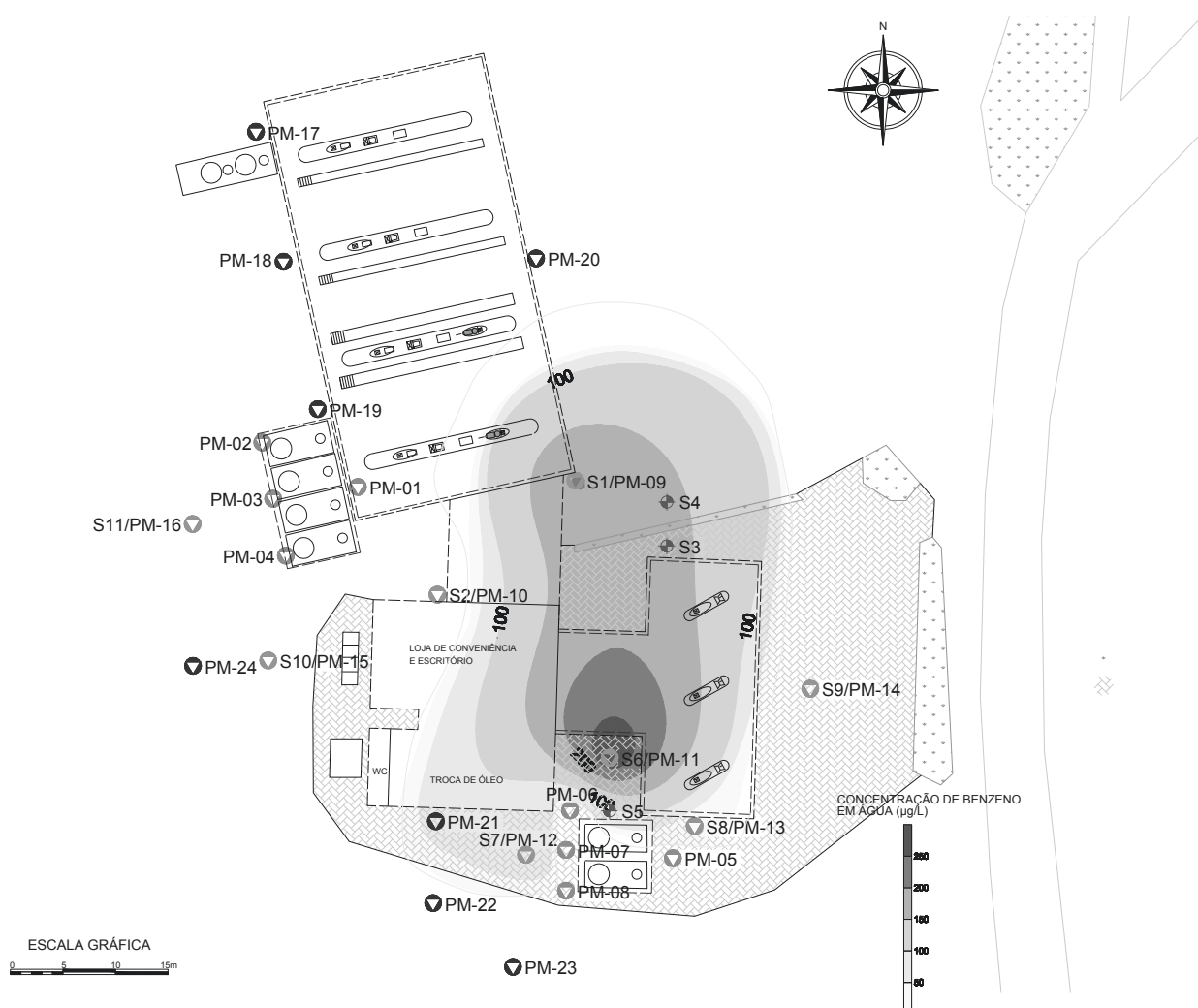


FIGURA 19 - MAPA DE PLUMA MODELADA DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM OUTUBRO DE 2013. CASO - B.

FONTE: O AUTOR (2014)

A pluma de contaminação teve centro de massa determinado próximo ao poço de monitoramento PM-11 e forma similar a uma elipse com eixo maior de aproximadamente 55 metros. A pluma de contaminação modelada teve estimativa de área igual a 603,55 m<sup>2</sup>.

Esta pluma se estendeu desde as duas pistas de abastecimento, passando pela edificação utilizada para a troca de óleo, área de tanques subterrâneos, área comercial e depósito.

O nível dinâmico médio do aquífero, estabelecido no monitoramento dos poços que apresentavam concentrações de contaminantes foi de 5,35 metros e para fins de cálculo consideramos a espessura do aquífero contaminado em 1 metro conforme orientação da DD 263/2009 (CETESB, 2009).

#### 4.2.4 Definição da massa de contaminantes

O cálculo da massa de contaminantes foi realizado para estimar o tempo necessário de remediação. Esta estimativa foi dividida em três partes, o cálculo da massa de contaminante adsorvido e retido no solo nas fases saturada, insaturada, o cálculo da massa de contaminante dissolvida no aquífero dentro da fase saturada e a massa de carbono orgânico existente no solo e que será oxidada pelo processo.

O volume de solo considerado neste caso foi de 603,55 m<sup>3</sup>, considerado uma espessura de 1 metro com material contaminante adsorvido em função da variação do nível freático na área. Desta forma temos o cálculo na Tabela 22.

TABELA 22 - RESULTADO DE MASSA DE CONTAMINANTES.

<b>MASSAS CALCULADAS</b>	<b>RESULTADO</b>	<b>UNIDADE</b>
Massa de contaminante em solo	393,86	kg
Massa de contaminante dissolvida na fase saturada	4,83	kg
Fração carbono orgânico	25,89	kg

#### 4.2.5 Dimensionamento das campanhas de injeção

A CETESB recomenda injeções de agente oxidante Fenton variando de 5 a 50% em massa (CETESB, 2010). Conforme estequiometria e valores de massa de contaminantes calculadas, temos:

- Para a oxidação de 398,69 kg de contaminante são necessários 1.196,07 kg de O<sub>2</sub>.
- Para a oxidação de 25,89 kg de C orgânico são necessários 77,67 kg de O<sub>2</sub>.

Convertendo de massa de O<sub>2</sub> para massa de peróxido H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temos:

$$m \text{ H}_2\text{O}_2 = 1.273,74 \times 34\text{g} / 32 = 1.353,35\text{kg H}_2\text{O}_2 \quad (24)$$

Convertendo em volume temos:

Densidade do peróxido 50% = 1,2 kg.L<sup>-1</sup>

$$1.353,35 \times 1,2\text{kg.L}^{-1} = 1.624,02\text{L} \quad (25)$$

Em solução o peróxido comercial tem concentração volumétrica de 50%, assim temos um volume necessário de 3.248,04.

Desta forma foi proposta uma diluição de 12% de peróxido de hidrogênio, distribuídos em 10 pontos de injeção com volume de 120 litros de solução por ponto. Assim ter-se-á 24 campanhas com injeção com 120 litros de solução a 12% em 10 pontos, totalizando uma massa de 3.456 kg de peróxido de hidrogênio.

Os poços de injeção foram localizados com raio de influencia inferido de 10 metros (FIGURA 20) em função das características hidrogeológicas e pluma de concentração do contaminante benzeno e pluma da fase dissolvida (COHEN, 1997).

A FIGURA 20 apresenta a pluma degradada após o período de descontaminação de 14 meses.



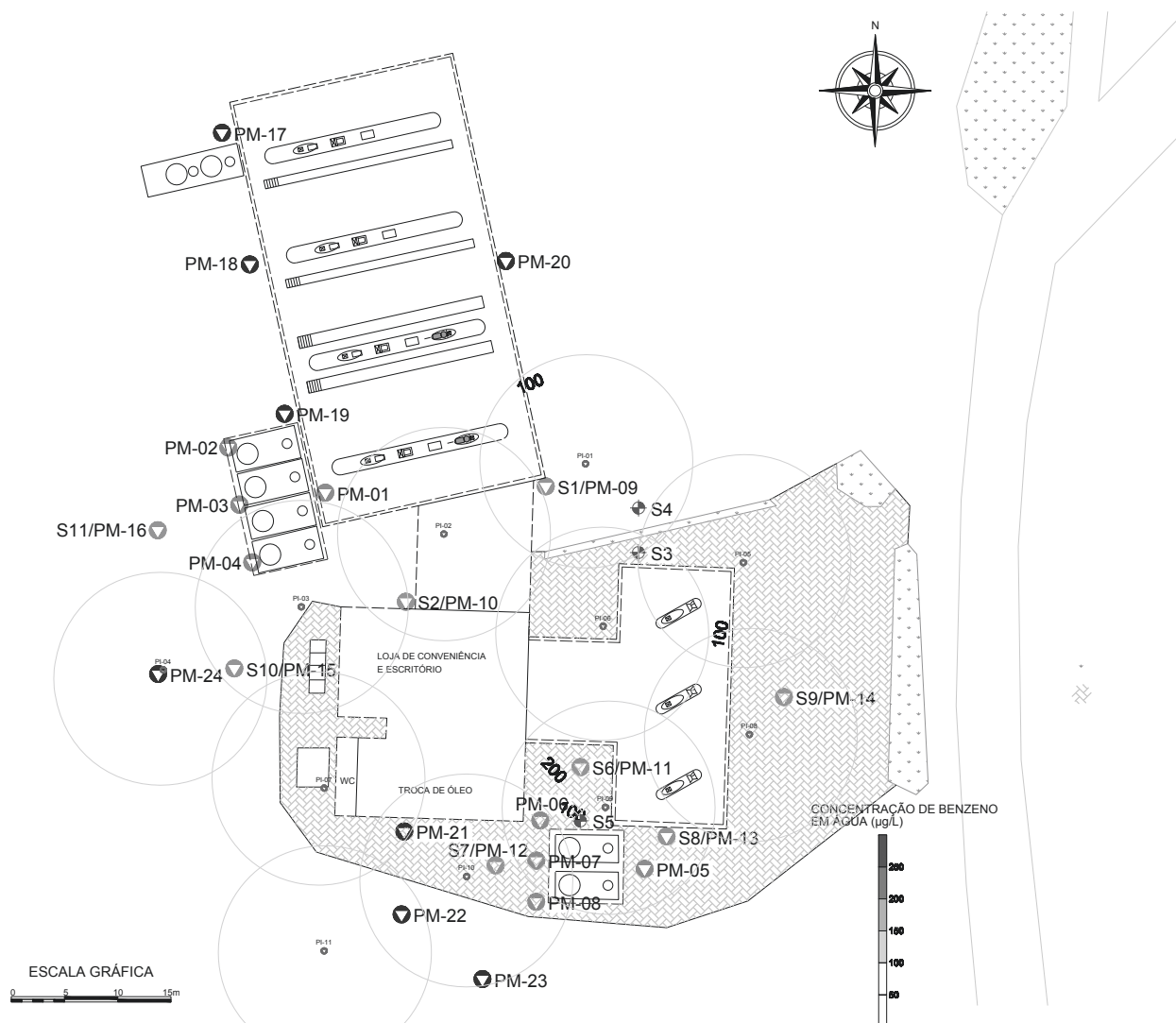


FIGURA 20 - MAPA DE LOCAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA DEGRADADA EM JUNHO DE 2015 CASO - B.

FONTE: O AUTOR (2015)

#### 4.2.6 Degradação dos poluentes para diferentes campanhas

Os trabalhos iniciais na área foram realizados entre dezembro de 2011 e agosto de 2013 para a caracterização, delimitação e análise de risco a saúde humana. As campanhas de amostragem periódicas de acompanhamento do processo de remediação foram realizadas nos meses de abril e setembro de 2014 e janeiro e junho de 2015.

Foram realizadas campanhas trimestrais para avaliação do desempenho do processo de descontaminação por oxidação química (TABELAS 04 e 05 Anexo II).

De forma geral, foi observada a decomposição dos compostos derivados de combustíveis, mais acentuada na primeira campanha de monitoramento da remediação, evidenciada pela remoção praticamente total dos compostos tolueno e naftaleno nos poços de monitoramento PM-11, PM-13, PM-14 e PM-15 e uma variação da concentração para os demais compostos. Uma exceção foi observada para o composto benzeno e etilbenzeno, os quais apresentaram um aumento de concentração entre os meses de abril de 2014 e janeiro de 2015 entre os poços de monitoramento analisados, possivelmente relacionados à mobilização e solubilização destes compostos.

Na segunda e terceira campanhas foram evidenciadas novamente oscilações de concentração variando de composto e ponto analisado.

Na quarta campanha de monitoramento foram observadas as reduções das concentrações dos compostos de forma geral, com exceção do poço PM-21 o qual apresentou um aumento das concentrações dos compostos etilbenzeno e naftaleno, porém as concentrações no final do estudo de 1 ano apresentaram-se abaixo do CMA estipulado pelo estudo de análise de risco para os parâmetros.

Em função de influências das marés e uma vez que a área de estudo encontra-se entre a costa litorânea e um ambiente lacustre, foi observado à insuficiência de água em alguns poços de monitoramento durante os períodos de amostragem dos meses de setembro de 2014, janeiro e junho de 2015. Desta forma alguns parâmetros ou o ponto de coleta por completo não puderam ser amostrados no período proposto.

Os compostos benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos totais tem suas concentrações máximas aceitáveis (CMA) para a área neste estudo limitadas pelo estudo de avaliação de risco a saúde humana em  $46,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $231 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $7.000 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $17.600 \mu\text{g.L}^{-1}$  e representadas nos gráficos como uma linha nominada de CMA (FIGURA 21, 22, 23, 24).

TABELA 23 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - B.

BENZENO							
Monitoramentos	Data	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-21	CMA
Campanha inicial	nov/12	1,0	297,0	99,2	49,8	-	46,1
1ª Campanha	ago/13	204,4	70,0	99,2	1,0	83,7	46,1
2ª Campanha	abr/14	1,0	243,0	349,0	36,0	78,0	46,1
3ª Campanha	set/14	1,0	289,4	181,7	34,0	21,8	46,1
4ª Campanha	jan/15	1,0	2,8	1,0	3,1	1,0	46,1
5ª Campanha	jun/15	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	46,1

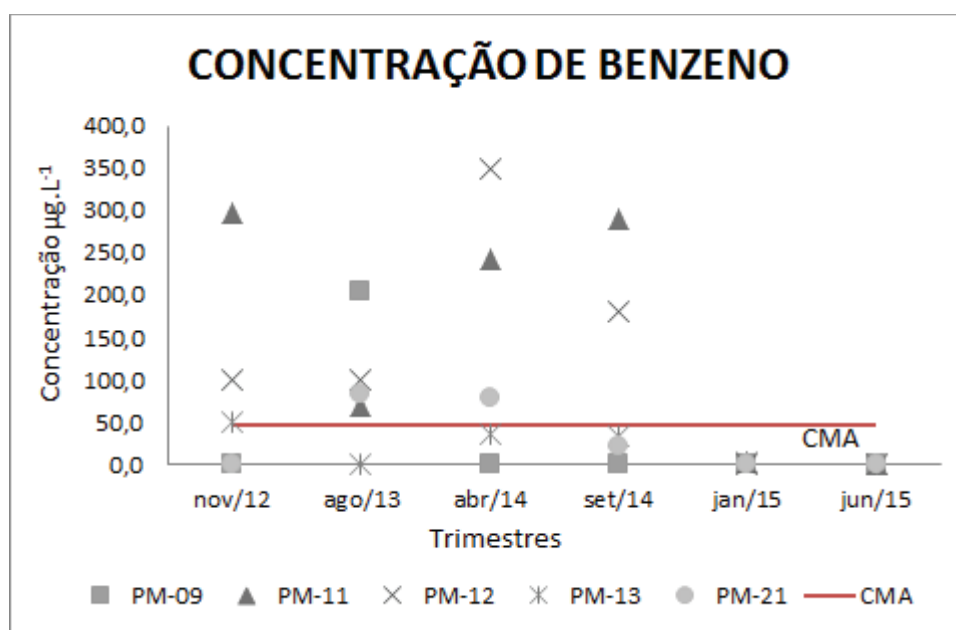


FIGURA 21 - GRÁFICO DE BENZENO, CASO - B.

TABELA 24 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA ETILBENZENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - B.

ETILBENZENO									
Monitoramentos	Data	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-21	PM-24	CMA
Campanha inicial	nov/12	1,0	227,0	1,0	287,0	2404,0	-	-	231,0
1ª Campanha	ago/13	312,8	132,8	121,9	1,0	1,0	107,4	2743,6	231,0
2ª Campanha	abr/14	1,0	434,0	442,0	515,0	199,0	111,0	1846,0	231,0
3ª Campanha	set/14	1,0	598,9	237,4	464,7	175,9	27,3	8,4	231,0
4ª Campanha	jan/15	1,0	876,6	1,0	178,7	316,7	1,0	1,0	231,0
5ª Campanha	jun/15	1,0	1,0	1,0	1,0	110,4	19,6	1,0	231,0

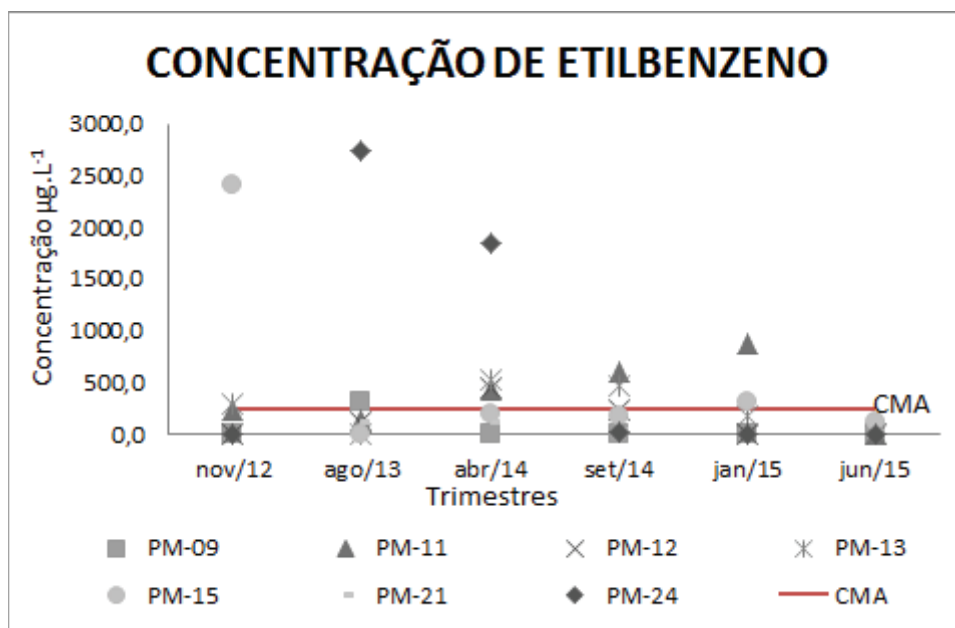


FIGURA 22 - GRÁFICO DE ETILBENZENO, CASO - B.

TABELA 25 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA TOLUENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - B.

Tolueno							
Monitoramentos	Data	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-24	CMA
Campanha inicial	nov/12	78,3	2,9	195,0	3023,0	-	7000,0
1ª Campanha	ago/13	1,0	1,0	1,0	1,0	12397,6	7000,0
2ª Campanha	abr/14	1,0	14,0	14,0	133,0	6844,0	7000,0
3ª Campanha	set/14	1,0	1,0	11,1	99,1	24,2	7000,0
4ª Campanha	jan/15	1,0	1,0	1,0	129,5	1,0	7000,0
5ª Campanha	jun/15	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	7000,0

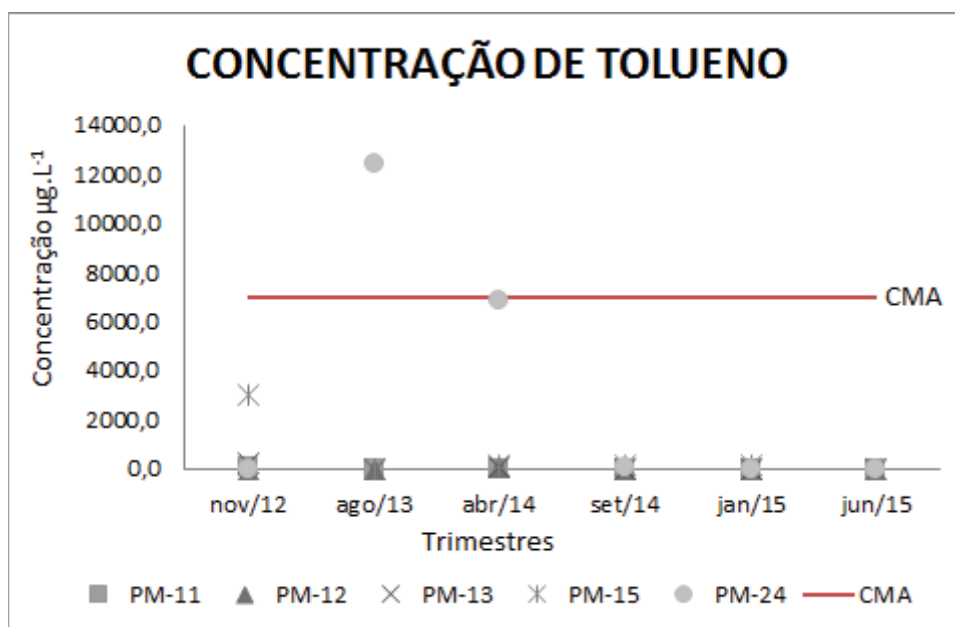


FIGURA 23 - GRÁFICO DE TOLUENO, CASO - B.

TABELA 26 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA XILENOS TOTAIS EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - B.

XILENOS TOTAIS							
Monitoramentos	Data	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-24	CMA
Campanha inicial	nov/12	41,9	19,4	689,0	14992,0		17600,0
1ª Campanha	ago/13	634,0	4100,0	639,0	4387,0	24441,1	17600,0
2ª Campanha	abr/14	1,0	116,0	508,0	1670,0	11499,0	17600,0
3ª Campanha	set/14	1,0	1,0	1,0	1926,8	68,7	17600,0
4ª Campanha	jan/15	1,0	1,0	1,0	2576,6	1,0	17600,0
5ª Campanha	jun/15	1,0	1,0	1,0	541,0	1,0	17600,0

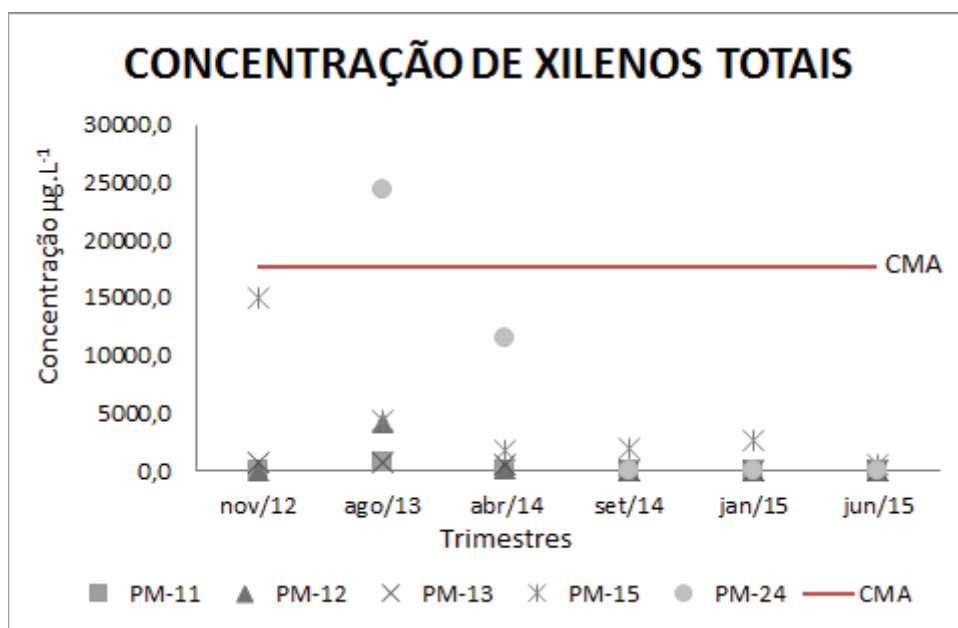


FIGURA 24 - GRÁFICO DE XILENOS TOTAIS, CASO - B.

TABELA 27 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA NAFTALENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - B.

NAFTALENO									
Monitoramentos	Data	PM-06	PM-11	PM-12	PM-13	PM-14	PM-15	PM-21	PM-24
Campanha inicial	nov/12	223,0	1999,0	352,0	864,0	425,0	5523,0	-	-
1ª Campanha	ago/13	0,4	23,6	38,3	-	2,6	-	38,3	212,2
2ª Campanha	abr/14	23,0	37,0	29,0	47,0	9,9	28,0	55,0	259,0
3ª Campanha	set/14	11,4	5,3	2,7	5,4	4,7	0,9	39,3	11,9
4ª Campanha	jan/15	1,0	0,6	5,4	7,1	0,2	21,4	0,7	1,0
5ª Campanha	jun/15	1,0	1,0	1,0	4,8	1,0	1,0	14,2	1,0

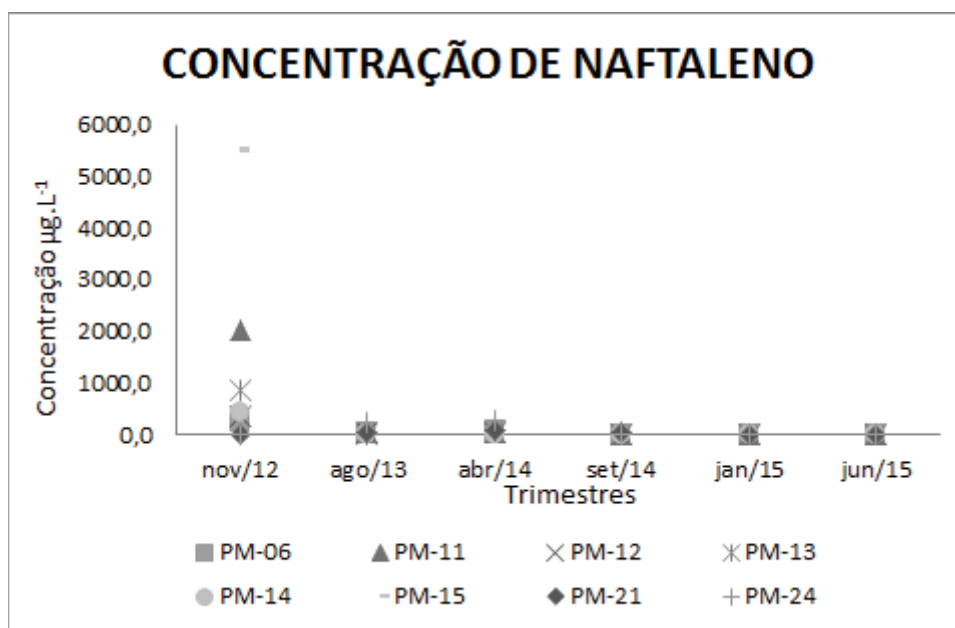


FIGURA 25 - GRÁFICO DE NAFTALENO, CASO - B.

Em estudo de caso semelhante realizado em Los Angeles e apresentado junto ao Relatório Técnico da ITRC, considerando a formação geológica (silte arenoso), velocidade de migração do aquífero ( $0,3 \text{ metros} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) e contaminação por derivados de combustíveis (BTEX), foi observada a oscilação da concentração do composto benzeno no primeiro e segundo trimestres de avaliação de campo. Este efeito foi atribuído ao lento reequilíbrio entre fase dissolvida e fase adsorvida gerada pela oxidação vigorosa provocada pelo reagente de Fenton utilizado (ITRC, 2005). Neste estudo a aplicação foi realizada em uma única etapa inicial por sistema gravitacional e com duração de 4 semanas, a variação final de degradação do benzeno avaliada foi de 96%

A variação média de degradação dos contaminantes no caso B foi de 96,6% com variação de 62,95% para o composto naftaleno no poço de monitoramento PM-21 a 100% para os compostos xilenos totais no poço de monitoramento PM-24.

Em análise aos dados, observa-se uma redução das concentrações dos compostos abaixo dos limites estabelecidos (CMA) no trabalho de análise de risco realizado em agosto de 2013.

Dentre os gráficos apresentados pode-se destacar que o gráfico de evolução da descontaminação do parâmetro semivolátil naftaleno apresentou a maior homogeneidade dentre os demais apresentados e a similaridade a ensaios laboratoriais de oxidação em ambiente controlado (FIGURA 26).

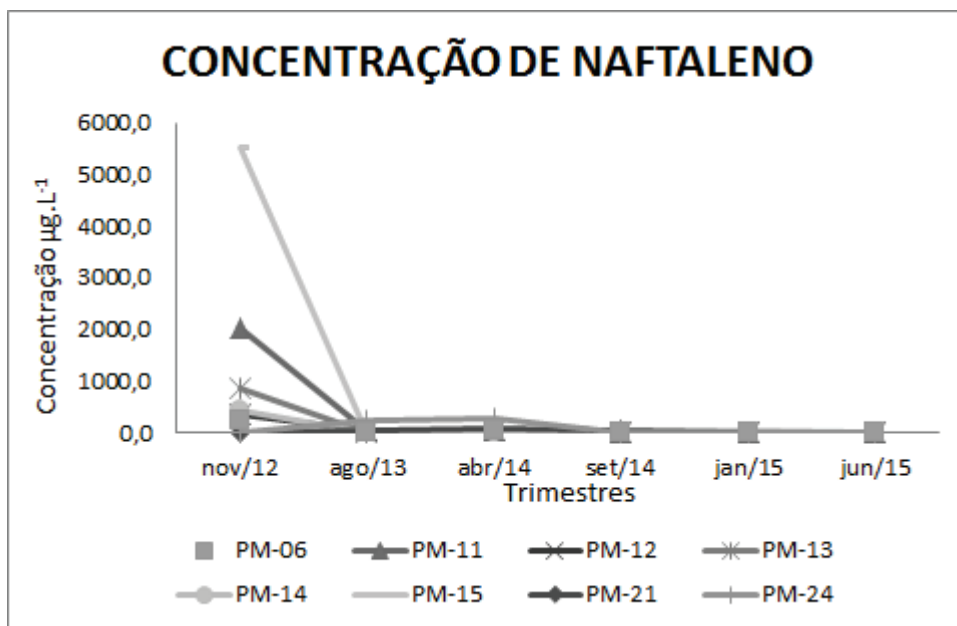


FIGURA 26 - CONCENTRAÇÃO DE NAFTALENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO, CASO - B.

Em uma avaliação das concentrações dos contaminantes por poço de monitoramento observou-se comportamento similares nos processos de descontaminação onde a curva de degradação demonstra-se maior no início do processo e menor no final, como pode ser visualizado nos gráficos de todos os compostos dos poços de monitoramento PM-15 e PM-24 (FIGURAS 27 e 28).

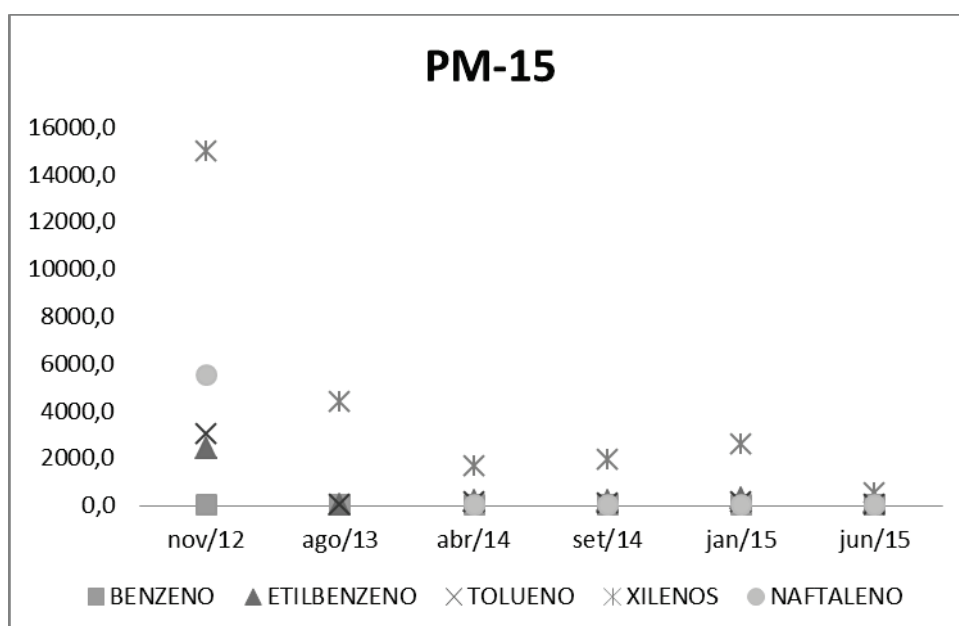


FIGURA 27 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-15, CASO - B.

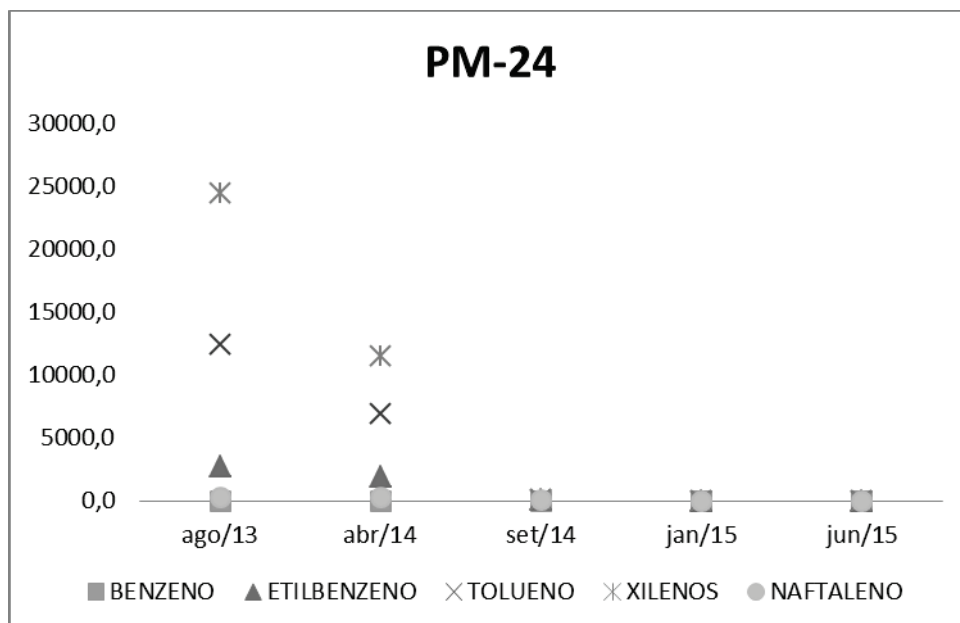


FIGURA 28 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-24, CASO - B.

Também foi possível perceber de forma geral um aumento pontual das concentrações dos compostos analisados no mês de janeiro de 2015, em especial nos poços PM-11 e PM-12, possivelmente relacionado à mobilização dos contaminantes em função das reações vigorosa do oxidante (FIGURA 29 e 30).

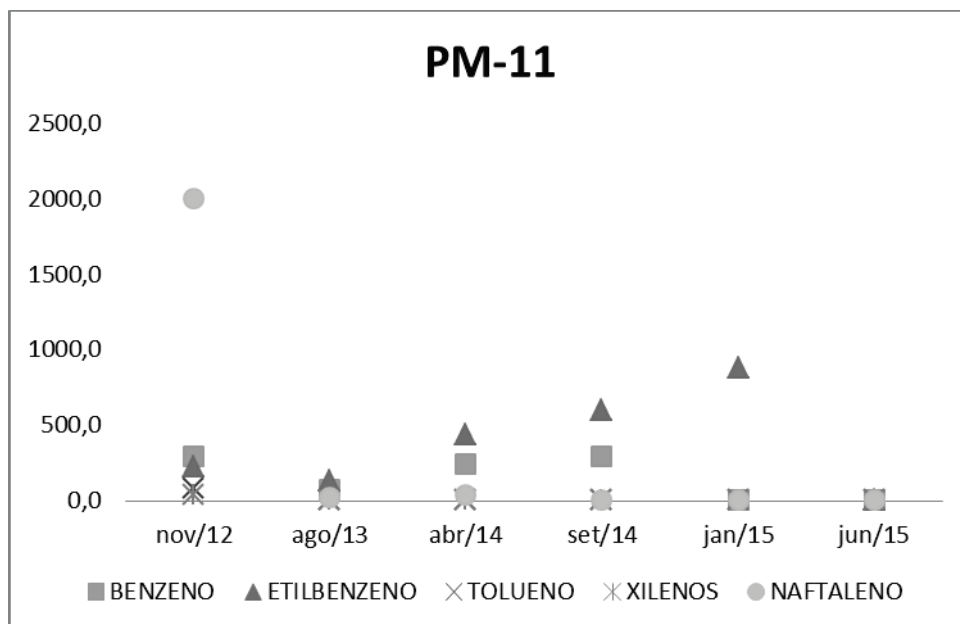


FIGURA 29 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-11, CASO - B.



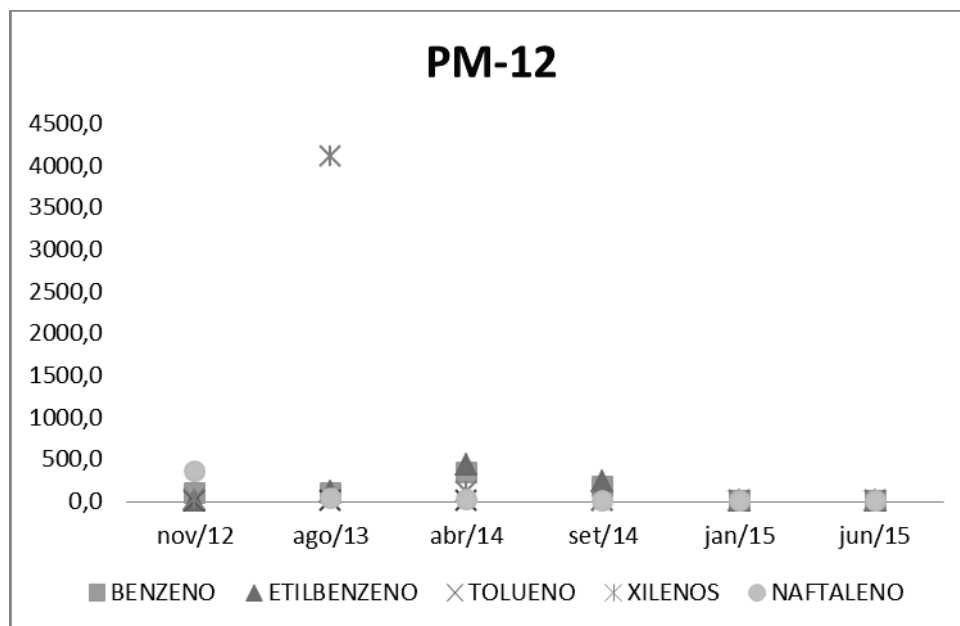


FIGURA 30 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS NO POÇO PM-12, CASO - B.

### 4.3 CASO C – SÃO JOSÉ DOS PINHAIS

#### 4.3.1 Características geológicas e geomorfológicas

A geologia regional do município de São José dos Pinhais foi caracterizada pela presença de rochas metamórficas pertencentes ao Complexo Gnáissico-Migmatítico, rochas sedimentares pertencentes à Formação Guabirota e sedimentos recentes de idade quaternária.

O Complexo Gnáissico Migmatítico é formado por migmatitos oftálmicos, com paleossoma de biotita gnaisse, biotita hornblenda gnaisse e hornblenda gnaisse, localmente com quartzitos.

A Formação Guabirota é formada por sedimentos pleistocênicos que constituem argilitos, arcósios, margas areias e cascalhos. Os argilitos são predominantes em toda a seção e estão intercalados por lentes de arcósios. Apresentam argilas montmoriloníticas e intercalam-se com pacotes de argilas mais e menos arenosas. Os arcósios possuem granulometria grosseira, são sub-angulosos e apresentam coloração esbranquiçada a rosada.

Os sedimentos aluvionares são caracterizados pela presença de areias, siltes, argilas e cascalhos, depositados em canais, barras e planície de inundação. O terreno

do caso C está inserido na Formação Guabirotuba, porém próximo ao limite com as rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico.

A geologia local foi caracterizada pela presença de argilas e argilas siltosas, de cores cinza claro e escuro, com tons amarelados e avermelhados, localmente com fragmentos de quartzo anguloso de tamanhos centimétricos.

Superficialmente o terreno foi recoberto por uma camada de argila arenosa com fragmentos de rochas. Abaixo ocorrem argilas de cor marrom escuro mosqueado com cinza claro, apresentando comportamento plástico.

Imediatamente abaixo desta unidade, ocorrem argilas siltosas de cor cinza comumente mosqueada com amarelo escuro e marrom claro, de comportamento pouco plástico.

O nível d'água inicial (dinâmico), detectado durante as sondagens de solo do estudo de passivo ambiental foi observado nos horizontes de solo que apresentaram fragmentos de quartzo dispersos na matriz argilosa.

#### 4.3.2 Características hidrológicas e geofísicas

Hidrograficamente a área de estudo está inserida na bacia do rio Ressaca, afluente do rio Iguaçu.

Segundo os levantamentos de campo realizado junto a investigação complementar com análise de risco, o aquífero freático local foi caracterizado como do tipo livre em meio poroso, com nível d'água médio de 2,91 m de profundidade. A direção preferencial de fluxo da água subterrânea foi determinada em função da topografia e monitoramento do aquífero freático, com direção SW-NE e sentido preferencial NE.

A porosidade efetiva do solo foi obtida a partir de ensaio físico em solo do poço de monitoramento PM-06, com coleta de amostra realizada em abril de 2016 e análise realizada pelo laboratório Alpes Laboratório de Pesquisas e Ensaio Físicos do Solo. O coeficiente de permeabilidade, ou condutividade hidráulica, foi estimado através de cálculos matemático em  $1,96 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  ou 61,81 m/ano seguindo o método de Bouwer & Rice.

Para o cálculo da velocidade de fluxo da água subterrânea estimada pela lei de Darcy em  $15,97 \text{ m.ano}^{-1}$ , foi considerada a diferença de potencial hidráulico ( $\Delta h = 0,24 \text{ m}$ ) entre os poços de monitoramento PM-01 (97,12 m) e PM-02 (96,88 m) (TABELA 28),

a distância entre estes poços ( $\Delta L = 36$  m) e a porosidade efetiva média do solo em 2,58% (TABELA 29).

TABELA 28 - CÁLCULO DE VELOCIDADE REAL DE FLUXO SEGUNDO LEI DE DARCY.

<b>POÇO AVALIADO</b>	<b>PM-01/PM-02</b>
$\Delta L$ (m)	36
$\Delta h$ (m)	0,24
K (m.dia <sup>-1</sup> )	1,69E <sup>-1</sup>
q (m.dia <sup>-1</sup> )	1,1289E <sup>-3</sup>
Nef %	2,58
V <sub>rf</sub> (m.dia <sup>-1</sup> )	4,38E <sup>-2</sup>
V <sub>rf</sub> (m.mês <sup>-1</sup> )	1,31
V <sub>rf</sub> (m.ano <sup>-1</sup> )	15,97172

FONTE: O AUTOR (2015).

TABELA 29 - PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO.

<b>PARÂMETROS</b>	<b>PM-06</b>	<b>LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO</b>
Carbono Orgânico Total (% p/p)	< 0,74	0,03
Umidade %	36,48	3,0
Densidade Real (g.cm <sup>-3</sup> )	1,7	0,03
Porosidade Efetiva %	2,58	-
Porosidade Total %	41,15	5,20
Argila (<0,00394 mm) (g.kg <sup>-1</sup> )	26,89	2,10
Silte (0,00394 a 0,062 mm) (g.kg <sup>-1</sup> )	10,18	2,10
Areia Total (0,062 a 2,0 mm) (g.kg <sup>-1</sup> )	62,93	2,10

FONTE: O AUTOR (2015).

#### 4.3.3 Características da contaminação

No estudo de investigação complementar com análise de risco (ANEXO I) foram realizadas sondagens com coletas de 10 amostras de solo e 09 amostras de água subterrânea de 8 poços de monitoramento (PM) e uma amostra de um poço cacimba (PC) existente na área para a quantificação das concentrações de contaminantes derivados de combustíveis na faixa dos compostos voláteis (BTEX) e semivoláteis (HPA).

Não foi observada a existência de produto sobrenadante em nenhum dos poços de monitoramento instalados.

Dentre as amostras de solo apenas a sondagem a trado ST-01 revelou a presença de benzeno ( $0,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e fenantreno ( $143 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Dentre as amostras de água subterrânea foram observadas concentrações dos compostos Benzeno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno e Fluoranteno nos poços provisórios PP-01, PP-03, PP-04, e PP-05 (TABELA 30).

Os valores de concentração máximas aceitáveis para água subterrânea (CMA) para a área de estudo foram estipulados pelo trabalho de investigação complementar com análise de risco (ANEXO I) executado em agosto de 2015 e podem ser visualizados na coluna CETESB/CMA da TABELA 31 junto aos valores das Resoluções do CONAMA 420/2009 e SEMA 21/2011.

TABELA 30 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM SOLO DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE FEVEREIRO DE 2015, CASO C.

PARÂMETROS		ANÁLISE DE RISCO										CONAMA 420	SMMA
BTEX	Unidade	STE 01	STE 02	STE 03	ST 01	ST 02	ST-03	ST 05	ST 06	PP-01	PP-02	Investigação	DECRETO 1190/04
		5 m	2 m	5 m	5,5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5,5 m		
		fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	Residencial
Benzeno	mg/Kg	<0,001	0,042	<0,001	0,11	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,08	1,5
Etilbenzeno	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	0,66	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	40	20
Tolueno	mg/Kg	<0,001	<0,001	<0,001	0,14	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	30	40
Xilenos <sup>(2)</sup>	mg/Kg	<0,004	<0,004	<0,004	0,67	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	30	6
PARÂMETROS		ANÁLISE DE RISCO										CONAMA 420	SMMA
PAH	Unidade	STE 01	STE 02	STE 03	ST 01	ST 02	ST-03	ST 05	ST 06	PP-01	PP-02	Investigação	DECRETO 1190/04
		5 m	2 m	5 m	5,5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5 m	5,5 m		
		fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	fev/15	Residencial
Acenafteno	mg/Kg	<5	<5	<5	32	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Acenaftileno	mg/Kg	<5	<5	<5	26	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Antraceno	mg/Kg	<5	<5	<5	29	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Benzo(a)antraceno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	20	10
Benzo(a)pireno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1,5	0,7
Benzo(b)fluoranteno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Benzo(ghi)perileno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Benzo(k)fluoranteno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	10
Criseno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0,6	10
Fenantreno	mg/Kg	<5	<5	<5	143	<5	<5	<5	<5	<5	<5	40	50
Fluoranteno	mg/Kg	<5	<5	<5	18	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Fluoreno	mg/Kg	<5	<5	<5	108	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	-
Indeno(123-cd)pireno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	25	1
Naftaleno	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	22	<5	60	60
Pireno	mg/Kg	<5	<5	<5	31	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	100

FONTE: O AUTOR (2015).

TABELA 31 - RESULTADOS ANALÍTICOS EM ÁGUA DAS CAMPANHAS DE AVALIAÇÃO INICIAL DE FEVEREIRO DE 2015, CASO C.

PARÂMETROS	Unidade	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO									CETESB	CONAMA 420	SEMA
		PP-01	PP-02	PP-03	PP-04	PP-05	PM-01	PM-02	PM-03	PC-01	CMA's	Investigação	RES 021/2011
BTEX		fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16			
Benzeno	µg/L	<1	<1	<u>203,00</u>	<1	<1	<1	<1	<1	<1	46	5	5
Etilbenzeno	µg/L	<1	<1	47	<1	<1	<1	<1	<1	<1	231	300	300
Tolueno	µg/L	<1	<1	5,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7050	700	700
Xilenos Totais	µg/L	<3	<3	48	<3	<3	<3	<3	24	<3	17600	500	500
PARÂMETROS	Unidade	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO									CETESB	CONAMA 420	SEMA
PAH		PP-01	PP-02	PP-03	PP-04	PP-05	PM-01	PM-02	PM-03	PC-01	CMA's	Investigação	RES 021/2011
		fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16	fev/16			
Acenafteno	µg/L	24	2	33	5,6	13	<0,01	2,1	3,1	<0,01	5290	-	-
Acenaftileno	µg/L	9	0,52	10	1,3	6,4	<0,01	0,55	0,68	<0,01	-	-	-
Antraceno	µg/L	<u>8,4</u>	0,27	<u>13</u>	<u>5,6</u>	<u>19</u>	<0,01	0,46	1,5	<0,01	26400	-	5
Benzo(a)antraceno	µg/L	<u>3,7</u>	<0,01	<u>2,5</u>	0,44	<u>4,5</u>	<0,01	<0,01	0,12	<0,01	3,48	1,75	1,75
Benzo(a)pireno	µg/L	0,27	<0,01	0,32	<0,01	0,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,348	0,7	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	0,16	<0,01	0,17	<0,01	0,091	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3,48	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<u>0,1</u>	<0,01	<u>0,11</u>	<0,01	<u>0,096</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	34,8	-	0,05
Criseno	µg/L	<u>4,6</u>	<0,01	<u>4,5</u>	<u>0,68</u>	<u>2,5</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	348	-	0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,18	0,18
Fenantreno	µg/L	102	1	115	24	41	<0,01	4,6	5,7	<0,01	-	140	140
Fluoranteno	µg/L	0,94	<0,01	<u>1,3</u>	0,17	<u>1</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3480	-	1
Fluoreno	µg/L	27	2	30	5,2	18	<0,01	2,3	3,2	<0,01	3480	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3,48	0,17	0,17
Naftaleno	µg/L	134	0,26	122	50	14	<0,01	19	31	<0,01	1760	140	140
Pireno	µg/L	8,1	0,2	6,5	1,2	10	<0,01	0,3	0,49	<0,01	2640	-	-

FONTE: O AUTOR (2015).

Dentre as amostras de solo foi observada apenas a presença de compostos junto à sondagem ST01, caracterizando uma pluma pontual de fase retida. Esta pluma foi localizada próxima à área de descarga a distância de combustíveis e caixa separadora água e óleo do empreendimento.

O nível dinâmico médio do aquífero, estabelecido no monitoramento dos poços que apresentam concentrações de contaminantes foi de 2,9 metros e para fins de cálculo consideramos a espessura do aquífero contaminado em aproximadamente 1 metro.

Assim com a modelagem da pluma de contaminação local foi estabelecida uma área igual a  $290,067 \text{ m}^2$  contaminada por derivados de combustíveis de petróleo. A pluma de contaminação tem centro de massa próximo à sondagem a trado ST-03 e forma similar a uma elipse com eixo maior de aproximadamente 28 metros (FIGURA 31).

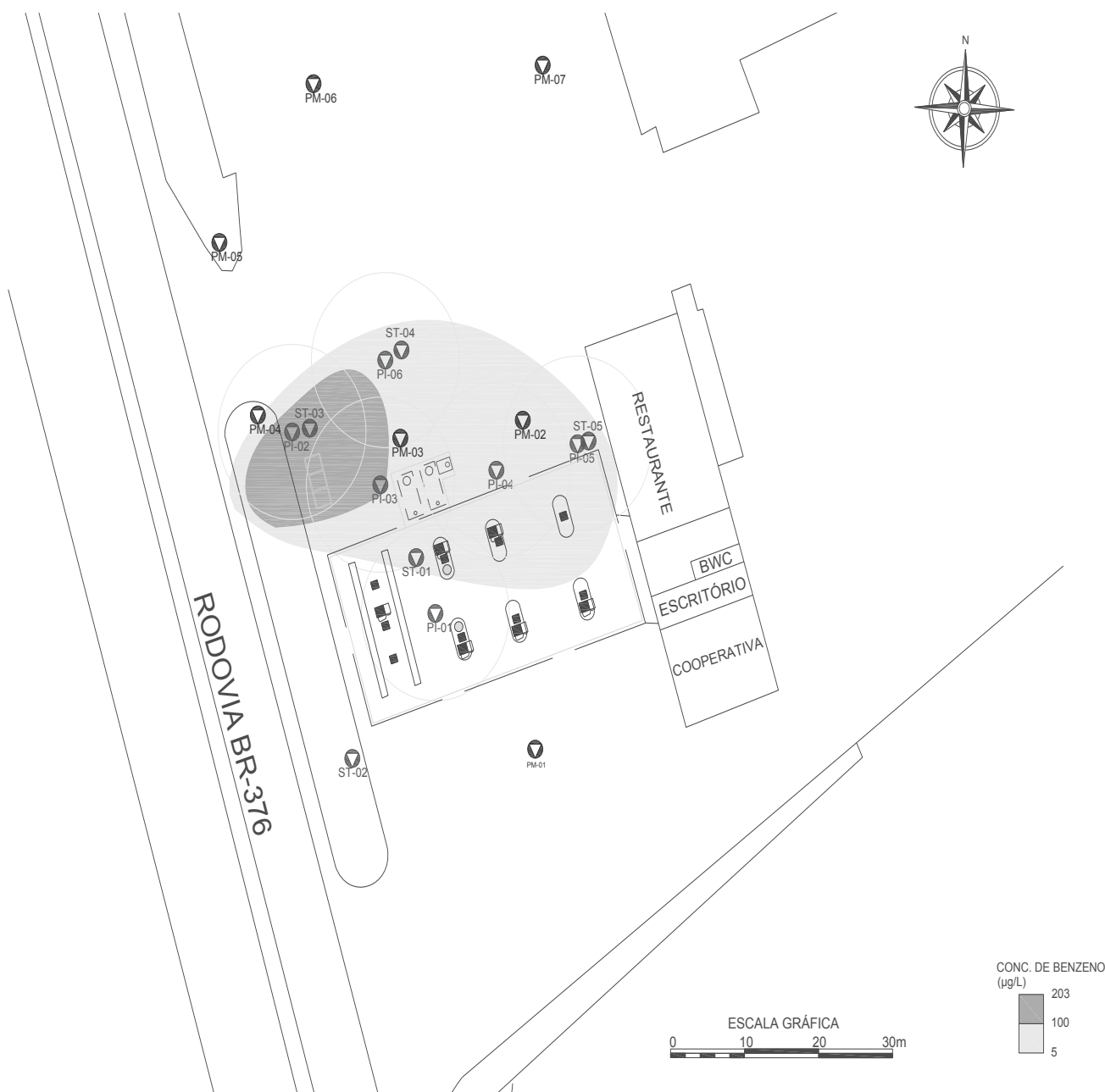


FIGURA 31 - MAPA DE LOCAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA INFERIDA DE CONTAMINANTE POR BENZENO EM FEVEREIRO DE 2015. CASO - C.

FONTE: O AUTOR (2015).

#### 4.3.4 Definição da massa de contaminantes

O volume de solo considerado neste caso e determinado pela modelagem da pluma de contaminação local foi igual a  $290,067 \text{ m}^3$  considerando uma espessura de 1



metro com material contaminante adsorvido em função da variação do nível freático na área, assim temos:

TABELA 32 - CÁLCULO DE MASSA DE CONTAMINANTES.

<b>MASSAS CALCULADAS</b>	<b>RESULTADO</b>	<b>UNIDADE</b>
Massa de contaminante em solo	119,09	kg
Massa de contaminante dissolvida na fase saturada	0,023	kg
Fração carbono orgânico	0,0036	kg

#### 4.3.5 Dimensionamento das campanhas de injeção

A ITRC e ISRR recomendam injeções de agente oxidante persulfato de sódio em torno de 5% em massa (ISRR, 2009). Conforme estequiometria e valores de massa de contaminantes calculadas, temos:

- Para a oxidação de 119,11 kg de contaminante foram necessários 357,34 kg de  $S_2O_8$ .
- Para a oxidação de 3,649 g de C orgânico foram necessários 0,01095 kg de  $S_2O_8$ .

Convertendo de massa de  $S_2O_8$  para massa de persulfato temos:

$$m \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 357,35 \times 238g / 192 = 442,97kg \quad (25)$$

Assim foi proposta uma diluição de 5% de persulfato de sódio, distribuídos em 6 pontos de injeção com volume de 500 litros de solução por ponto. Assim foram realizadas 3 campanhas de injeção de agente oxidante em 6 pontos de injeção com 9.000 litros de solução.

As campanhas foram realizadas a cada 2 meses entre março e outubro de 2016 nos 6 poços de injeção instalados na área afetada, a FIGURA 34 apresenta a locação dos poços de injeção, raio de influencia teórico de 5 metros e pluma de contaminação dimensionada conforme estabelecido pela DD 263/2009 da CETESB.

Foi utilizada a concentração de 5g de sulfato ferroso, 10g de ácido cítrico e 10g de  $H_2O_2$  para cada litro de solução conforme estequiometria da reação.

A FIGURA 32 apresenta também a pluma após o processo de descontaminação de 6 meses e concentrações remanescentes de benzo(a)antraceno observada na área.

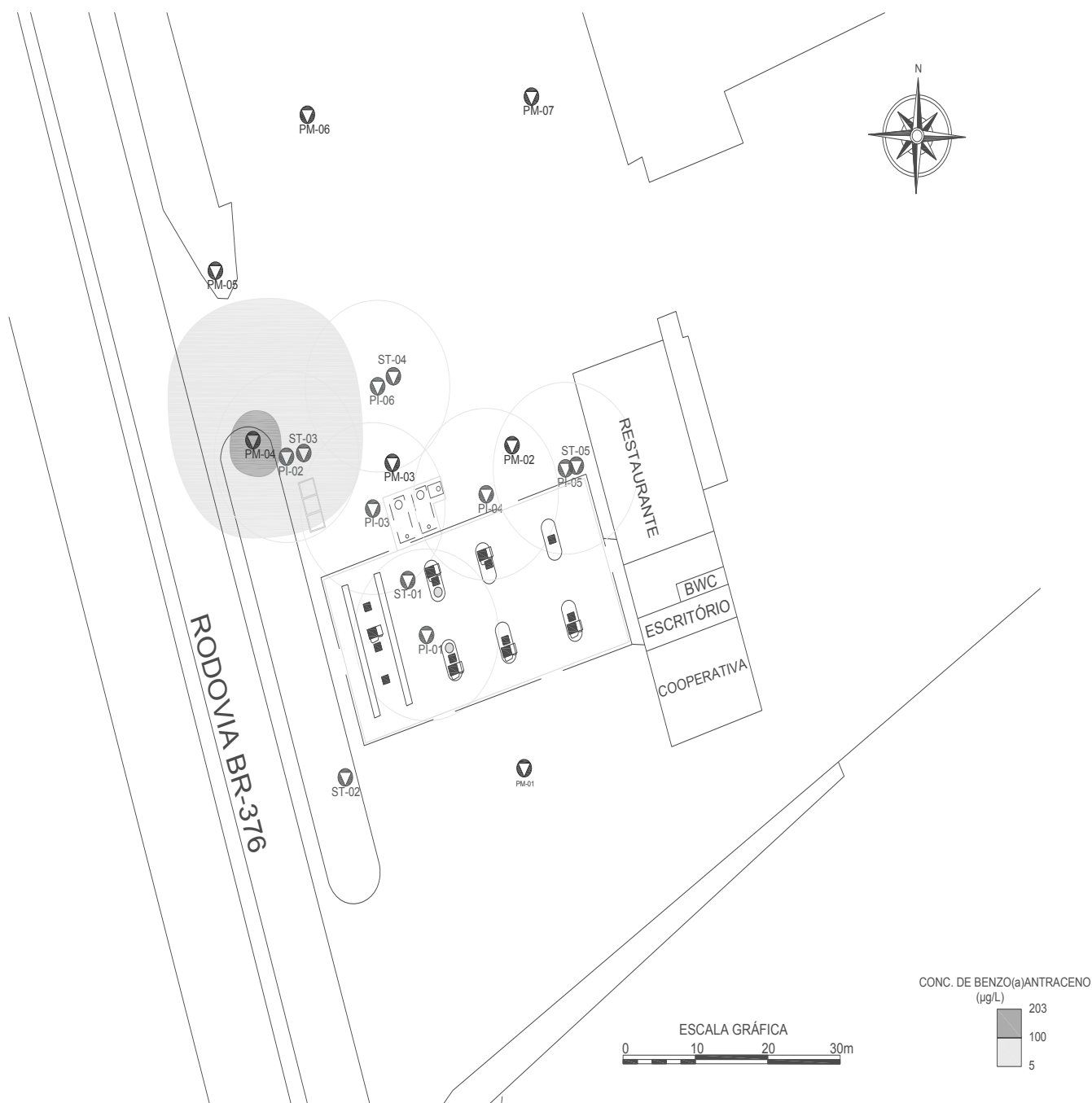


FIGURA 32 - MAPA DE LOCAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE OXIDANTES E PLUMA INFERIDA REMANESCENTE DE CONTAMINANTE POR BENZO(A)ANTRACENO EM JUNHO DE 2016. CASO - C.  
FONTE: ATHENA ENGENHARIA (2015).

#### 4.3.6 DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES PARA DIFERENTES CAMPANHAS

Foram realizadas campanhas trimestrais para avaliação do desempenho do processo de descontaminação por oxidação química. Os resultados analíticos são apresentados junto ao Anexo II (TABELA 06).

De forma geral foi observada a decomposição dos compostos derivados de combustíveis na primeira campanha de monitoramento do processo de remediação, evidenciada pela remoção praticamente total dos compostos benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos totais. Uma exceção foi observada para os compostos naftaleno e benzo(a)antraceno, o qual apresentou um aumento de concentração no poço de monitoramento PM-04.

Na segunda campanha foi evidenciado um aumento das concentrações, de forma geral, no poço de monitoramento PM-03, possivelmente, relacionada à mobilização de compostos provenientes da área da pista de abastecimento e área de armazenamento de combustíveis em direção ao pátio.

Na terceira campanha de monitoramento todas as concentrações dos contaminantes analisados apresentaram-se abaixo dos valores estipulados pela análise de risco a saúde humana (CMA) de fevereiro de 2015.

Os compostos benzeno e benzo(a)antraceno tem suas concentrações máximas aceitáveis para a área neste estudo limitadas pelo estudo de avaliação de risco a saúde humana em  $46 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $3,48 \mu\text{g.L}^{-1}$  e representadas nos gráficos como uma linha (CMA) (FIGURA 33 e 38).

TABELA 33 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - C.

BENZENO							
Monitoramentos	Data	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	CMA
Campanha inicial	fev/15	0,1	0,1	203,0	0,1	0,1	46,0
1ª Campanha	mar/16	0,1	5,7	0,1	0,1	0,1	46,0
2ª Campanha	jul/16	0,1	0,1	0,1	0,1	-	46,0
3ª Campanha	out/16	5,1	0,1	0,1	0,1	-	46,0

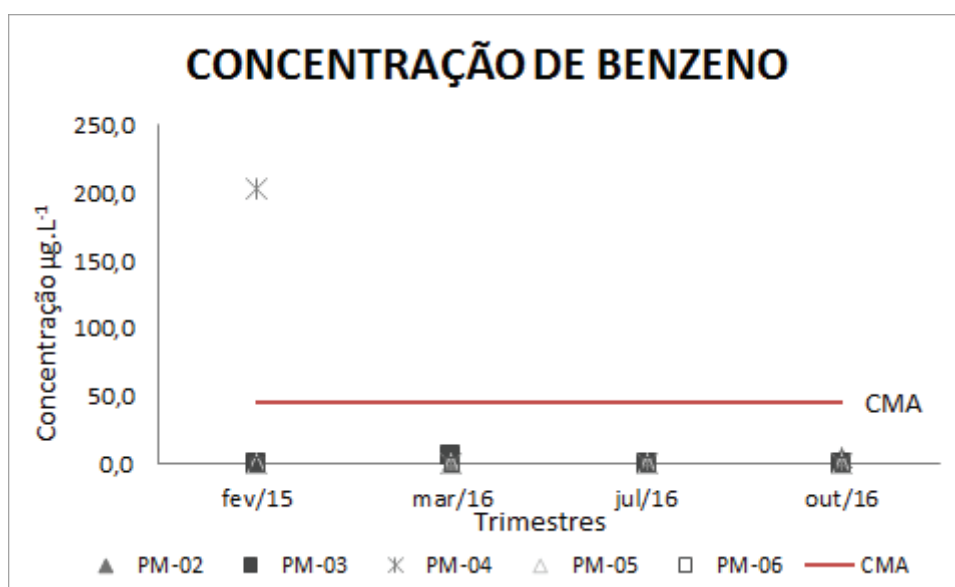


FIGURA 33 - GRÁFICO DE BENZENO, CASO - C.

TABELA 34 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA ETILBENZENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - C.

ETILBENZENO						
Monitoramentos	Data	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
Campanha inicial	fev/15	0,1	0,1	47,0	0,1	0,1
1ª Campanha	mar/16	0,1	75,0	0,1	0,1	0,1
2ª Campanha	jul/16	0,1	23,0	0,1	0,1	-
3ª Campanha	out/16	0,1	6,8	0,1	0,1	-

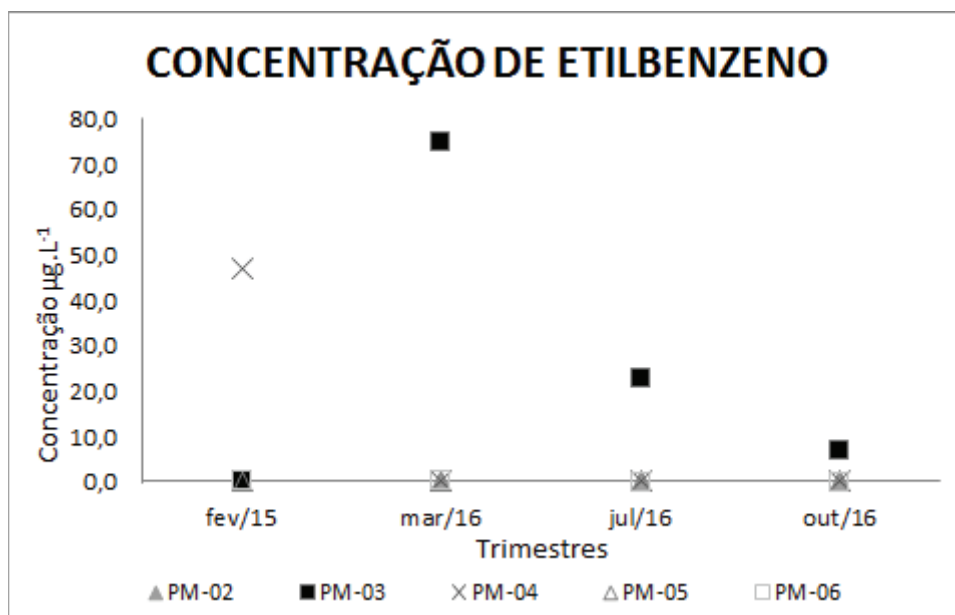


FIGURA 34 - GRÁFICO DE ETILBENZENO, CASO - C.

TABELA 35 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA TOLUENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - C.

TOLUENO						
Monitoramentos	Data	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
Campanha inicial	fev/15	0,1	0,1	5,7	0,1	0,1
1ª Campanha	mar/16	0,1	4,7	0,1	0,1	0,1
2ª Campanha	jul/16	0,1	1,3	0,1	0,1	-
3ª Campanha	out/16	0,1	0,1	0,1	0,1	-

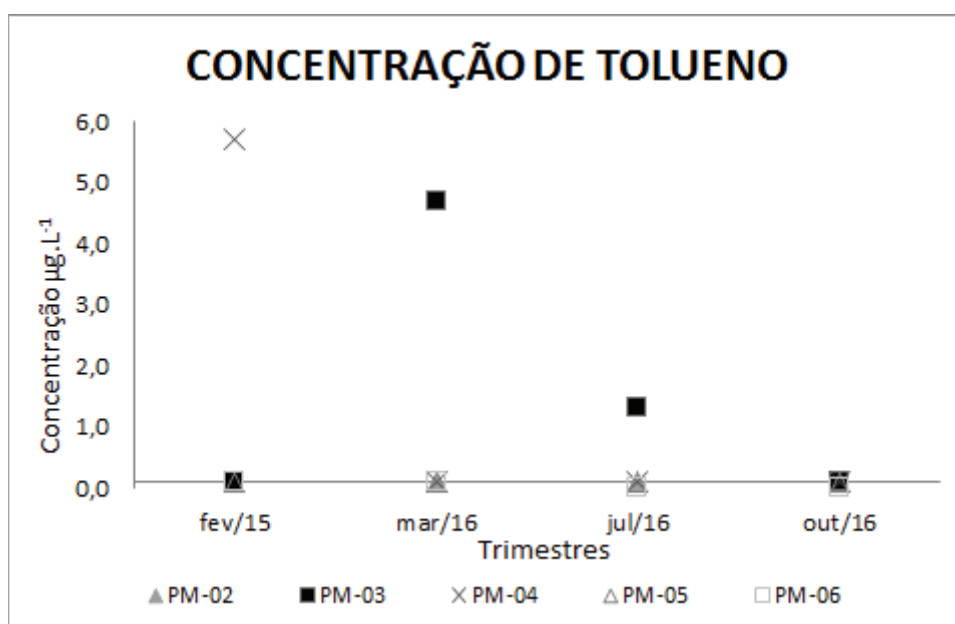


FIGURA 35 - GRÁFICO DE TOLUENO, CASO - C.

TABELA 36 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA XILENOS TOTAIS EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - C.

XILENOS						
Monitoramentos	Data	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
Campanha inicial	fev/15	0,1	24,0	48,0	0,1	0,1
1ª Campanha	mar/16	0,1	219,0	0,1	0,1	0,1
2ª Campanha	jul/16	0,1	53,0	0,1	0,1	0,1
3ª Campanha	out/16	0,1	15,0	0,1	0,1	-

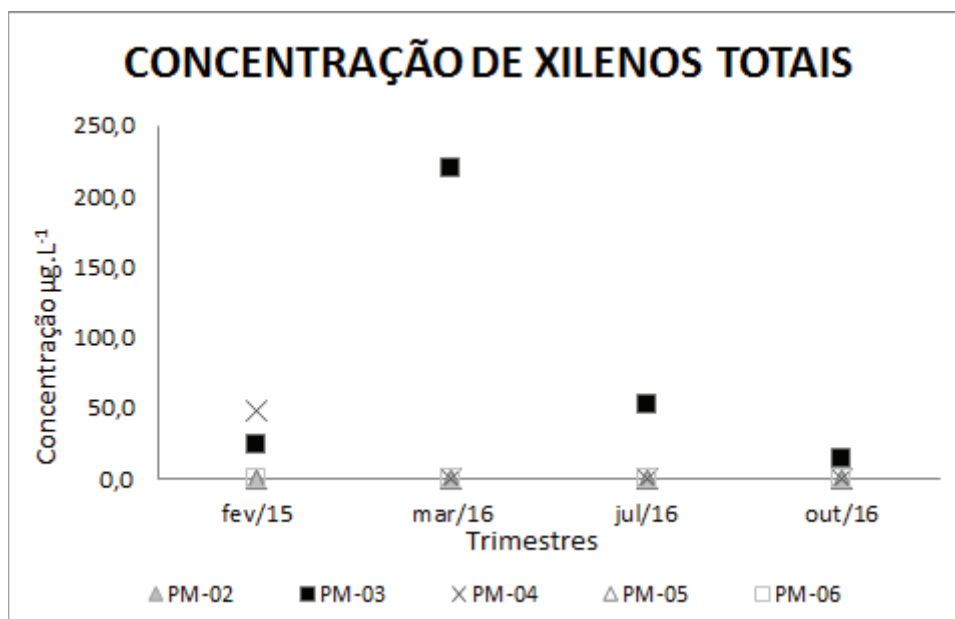


FIGURA 36 - GRÁFICO DE XILENOS TOTAIS, CASO - C.

TABELA 37 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA NAFTALENO EM  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , CASO - C.

NAFTALENO						
Monitoramentos	Data	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
Campanha inicial	fev/15	19,0	31,0	122,0	0,1	0,1
1ª Campanha	mar/16	46,0	43,0	21,0	11,0	119,0
2ª Campanha	jul/16	14,0	46,0	39,0	4,9	-
3ª Campanha	out/16	22,0	80,0	6,2	0,48	-

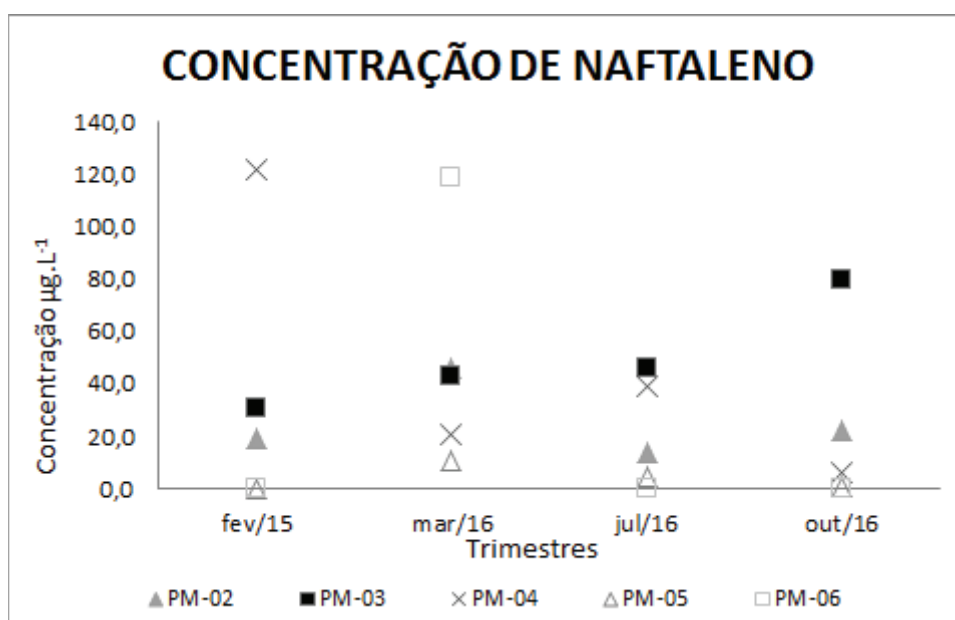


FIGURA 37 - GRÁFICO DE NAFTALENO, CASO - C.

TABELA 38 - RESULTADOS ANALÍTICOS POR PERÍODO PARA BENZO(A)ANTRACENO EM  $\mu\text{G.L}^{-1}$ , CASO - C.

BENZO(A)ANTRACENO							
Monitoramentos	Data	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	CMA
Campanha inicial	fev/15	0,1	0,1	2,5	0,1	0,1	3,5
1ª Campanha	mar/16	0,4	0,5	12,0	4,3	15,0	3,5
2ª Campanha	jul/16	0,1	0,6	10,0	0,9	-	3,5
3ª Campanha	out/16	0,1	1,1	1,6	0,3	-	3,5

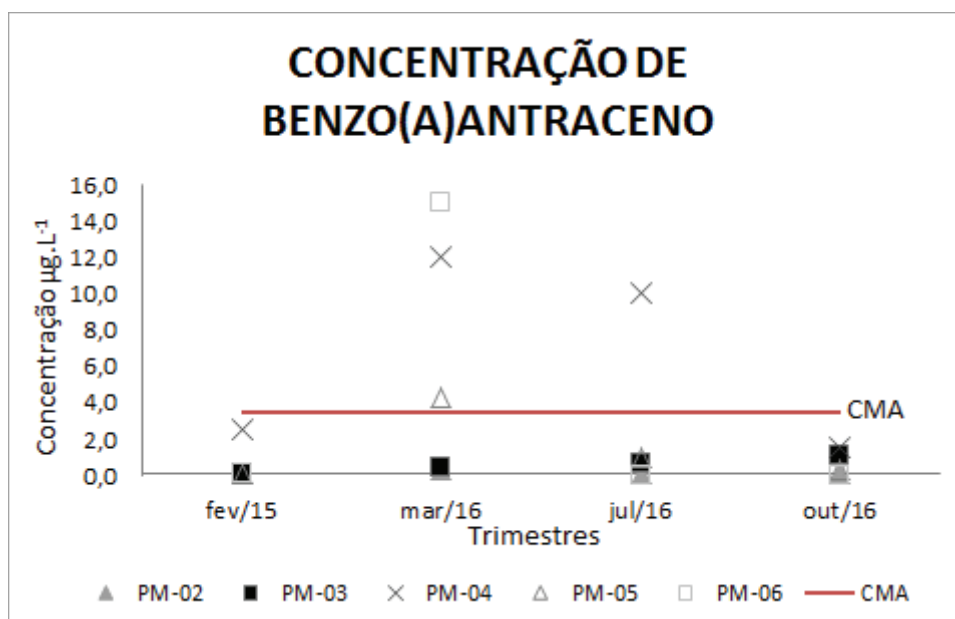


FIGURA 38 - GRÁFICO DE BENZO(A)ANTRACENO, CASO - C.

Em estudo de caso semelhante realizado em New Castle - EUA e apresentado junto ao Relatório Técnico da ITRC (2001), considerando a formação geológica (solo orgânico), velocidade de migração do aquífero ( $0,2 \text{ m.d}^{-1}$  ou 0,2 metros por dia) e contaminação por gasolina, foi observada a oscilação da concentração dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais no primeiro e segundo períodos de avaliação de campo. Neste estudo realizou-se a aplicação do persulfato de sódio com peróxido e sulfato ferroso, em meio quelado como catalisador, em concentração similar, foi realizada por um período de 2 semanas por sistema gravitacional e em 8 poços de injeção estacionários, a variação final de degradação do benzeno avaliada foi de 78%.

A variação média de redução de massa/volume dos contaminantes no caso C foi de 35,58% com maior variação observada no poço PM-03 de 99,95% para o composto benzeno. Porém foi observado um aumento da concentração do composto benzo(a)antraceno no poço PM-05 na ordem de 48,39% (%v/v).

Destaca-se o gráfico de benzeno com comportamento similar ao observado nos estudos anteriores de degradação dos contaminantes no primeiro período de avaliação com variação superior a 90% (FIGURA 41).

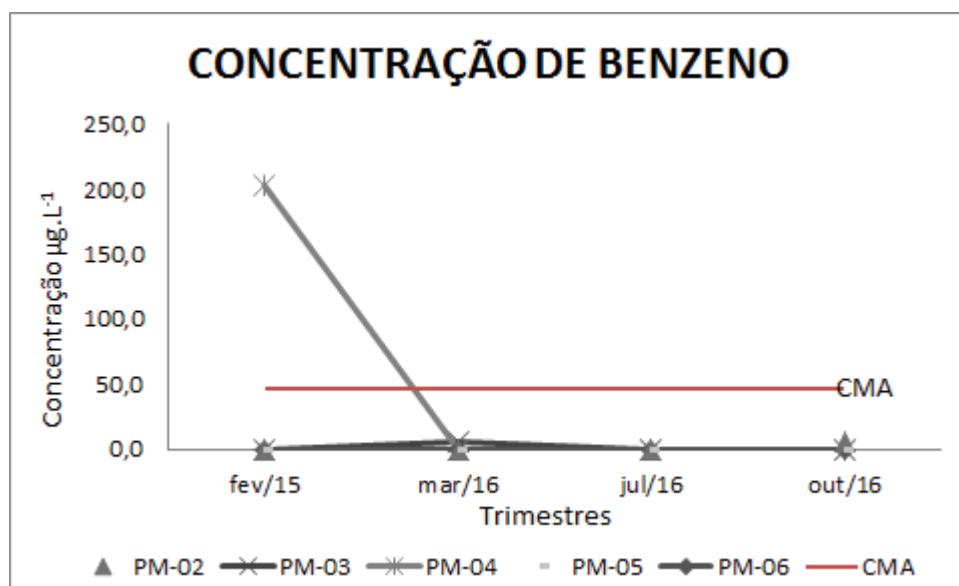


FIGURA 39 - GRÁFICO DE BENZENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO, CASO - C.

Os resultados apresentaram uma oscilação da concentração de diversos compostos semivoláteis HPA durante os períodos de monitoramento e um aumento da concentração de criseno no poço de monitoramento PM-03 em relação à concentração de naftaleno.

Como hidrocarbonetos de alto peso molecular como o Benzo[a]Antraceno, Criseno, Benzo[b]Fluoranteno, Benzo[k]Fluoranteno, Benzo[a]Pireno, Indeno[1,2,3-c,d]Pireno, Benzo[g,h,i]Perileno e Dibenzo[a,h]Antraceno são mais estáveis do que os Naftalenos, Fenantrenos e Dibenzotiofenos de baixo peso molecular pois apresentam baixo decaimento. Este efeito é atribuído à baixa volatilidade e solubilidade destes compostos, desfavorecendo os processos de transporte e, conseqüentemente, tornando estes contaminantes menos disponíveis aos oxidantes (CERNIGLIA, 1993). O aumento da concentração relativa do criseno em relação ao Naftaleno é um indício qualitativo de degradação dos hidrocarbonetos. Porém esta observação se restringiu ao poço PM-03 (FIGURA 40).



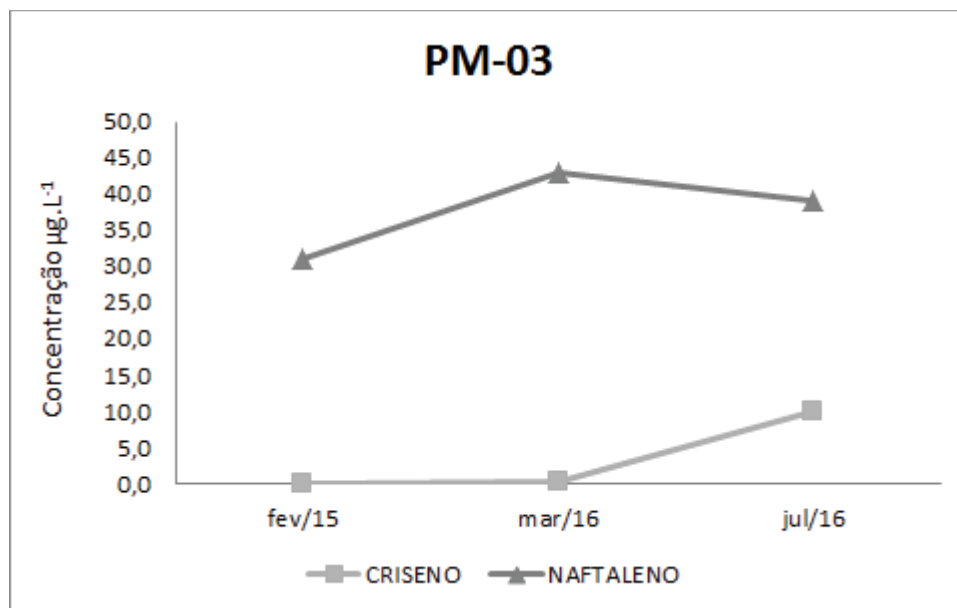


FIGURA 40 - GRÁFICO DE VARIAÇÃO DO CRISENO E NAFTALENO DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO, CASO - C.

#### 4.4 COMPARAÇÃO GERAL DOS CASOS

Em uma avaliação comparativa de todos os casos estudados podemos observar que os casos A e B apresentam similaridades nas extensões de área contaminada e nível da água, porém diferentes características pedológicas e hidrogeológicas. Os casos B e C apresentam maior similaridade nas características pedológicas, porém extensão de pluma e características hidrogeológicas diferentes.

A velocidade de fluxo subterrâneo calculado em função da Lei de Darcy apresentou-se satisfatória para as características dos solos analisados pelos ensaios físicos de solo, com condutividades hidráulicas variando de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  para solos argilosos, entre  $10^{-1}$  a  $10^{-4}$  para solos siltsos e entre  $10^{+1}$  a  $10^{-2}$  para solos arenosos (USGS, 2002).

Todos os casos apresentam contaminação por Benzeno e Naftaleno, possivelmente relacionadas às características destes contaminantes, uma vez que o Benzeno representa o composto mais móvel dentre os BTEX, assim como o Naftaleno representa o composto mais móvel dentre os HPA e ambos comumente encontrados em concentrações elevadas em contaminações por gasolina e diesel (TABELA 39).

TABELA 39 - QUADRO COMPARATIVO DE CARACTERISTICAS DOS CASOS A, B E C

CASOS	A	B	C
Características do solo	Silto-arenoso	Arenoso	Areno-argiloso
Principais contaminantes	BTEX, Criseno, Fenantreno e Naftaleno	BTEX, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Fenantreno e Naftaleno	Benzeno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Fluoranteno e Naftaleno
Condutividade hidráulica	$6,3E^{-4} \text{ m.dia}^{-1}$	$1,83E^{-4} \text{ m.dia}^{-1}$	$1,69E^{-1} \text{ m.dia}^{-1}$
Velocidade de fluxo subterrâneo	$0,1 \text{ m.ano}^{-1}$	$2,13 \text{ m.ano}^{-1}$	$15,97 \text{ m.ano}^{-1}$
Nível d'água médio	6,2 m	5,35 m	2,91 m
Concentração de COT (natural)	0,46 %	3,83 %	< 0,74 %
Volume de solo contaminado	$581,2 \text{ m}^3$	$603,55 \text{ m}^3$	$290,07 \text{ m}^3$
Concentração máxima observada (inicial)	Tolueno $7.447 \mu\text{g.L}^{-1}$	Xilenos Totais $14.993 \mu\text{g.L}^{-1}$	Benzeno $203 \mu\text{g.L}^{-1}$
Tipo de oxidante selecionado	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Potencial de oxidação (teórico)	2,8 V	2,8 V	2,6 V

Em uma avaliação da eficiência dos processos de remediação pelos períodos de execução, observa-se uma maior eficiência no caso B em relação ao caso A onde um número maior de campanhas de oxidação foi proposto com periodicidade menor, possivelmente gerando uma melhor dispersão e disponibilização do oxidante nas áreas contaminadas do que no caso com periodicidade maior entre as campanhas.

Também se observa um grau de eficiência médio menor quando avaliamos o caso C em relação aos casos A e B para o composto Naftaleno, porém quando avaliamos as variações de remoção dos compostos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, estas se apresentam similares entre todos os casos (TABELA 40 e Anexo III).

Desta forma podemos considerar o oxidante Persulfato de Sódio com eficiência menor para os derivados de combustíveis HPA quando comparados aos BTEX no caso C.

TABELA 40 - QUADRO COMPARATIVO DE CARACTERISTICAS DAS CAMPANHAS DE OXIDAÇÃO DOS CASOS A, B E C

<b>CASOS</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Tipo de oxidante selecionado	$H_2O_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$H_2O_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$S_2O_8^{2-} + H_2O_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Massa dos contaminantes	84,54 kg	398,69 kg	119,11 kg
Massa do oxidante (aplicada)	777,6 kg	2.706,7 kg	442,97 kg
Número de campanhas de injeção	15	24	3
Periodicidade das campanhas de injeção	Mensal	Quinzenal	Trimestral
Número de poços injetados	9	10	6
Eficiência média <sup>(a)</sup>	83,13 %	96,6 %	65,68 %
Custo Total <sup>(b)</sup>	R\$ 1.827,36	R\$ 6.360,75	R\$ 17.718,80

<sup>a</sup> Calculada pelo somatório das eficiências em razão do numero de compostos.

<sup>b</sup> Valores investidos na compra de produtos químicos e reagentes.

Outra observação importante a ser avaliada nos processos realizados nos três casos está relacionada aos custos de operação, os projetos A e B apresentaram eficiências médias similares e custos também similares em suas proporções, porém seus custos de execução representam, quando consideramos as eficiências de remoção calculadas, valores equivalentes a:

- R\$ 26,00 por quilo de contaminante no projeto A,
- R\$ 16,52 por quilo de contaminante no projeto B e
- R\$ 226,49 por quilo de contaminante no projeto C.

## 5. CONCLUSÃO

A avaliação comparativa revelou que:

- As áreas selecionadas foram convenientes para os estudos de remediação oxidativa química, pois apresentavam comportamento hidrogeológico heterogêneo anisotrópico e ausência de mais de um aquífero ou com diferentes padrões de solo, no mesmo ambiente, ou ainda aquíferos confinados.
- A utilização dos procedimentos CETESB DD 263/2009, para a modelagem das plumas e determinação das áreas contaminadas foram satisfatórios no resultado final de quantificação da massa de contaminante nos estudos.
- A utilização da tabela de raio de influencia padrão, segundo as características hidrogeológicas, conforme orientação do ITRC (2005), comparativamente a ensaios piloto de teste hidrodinâmico para a determinação de raio de influencia local e número de poços de injeção apresentou-se como a forma mais simples para a operacionalização e o planejamento das campanhas de injeção.
- Comparativamente a estudos laboratoriais, observou-se uma grande variância nos resultados temporais na decomposição dos contaminantes. Porém, constantemente, as maiores variações de remoção são observadas nos primeiros períodos de avaliação e seus interferentes, subprocessos e efeitos relativos ao equilíbrio químico e a estabilização hidrodinâmica dos aquíferos foram observados nos períodos subsequentes ao processo de tratamento. Provavelmente isto se deve a oscilações do aquífero freático que podem promover o transporte de contaminantes aprisionados ou adsorvidos para a fase dissolvida, efeito que não ocorre em ambiente controlado. Estes efeitos demonstram grande disparidade gerada pelos interferentes de campo nos ensaios piloto em relação aos ensaios laboratoriais controlados.
- O efeito ricochete observado nos estudos de degradação por reagente Fenton dos casos A e B, comumente atribuído a processos de remediação por técnicas de bombeamento e extração foi atribuído. Este fenômeno pode estar relacionado à mobilização de contaminantes dessorvidos a partir da mineralização do carbono orgânico do solo em função da vigorosa reação gerada pelo oxidante. Este efeito foi observado no início do processo de monitoramento e próximo ao

final do processo de tratamento, considerando que a oxidação química das áreas deste estudo foi realizada de forma gradual por todo o período do tratamento.

- O processo de oxidação por reagente Fenton apresentou maior variação de degradação para o caso B quando comparado ao caso A, realizado em ambiente de geologia marinha e fluvial com coeficiente de  $2,13 \text{ m.ano}^{-1}$ , aproximadamente nove vezes superior ao coeficiente observada no caso A de  $0,23 \text{ m.ano}^{-1}$ . Esta observação pode estar relacionada à degradação dos compostos com a disponibilização do oxidante na área fonte em menor tempo, promovendo uma maior oxidação e mineralização dos hidrocarbonetos.
- A utilização do fator 1:3 entre contaminante e oxidante utilizada para o reagente persulfato de sódio com catalisador de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso em meio quelado apresentou um grau de degradação satisfatório para o estudo realizado, porém pode-se esperar um decaimento maior das concentrações dos contaminantes em um período maior de monitoramento em função da lenta e gradativa produção do radical  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  por até três meses a partir da aplicação (ITRC, 2001). Desta forma, recomenda-se o contínuo monitoramento após o processo de remediação por este oxidante.
- Considerando os custos de aquisição dos reagentes e a eficiência de redução das concentrações dos contaminantes o uso do oxidante peróxido de hidrogênio por técnica de Fenton adaptado apresenta-se mais satisfatório comparada ao uso do persulfato de sódio.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, R. T. **Caracterização física, química e microbiológica do diesel, biodiesel e suas misturas durante a logística de distribuição.** Tese de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

ALEME, H. G. **Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quimiométricas.** Tese de Doutorado em Química – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

ANP, **Evolução do Mercado de Combustíveis e Derivados 2000-2012**, Estudo Temático, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, 2013.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D.B.; NANNI, A.S (2000) **Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação.** Anais do II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, Porto Alegre, p. 185 – 202.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental.** Trad. Maria A. L. R. 2a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

Brasil, **Lei Nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989.** Dispõe sobre a extinção de órgão e de entidade autárquica, cria o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e dá outras providências. Diário Oficial, Brasília, DF, 23 fev. 1989. Seção 1, p.2729.

Brasil, **Lei Nº 13.033 de 24 de setembro de 2014.** Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. Diário Oficial, Brasília, DF, 25 set. 2014. Seção 1, p.3.

Brasil, Ministério do Meio Ambiente. **CONAMA nº 420.** Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009.

Carta Geológica de Criciúma Folha SH-22-X-B. Escala 1:250.000. Ministério de Minas e Energia, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2000.

CERNIGLIA, C. E. **Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons**. Elsevier - Current Opinion in Biotechnology. v.4, p.331–338, 1993.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1999 – **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. Disponível on-line: [www.ambiente.sp.gov.br](http://www.ambiente.sp.gov.br)

CETESB, Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. **Texto explicativo Relação de áreas contaminadas e reabilitadas do Estado de São Paulo**. 2015.

CETESB, Decisão de Diretoria N<sup>o</sup> 10/2006/C, de 26 de janeiro de 2006. **Dispõe sobre os novos Procedimentos para o Licenciamento de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis e dá outras providências**. Disponível on-line: [www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentos/documentos/decisao\\_diretoria\\_26\\_01\\_06.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentos/documentos/decisao_diretoria_26_01_06.pdf)

CETESB, Decisão de Diretoria N<sup>o</sup> 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007. **Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas**. Diário Oficial de São Paulo – Caderno Executivo I do dia 27/06/2007, 34p.

CETESB, Decisão de Diretoria N<sup>o</sup> 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009. **Dispõe sobre a aprovação do Roteiro para Execução de Investigação Detalhada e Elaboração de Plano de Intervenção em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis**. Diário Oficial de São Paulo – Caderno Executivo I do dia 24/10/2009, 55-72p.

CETESB, **Manual Nacional de Coleta e Preservação de Amostras**. Brasília, 2011, p.327.

CHANG, P. B. L.; YOUNG, T. M.; **Water Res.** 2000, 34, p.2233.

COHEN, R.M. et al., **Design guidelines for conventional Pump-and-Treat systems**. In: **Ground Water Issue**, US EPA, 1997.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. **Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de gasolina subterrâneas**, Bol. Téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 133-138p, jul/dez. 1998.

COSAN. **Manual de Remediação**. 1ª edição. São Paulo/SP, 2009.

DIAS, Z. M. S. **Degradação do Benzo(a)Pireno em Matrizes Aquosas por Oxidação Química com Reagente de Fenton**. 2008. 166 f. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2008.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. 93 f. Tese de Doutorado (Doutor em ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campina, 2007.

EPA (2016). **EPA History: Resource Conservation and Recovery Act**. Acessado em 20 de Janeiro, 2016, de <http://www.epa.gov/aboutepa/epa-history-resource-conservation-and-recovery-act>.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL, J. F. **Hidrogeologia Conceitos e Aplicações**. CPRM/REFO, LABHDI/UFPE. Fortaleza, 2000, 191 p.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q.; **Decontamination and Mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction**. Water Res. 2003, 37, 3776.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 4 th . New Jersey: Prentice-Hall, 2001.

EPA (Environmental Protection Agency). **FIELD APPLICATIONS OF IN SITU REMEDIATION TECHNOLOGIES: CHEMICAL OXIDATION**; 1998, EPA 542-R-98-008.

FORNO, R. G. **Avaliação da poluição do solo por derivados de petróleo e sua remediação**. Curitiba, 89 f. Tese de Mestrado em Ciências do Solo, UFPR, 2006.

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. Secretaria Estado do Meio Ambiente (SEMA). **Resolução nº 21 de 22 de abril de 2009**. *Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento*. ANEXO 3 – Diretrizes mínimas para elaboração de “Estudos de Identificação de Passivos Ambientais” em pontos armazenadores de combustíveis líquidos.



ISRR, Work Group. **Technical Report: Subsurface Injection of In Situ Remedial Reagents (ISRRs) Within the Los Angeles Regional Water Quality Control Board Jurisdiction.** Los Angeles, USA. 2009.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). **Technical and Regulatory Guidance for *In Situ* Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater (ISCO-1).** Washington, DC, USA, 2001.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). **Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater.** 2<sup>nd</sup> Ed. Washington, DC, USA, 2005.

HELENO, F. F.; LIMA, A.C.; AFONSO, R. J. C. F.; COUTRIM, M. X. **Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida.** 2010, Quím. Nova vol.33 no.2 São Paulo.

HIRATA, R., OLIVEIRA, E., KOLESNIKOVAS, C. **Contaminação de solo e água subterrânea por compostos orgânicos,** Curso Proferido pelo IBP, 143 f. São Paulo, 31 de março de 2004.

HULING, S. G., PIVETZ, B. E.; **EPA In Situ Chemical Oxidation.** 2006, 1-2.

ISRR, Subsurface Injection of In Situ Remedial Reagents. **Technical Report.** Los Angeles, USA, 2009.

JUANG, L-C.; TSENG, D-H.; YANG, S. C.; **Water Sci. Technol.** 1997, 36-357.

KUO, J. **Practical Design Calculation for Groundwater and Soil Remediation.** Boca Raton, 1999.

MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D.; **Water purification by semiconductor photocatalysis.** Chem Soc. Rev.; 1993.

MMA (2016). **Áreas Contaminadas**. Acessado em 20 de Janeiro de 2016, de <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas>

MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 1. Ed. IPT e BNDES, São Paulo, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; **Quim. Nova** 1998, 21, 69.

PENNER, G.C. Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detector de Fotoionização, Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Saneamento, **Universidade de São Paulo**, 2000.

Petrobras (2015). **Características do óleo diesel**. Acessado em 21 de novembro de 2015, [http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paralocomotivas/oleodiesel/!ut/p/c5/04\\_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N\\_P293QwN\\_gwA3AyNzby8f42BfAwMTc6B8JJK8e7Cns4GRqYdLUJCjk6GBkzFJuv39PV2Bug1cXT2MzYGGEdLt55Gfm6pfkBsaUe6oqAgApACrMQ!!/dl3/d3/L0IDU0IKSWdra0EhIS9JTIJBQUipQ2dBek15cUEhL1ICSIAXtkMxTktfMjd3ISEvN185TzFPTktHMTA4R0Y4MDJOTTIHNTFFMDAwNA!!/?PC\\_7\\_9O1ONKG108GF802NM9G51E0004000000\\_WCM\\_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/produtos/automotivos/oleo+diesel/caracteristica+do+oleo](http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paralocomotivas/oleodiesel/!ut/p/c5/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwN_gwA3AyNzby8f42BfAwMTc6B8JJK8e7Cns4GRqYdLUJCjk6GBkzFJuv39PV2Bug1cXT2MzYGGEdLt55Gfm6pfkBsaUe6oqAgApACrMQ!!/dl3/d3/L0IDU0IKSWdra0EhIS9JTIJBQUipQ2dBek15cUEhL1ICSIAXtkMxTktfMjd3ISEvN185TzFPTktHMTA4R0Y4MDJOTTIHNTFFMDAwNA!!/?PC_7_9O1ONKG108GF802NM9G51E0004000000_WCM_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/produtos/automotivos/oleo+diesel/caracteristica+do+oleo)

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M.; **Chemosphere** 2002, 48, 1047.

RAIMUNDO, R. S.; RIZZO, A. C. L. **Efeito da adição de surfatantes na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em solo**. Rio de Janeiro, 2000.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R.; **Water Res.** 1997, 31, 787.

SIEGRIST, R.L.; CRIMI, M.; SIMPKIN T. J. **In situ chemical oxidation for groundwater remediation. SERDP and ESTCP remediation technology monograph series**, Springer, Nova York, USA 678 pp. 2011.

SPEIGHT, J. G., **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4 Ed. CRC Press. Florida, USA, 2006.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; CANELA, M. C., **Processos Oxidativos Avançados Caderno Temático Volume 3**. UNICAMP, IQ,LQA Campinas-SP, 2004.

THIEM, G., **Hydrologische Methoden**. Leipzig, GEGHARDT, 1906, 56p.

TIBURTIUS, E. R. L., **Degradação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) via processo oxidativo avançado**; Curitiba, 2004. Dissertação de Mestrado em Química, UFPR.

TPH CRITERIA WORKING GROUP (1998) **Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media**. Amherst Scientific Publishers. Vol 1, 98p.

USGS, **Bouwer and Rice slug test analysis, WRR1976**. Arquivo em excel. 2002. Disponível em: [http://pubs.usgs.gov/of/2002/ofr02197/spreadsheets/Slug\\_Bower-Rice.xls](http://pubs.usgs.gov/of/2002/ofr02197/spreadsheets/Slug_Bower-Rice.xls)

USEPA – United States Environmental Protection Agency, **In situ chemical oxidation**. Engineering issue. EPA/600/R-06/072. 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/ada/gw/isco.html>

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. **Diesel Degradation in Soil by Fenton Process**. J. Braz Chem. Soc v.21 n6. UNESP. Araraquara-SP, 2010. 8 p.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A: **An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method**. Soil Science, 37:29-38, 1934.

## ANEXO I

### ANALISE DE RISCO A SAÚDE HUMANA

#### 1. CASO A

Para o cálculo de risco, foram considerados os valores de concentrações dos compostos derivados de combustíveis voláteis BTEX e semi-voláteis PAH e com concentrações acima dos parâmetros quando comparados às resoluções CONAMA 420 e Valores orientadores da CETESB.

Somente a campanha de Fevereiro de 2015 foi utilizada como parâmetro para a execução da análise neste estudo, conforme orientação da Normativa DD N° 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009.

De forma mais conservadora os valores encontrados em solo de subsuperfície foram utilizados também para avaliação de solo superficial.

Seguem na tabela 1 os valores utilizados para avaliação de risco:

COMPOSTO DE INTERESSE (SQI)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L)	CMAs UTRAPASSADO POR CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO (mg/L)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM SOLO SUPERFICIAL (mg/Kg)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM SOLO SUBSUPERFICIAL (mg/Kg)	CMAs UTRAPASSADO POR CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO (mg/Kg)
Benzeno	PME02 - 0,598 <b>PME03 - 3,060</b> PM01 - 0,032 <b>PM02 - 3,405</b> PB06 - 0,071 <b>PP01 - 2,000</b>	Via inalação em ambiente fechado (0,892 mg/L)	ST01 - 0,11 STE02 - 0,042	ST01 - 0,11 STE02 - 0,042	-
Tolueno	PME02 - 0,669 PME03 - 7,447 PM01 - 0,027 PM02 - 7,129 PB06 - 0,063 PP01 - 0,049	-	ST01 - 0,14	ST01 - 0,14	-
Etilbenzeno	PME02 - 0,089 PME03 - 0,658 PM01 - 0,144 PM02 - 0,914 PB06 - 0,019 PP01 - 0,236	-	<b>ST01 - 0,66</b>	<b>ST01 - 0,66</b>	Concentração no solo a partir da concentração de potabilidade na água subterrânea (0,23 mg/Kg)
Xilenos	PME02 - 0,634 PME03 - 4,100 PM01 - 0,639 PM02 - 4,387 PB06 - 0,505 PP01 - 0,200	-	ST01 - 0,67	ST01 - 0,67	-
Naftaleno	PME02 - 0,007 PME03 - 0,271 PM01 - 0,039 PM02 - 0,041 PB06 - 0,057	-	PP01 - 0,22	PP01 - 0,22	-

COMPOSTO DE INTERESSE (SQI)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L)	CMAs ULTRAPASSADO POR CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO (mg/L)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM SOLO SUPERFICIAL (mg/Kg)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM SOLO SUBSUPERFICIAL (mg/Kg)	CMAs ULTRAPASSADO POR CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO (mg/Kg)
	PP01 - 0,227				
Criseno	PME03 - 0,0006 PB06 - 0,00036 PP01 - 0,00054	-	-	-	-
Fluoranteno	PME03 - 0,018 PB06 - 0,0073 PP01 - 0,051	-	ST01 - 18	ST01 - 18	-
Fluoreno	PME02 - 0,00026 PME03 - 0,0015 PM01 - 0,00061 PM02 - 0,00076 PB06 - 0,0068 PP01 - 0,026	-	<b>ST01 - 108</b>	<b>ST01 - 108</b>	Concentração no solo a partir da concentração de potabilidade na água subterrânea (44 mg/Kg)
Pireno	PME03 - 0,0023 PM01 - 0,00026 PM02 - 0,00023 PB06 - 0,0018 PP01 - 0,012	-	<b>ST01 - 31</b>	<b>ST01 - 31</b>	Concentração no solo a partir da concentração de potabilidade na água subterrânea (27 mg/Kg)

Tabela 1: Compostos de interesse e concentrações consideradas por valores de CMAs.

### Avaliação da Exposição

As Tabelas CMA de análise de risco e SQIs estipulados pelo modelo matemático podem ser visualizadas, por receptor, no ANEXO II.

A partir das avaliações realizadas podemos definir os seguintes riscos para os receptores avaliados:

#### Trabalhador Comercial - Solo

- Foi observado risco para os compostos Etilbenzeno, Fluoreno e Pireno para a via de exposição concentração no solo a partir da concentração de potabilidade na água subterrânea, no ponto de exposição (hot spot) da sondagem ST-01, porém em valor inferior aos limites das normativas do CONAMA e SMMA.

#### Residencial Urbano - Solo

- Foi observado risco para os compostos Benzeno, Fluoreno e Pireno para a via de exposição concentração no solo a partir da concentração de potabilidade na água subterrânea, a 50 metros do ponto de exposição (hot spot) da sondagem ST-01, porem apenas o composto Benzeno apresentou valores superiores aos limites da normativa do CONAMA.

### Trabalhador Comercial e Residencial Urbano – Água subterrânea

- Foi observado risco para os trabalhadores comerciais, quanto ao composto Benzeno para a via de exposição inalação de vapores em ambiente fechado a partir da água subterrânea, no ponto de exposição (hot spot) dos poços PME-03, PM-02, e PP-01.
- Não foi observado risco relacionado à exposição de residenciais a 50 metros do ponto de exposição (hot spot) conforme avaliado por este estudo.

### Cenário hipotético

- No cenário hipotético de consumo de água subterrânea, foram observados riscos para os compostos Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, Xilenos e Naftaleno nos poços PME-02, PME-03, PM-01, PM-02, PB-06 e PP-01.

Em função dos riscos relacionados ao cenário real e em função dos cenários hipotético de ingestão de águas subterrâneas contaminadas, se faz necessária a implantação de Medidas de Restrição Institucional na área.

A TABELA 2 abaixo apresenta um resumo de todos os compostos e os cenários de exposição em que foram ultrapassadas as CMA's.

Cenários de exposição	Receptor comercial	Receptor Residencial
<b>Solo superficial</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>
Ingestão	-	-
Inalação de partículas	-	-
Inalação de vapores a partir do solo superficial	-	-
Contato dérmico	-	-
<b>Solo subsuperficial</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>
Inalação de vapores em ambientes abertos	-	-
Inalação de vapores em ambientes fechados	-	-
<b>Água subterrânea</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>
Inalação de vapores em ambientes abertos	-	-
Inalação de vapores em ambientes fechados	Benzeno	-
<b>Água subterrânea (Portaria MS 518/2005)</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>	<b>SQIs com concentração &gt; CMA-POE</b>
Ingestão	Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, Xilenos e Naftaleno	
<b>Água Superficial (Conama 357/2005)</b>	<b>SQIs com concentração &gt; PLA</b>	<b>SQIs com concentração &gt; PLA</b>
Classe 1 Doce	-	-
Classe 2 Doce	-	-
Classe 3 Doce	-	-
Classe 1 Salina	-	-
Classe 2 Salina	-	-
Classe 3 Salina	-	-
Classe 1 Salobra	-	-
Classe 2 Salobra	-	-
Classe 3 Salobra	-	-

Tabela 2: Quadro comparativo SQI's x CMA's/PLA's - USO ATUAL.

## Metas de Remediação

A partir dos dados de risco estipulados na etapa anterior se faz necessária a quantificação do risco e definição das metas de remediação a serem alcançadas.

Na TABELA 3 podem ser observadas as CMAs estipuladas em função das concentrações risco no modelo conceitual proposto por receptor definido.

Os valores mais restritivos de cada composto devem ser considerados como índices alvo da remediação a ser implantada.

Cenários de exposição	Intervenção POE (S/N)		Hot Spot		Intervenção HS (S/N)		Tipo de intervenção (S/N)			Metas de remediação (µg/l)	
			Concentração (µg/l): entre 32 a 3405	Ponto: PME-03, PM-02 e PP-01							
	R	C	Distância R	Distância C	R	C	MR	MCI	MCE	POE	Hot Spot
IVAAA	N	N	-	-	N	N	N	N	N	-	-
IVAFa	N	0 - 10	-	-	N	N	S	N	N	-	892
	P	A Sup	Dist. P	Dist. A Sup	P	Asup	MR	MCI	MCE	POE	Hot Spot
518 - IA	50 m		N		S		N	S	N	-	5,00E+00
357 c1 doce		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c2 doce		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c3 doce		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c1 salina		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c2 salina		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c3 salina		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c1 salo		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c2 salo		N		N		N	N	N	N	-	-
357 c3 salo		N		N		N	N	N	N	-	-
	R	C					MR	MCI	MCE	POE	
IV Ssup	N	N					N	N	N	N	
IPSsup	N	N					N	N	N	N	
CDSsup	N	N					N	N	N	N	
IPSsup	N	N					N	N	N	N	
IVAAsub	N	N					N	N	N	N	
IVAFsub	N	N					N	N	N	N	

\* Manter controle Institucional até que sejam atingidas as metas de remediação.

Distância R: distância do hot spot ao receptor residencial

Distância C: distância do hot spot ao receptor comercial

Distância P: distância do hot spot ao poço de abastecimento de água

Distância A Sup: distância do hot spot ao corpo d'água superficial

IVAAA - Inalação de vapores em ambientes abertos a partir da água subterrânea

IVAFa - Inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea

518-IA - ingestão de água com base na Portaria 518/2005, Min.Saúde

357 c2 doce - Resolução Conama 357, Classe 2, Água doce

357 c1 salina - Resolução Conama 357, Classe 1, Água salina

357 c3 salina - Resolução Conama 357, Classe 3, Água salina

357 c2 salo - Resolução Conama 357, Classe 2, Água salobra

IVSsup - Inalação de vapores a partir do solo superficial

CDSsup - Contato dérmico com o solo superficial

IVAAsub - Inalação de vapores em ambientes abertos a partir do solo subsuperficial

IVAFsub - Inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo subsuperficial

357 c1 doce - Resolução Conama 357, Classe 1, Água doce

357 c3 doce - Resolução Conama 357, Classe 3, Água doce

357 c2 salina - Resolução Conama 357, Classe 2, Água salina

357 c1 salo - Resolução Conama 357, Classe 1, Água salobra

357 c3 salo - Resolução Conama 357, Classe 3, Água salobra

IPSsup - Inalação de partículas a partir do solo superficial

IGSsup - Ingestão de partículas a partir do solo superficial

Tabela 3: Quadros de Intervenção.

## 2. CASO B

Para o cálculo de risco, foram considerados os valores concentrações dos compostos derivados de combustíveis voláteis BTEX e semi-voláteis PAH e com concentrações acima dos parâmetros quando comparados às resoluções CONAMA 420 e Valores orientadores da CETESB.

Apenas a campanha de Agosto de 2013 foi utilizada como parâmetro para a execução da análise neste estudo, uma vez que a campanha anterior ocorreu em prazo maior que 90 dias, conforme orientação da Normativa DD N° 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009.

Foram considerados os compostos de interesse, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos (totais) e Naftaleno para inserção de dados nas planilhas de calculo. De forma mais conservadora os valores encontrados em solo de subsuperfície foram utilizados também para avaliação de solo superficial.

Seguem na tabela 4 os valores utilizados para avaliação de risco.

COMPOSTO DE INTERESSE (SQI)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L)	CMAs UTRAPASSADO POR CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO (mg/L)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM SOLO SUPERFICIAL (mg/Kg)	PONTO DE AMOSTRAGEM E CONC. EM SOLO SUBSUPERFICIAL (mg/Kg)
Benzeno	<b><u>PM-09 / 2,04E-01</u></b>	Ingestão (4,43E-5)	PM-18 / 0,00E+00	PM-18 / 0,00E+00
Etilbenzeno	<b><u>PM-24 / 2,74E+00</u></b>	Ingestão (2,88E-5)	PM-18 / 0,00E+00	PM-18 / 0,00E+00
Tolueno	<b><u>PM-24 / 1,24E+01</u></b>	Ingestão (1,76E+00)	PM-18 / 0,00E+00	PM-18 / 0,00E+00
Xilenos	<b><u>PM-24 / 2,44E+01</u></b>	Ingestão (1,39E+00)	PM-18 / 0,00E+00	PM-18 / 0,00E+00
Naftaleno	<b><u>PM-24 / 2,12E-01</u></b>	Risco carcinogênico cumulativo (1,31E+00)	PM-18 / 1,60E-02	PM-18 / 1,60E-02

Tabela 4: Compostos de interesse e concentrações consideradas.

#### Avaliação da Exposição

Não foram observados riscos inerentes às concentrações em solo apresentadas pelas sondagens realizadas na campanha de agosto de 2013, mesmo utilizando as concentrações de solo subsuperficial de forma conservadora para a avaliação de solo superficial.

A partir das avaliações realizadas podemos definir os seguintes riscos para os receptores avaliados:

#### Trabalhador Comercial/Industrial

- Risco cumulativo para contato dérmico na fonte de contaminação para o composto Etilbenzeno;
- Risco cumulativo para ingestão na fonte de contaminação para os compostos Benzeno e Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para ingestão do receptor na fonte de contaminação para os compostos Tolueno e Xilenos;



### Trabalhador Obra Civil

- Risco não cumulativo para inalação em ambiente fechado na fonte de contaminação para os compostos Xilenos;
- Risco não cumulativo para contato dérmico na fonte de contaminação para os compostos Tolueno e Xilenos;
- Risco não cumulativo para ingestão na fonte de contaminação para os compostos Tolueno e Xilenos;

### Residencial Urbano Adulto

- Risco cumulativo para inalação em ambiente aberto na fonte de contaminação para o composto Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para inalação em ambiente aberto na fonte de contaminação para o composto Xilenos;
- Risco cumulativo para inalação em ambiente fechado na fonte de contaminação para o composto Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para inalação em ambiente fechado na fonte de contaminação para o composto Xilenos;
- Risco cumulativo para contato dérmico na fonte de contaminação para os compostos Benzeno e Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para contato dérmico na fonte de contaminação para os compostos Toluenos e Xilenos;
- Risco cumulativo para ingestão na fonte de contaminação para os compostos Benzeno e Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para ingestão na fonte de contaminação para os compostos Benzeno, Tolueno e Xilenos;
- Risco não cumulativo para contato dérmico e ingestão, fora da fonte de contaminação para o composto Tolueno;

### Residencial Urbano Criança

- Risco não cumulativo para inalação em ambiente aberto na fonte de contaminação para o composto Xilenos;
- Risco cumulativo para inalação em ambiente fechado na fonte de contaminação para o composto Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para inalação em ambiente fechado na fonte de contaminação para o composto Xilenos;
- Risco cumulativo para contato dérmico na fonte de contaminação para o composto Etilbenzeno;

- Risco não cumulativo para contato dérmico na fonte de contaminação para os compostos Toluenos e Xilenos;
- Risco cumulativo para ingestão na fonte de contaminação para os compostos Benzeno e Etilbenzeno;
- Risco não cumulativo para ingestão na fonte de contaminação para os compostos Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos;
- Risco não cumulativo para contato dérmico e ingestão, fora da fonte de contaminação para o composto Tolueno;

No caso hipotético do receptor Residencial Criança dentro da fonte de contaminação, foi identificado o Risco Cumulativo para o composto Naftaleno.

Apesar de considerado como cenário hipotético para ingestão e contato dermal de água subterrânea, devemos considerar os riscos avaliados para o modelo proposto e classificar a área como Passível de Intervenção, assim devem ser estipuladas as metas de remediação.

### 3. CASO C

Para o cálculo de risco, foram considerados os valores concentrações dos compostos derivados de combustíveis voláteis BTEX e semi-voláteis PAH e com concentrações acima dos parâmetros quando comparados às resoluções CONAMA 420 e Resolução SEMA 021.

Somente a campanha de Agosto de 2015 foi utilizada como parâmetro para a execução da análise neste estudo, conforme orientação da Normativa DD Nº 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009.

De forma mais conservadora os valores encontrados em solo de subsuperfície foram utilizados também para avaliação de solo superficial.

Para a quantificação do risco foi utilizado o apoio da Planilha de Avaliação de Risco à Saúde Humana da CETESB (2015).

A Tabela 4 reporta os resultados obtidos na simulação considerando receptores.

COMPOSTO DE INTERESSE (SQI)	CONC. EM ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L)	CMA <sub>s</sub> UTRAPASSADO POR CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO (mg/L)
<b>Benzeno</b>	<u>203</u>	Contato Dérmico / Ingestão de água subterrânea (46,1)
<b>Tolueno</b>	5,7	7050
<b>Etilbenzeno</b>	47	231
<b>Xilenos</b>	48	17600
<b>Acenafteno</b>	33	5290
<b>Antraceno</b>	19	26400

	<b>4,5</b>	Contato Dérmico / Ingestão de água subterrânea (3,48)
<b>Benzo(a)antraceno</b>		
<b>Benzo (a)pireno</b>	0,32	0,348
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	0,17	3,48
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	0,11	34,8
<b>Criseno</b>	4,6	348
<b>Fluoranteno</b>	1,3	3480
<b>Fluoreno</b>	30	3480
<b>Indeno (1,2,3 cd) pireno</b>	<0,010	3,48
<b>Naftaleno</b>	132	1760
<b>Pireno</b>	10	2640

Tabela 4: Resultados da análise de risco para os receptores.

### Avaliação da Exposição

Para execução do estudo foram considerados três tipos de receptores, conforme relacionados abaixo:

#### Receptor comercial

Neste estudo definido com sendo os funcionários do posto (frentistas), que trabalham diariamente sobre a área contaminada.

#### Receptor Residencial

Neste caso será considerada a edificação residencial situada à jusante do Posto, distante cerca de 40m da área operacional do posto.

#### Trabalhadores de obras civis

Neste estudo foram considerados aqueles trabalhadores que eventualmente estarão envolvidos em atividades de escavação na área contaminada. Trata-se de um cenário hipotético, uma vez que as atividades de escavação não são rotineiras.

## ANEXO II

### DETERMINAÇÃO DAS MASSAS DOS CONTAMINANTES

#### 1. CASO A

##### 1.1 DEFINIÇÃO DA MASSA DE CONTAMINANTES

A estimativa de massa de contaminantes removidos é realizada para estipular o tempo previsto de remediação. Esta estimativa pode ser dividida em duas partes.

##### 1.1.1 Determinação da massa de contaminante em solo (saturada + insaturada)

Admitindo uma concentração média de contaminante utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA da campanha de amostragem de solo realizada, logo:

$$M_c = V_c \times C$$

Sendo:

$$\text{Volume de contaminante} = 581,222 \text{ m}^3$$

$$\text{Concentração de contaminante } (\Sigma \text{ Concentrações BTEX e HPA}) = 143,11 \text{ mg.kg}^{-1}$$

Assim, a estimativa de massa de contaminante adsorvida em solo de foi de 83.178,68 mg.

O volume de solo admitido foi de 581,222 m<sup>3</sup>, considerado a espessura de 1 metro com material contaminante adsorvido em função da variação do nível freático na área.

##### 1.1.2 Determinação da massa de contaminante dissolvido na fase saturada

O volume de contaminante pode ser calculado a partir da área conhecida contaminada, pela espessura do aquífero contaminado e a porosidade do solo. Assim:

$$V_c = A \times N$$

Sendo:

$$\text{Área contaminada} = 581,222 \text{ m}^2$$

$$\text{Porosidade efetiva do solo} = 6,2\%$$

$$\text{Volume calculado} = 36,035 \text{ m}^3$$

Admitindo a concentração média de contaminante utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA das amostras de água subterrânea da campanha realizada, logo:

$$M_c = V_c \times C$$

Sendo:

$$\text{Volume de contaminante} = 36,035 \text{ m}^3$$

$$\text{Concentração de contaminante } (\Sigma \text{ Concentrações BTEX e HPA}) = 37.920,75 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$$

Assim a estimativa de massa de contaminante adsorvida em solo foi de 1.366,47 g.

### 1.1.3 Fração carbono orgânico do solo

Podemos estimar por meio de calculo a massa de carbono da área afetada da seguinte forma:

$$\text{Massa de solo} = D \times V$$

Sendo:

$$\text{Volume de solo} = 581,222 \text{ m}^3$$

$$D = \text{Densidade do solo} = 2,62 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$MS = \text{Massa de solo} = 1.522,80 \text{ kg}$$

$$COT = \text{Fração Carbono Orgânico} = 0,46 \% \text{ (p/p) (zona saturada)}$$

Assim:

$$\text{Massa de C Orgânico} = MS \times COT = 700,49 \text{ g}$$

A diluição do peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi realizada a partir de solução com concentração de 50% adquirida da Buschler e Leper S.A. Os catalisadores sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e ácido cítrico monohidratado  $\text{C}_6\text{H}_8\text{H}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram diluído de concentração 99% ambos do fabricante Química Moderna Industria e Comercio Ltda.

Em solução o peróxido comercial tem concentração volumétrica de 50%, assim o volume necessário foi de 648,54 L.

## 2. CASO B

### 2.1 DEFINIÇÃO DA MASSA DE CONTAMINANTES

A estimativa de massa de contaminantes removidos é realizada para basear o tempo previsto de remediação. Esta estimativa pode ser dividida em duas partes.

#### 2.1.1 Determinação da massa de contaminante em solo (saturada + insaturada)

Considerando uma concentração média de contaminante utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA da campanha de amostragem de solo realizada, logo:

$$M_c = V_c \times C$$

Sendo:

$$\text{Volume de contaminante} = 603,55 \text{ m}^3$$

$$\text{Concentração de contaminante } (\Sigma \text{ Concentrações BTEX e HPA}) = 652,57 \text{ mg.kg}^{-1}$$

Assim a estimativa de massa de contaminante adsorvida em solo foi de 393,858,62 g.

O volume de solo assumido foi de 603,55 m<sup>3</sup> considerado uma espessura de 1 metro com material contaminante adsorvido em função da variação do nível freático na área.

#### 2.1.2 Determinação da massa de contaminante dissolvido na fase saturada

O volume de contaminante pode ser calculado a partir da área conhecida contaminada, pela espessura do aquífero contaminado e a porosidade do solo. Assim:

$$V_c = A \times N$$

Sendo:

$$\text{Área contaminada} = 603,55 \text{ m}^2$$

$$\text{Porosidade efetiva do solo} = 20\%$$

$$\text{Volume calculado} = 120,71 \text{ m}^3$$

Considerando uma concentração média de contaminante utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA das amostras de água subterrânea da campanha realizada, temos:

$$M_c = V_c \times C$$

Sendo:

Volume de contaminante = 120,71 m<sup>3</sup>

Concentração de contaminante ( $\Sigma$  Concentrações BTEX e HPA) = 40.015,6  $\mu\text{g/L}$

Assim temos uma estimativa de massa de contaminante dissolvida no aquífero de cerca de 4.830,28 g.

### 2.1.3 Fração carbono orgânico do solo

Podemos estimar por meio de calculo a massa de carbono da área afetada da seguinte forma:

$$\text{Massa de solo} = D \times V$$

Sendo:

Volume de solo = 603,55 m<sup>3</sup>

D = Densidade do solo = 1,12 g/g

MS = Massa de solo = 675,98 kg

COT = Fração Carbono Orgânico = 3,83 % (p/p) (zona saturada)

Assim temos:

$$\text{Massa de C Orgânico} = \text{MS} \times \text{COT} = 25.889,88 \text{ g}$$

## 3. CASO C

### 3.1 DEFINIÇÃO DA MASSA DE CONTAMINANTES

A estimativa de massa de contaminantes removidos é realizada para basear o tempo previsto de remediação. Esta estimativa pode ser dividida em duas partes.

#### 3.1.1 Determinação da massa de contaminante em solo (saturada + insaturada)

Considerando uma concentração média de contaminante utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA da campanha de amostragem de solo realizada, temos:

$$M_c = V_c \times C$$

Sendo:

Volume de contaminante = 290,067 m<sup>3</sup>

Concentração de contaminante ( $\Sigma$  Concentrações BTEX e HPA) =  $410,58 \text{ mg.kg}^{-1}$   
 Assim temos uma estimativa de massa de contaminante adsorvida em solo de cerca de 119.095,70 g.

O volume de solo considerado neste estudo foi de  $603,55 \text{ m}^3$  considerado uma espessura de 1 metro com material contaminante adsorvido em função da variação do nível freático na área.

### 3.1.2 Determinação da massa de contaminante dissolvido na fase saturada

O volume de contaminante pode ser calculado a partir da área conhecida contaminada, pela espessura do aquífero contaminado e a porosidade do solo, assim temos:

$$V_c = A \times N$$

Sendo:

$$\text{Área contaminada} = 290,067 \text{ m}^2$$

$$\text{Porosidade efetiva do solo} = 2,58\%$$

$$\text{Volume calculado} = 7,48 \text{ m}^3$$

Considerando uma concentração média de contaminante utilizando a somatória dos maiores valores de BTEX e HPA das amostras de água subterrânea da campanha realizada, temos:

$$M_c = V_c \times C$$

Sendo:

$$\text{Volume de contaminante} = 7,48 \text{ m}^3$$

$$\text{Concentração de contaminante } (\Sigma \text{ Concentrações BTEX e HPA}) = 3.075,173 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$$

Assim temos uma estimativa de massa de contaminante dissolvida no aquífero de cerca de 23,013 g.

### 3.1.3 Fração carbono orgânico do solo

Podemos estimar por meio de calculo a massa de carbono da área afetada da seguinte forma:



$$\text{Massa de solo} = D \times V$$

Sendo:

$$\text{Volume de solo} = 290,067 \text{ m}^3$$

$$D = \text{Densidade do solo} = 1,7 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$MS = \text{Massa de solo} = 493,11 \text{ kg}$$

$$\text{COT} = \text{Fração Carbono Orgânico} = 0,74 \% \text{ (p/p) (zona saturada)}$$

Assim temos:

$$\text{Massa de C Orgânico} = MS \times \text{COT} = 3,65 \text{ g}$$

O Persulfato de sódio foi dissolvido na concentração de 5% a partir de concentração de 99% adquirido da Atias Mihael Ltda.

Em solução o peróxido comercial tem concentração volumétrica de 50%, assim temos um volume necessário de 648,54 L.

## ANEXO III

## TABELAS DE CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA SUBTERRÂNEA POR PERÍODO DE MONITORAMENTO

TABELA 01: Campanhas de monitoramento de junho e setembro de 2015 representando o primeiro e segundo períodos de tratamento, Caso A.

PARÂMETROS	Unidade	1º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO									2º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							CETESB	CONAMA 420	SMMA	
		PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	POÇO C	PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-06				POÇO C
		jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	set/15	set/15	set/15	set/15	set/15	set/15	set/15				set/15
<b>BTEX</b>																		CMAs	Investigação	DECRETO 1190/04 COM/SER	
Benzeno	µg/L	<1	54	1999	20	171	<1	<1	<1	<1	23	498	10	282	<1	<1	<1	892	5	5	
Etilbenzeno	µg/L	<1	22	754	99	491	<1	<1	7,9	<1	15	162	30	125	<1	<1	<1	2730	300	150	
Tolueno	µg/L	<1	48	3709	<1	966	<1	<1	<1	<1	12	761	<1	739	<1	<1	<1	526000	700	170	
Xilenos Totais	µg/L	<3	111	3003	444	2675	<3	<3	117	<3	33	727	106	475	<3	<3	<3	22000	500	70	
<b>PARÂMETROS</b>																					
<b>PAH</b>	Unidade	1º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO									2º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							CETESB	CONAMA 420	SMMA	
		PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	POÇO C	PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-06				POÇO C
		jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	set/15	set/15	set/15	set/15	set/15	set/15	set/15				set/15
Acenafteno	µg/L	<0,01	0,88	27	6	11	<0,01	<0,01	3,3	<0,01	0,36	0	0,81	0,72	<0,01	0,14	<0,01	-	-	-	
Acenaftileno	µg/L	<0,01	0,3	5,8	1,6	7,2	<0,01	<0,01	1,8	<0,01	0,19	3,3	0,35	0,22	<0,01	0,093	<0,01	-	-	-	
Antraceno	µg/L	<0,01	0,37	7,7	2,6	8,1	<0,01	<0,01	2,3	<0,01	0,54	7,3	0,72	0,37	<0,01	0,22	<0,01	-	-	5	
Benzo(a)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	0,3	0,063	0,47	<0,01	<0,01	0,18	<0,01	<0,01	0,56	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	1,75	0,5	
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	0,048	<0,01	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,7	0,05	
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	0,072	<0,01	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05	
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	0,039	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05	
Criseno	µg/L	<0,01	<0,01	0,47	0,16	0,61	<0,01	<0,01	0,2	<0,01	<0,01	0,27	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2	-	0,05	
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,18	0,05	
Fenantreno	µg/L	<0,01	0,69	41	9,7	36	<0,01	<0,01	8,7	<0,01	0,76	25	2,4	1,5	<0,01	0,26	<0,01	260	140	5	
Fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	0,73	0,046	1,3	<0,01	<0,01	0,12	<0,01	0,058	0,66	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	1	
Fluoreno	µg/L	<0,01	1,1	32	9	37	<0,01	<0,01	8	<0,01	0,51	14	1,8	1	<0,01	0,23	<0,01	1890	-	-	
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,17	0,05	
Naftaleno	µg/L	0,14	28	553	183	676	1,3	<0,01	85	0,16	<0,01	8	329	29	34	<0,01	0,9	<0,01	2630	140	10
Pireno	µg/L	<0,01	0,2	6,1	2,3	7,1	<0,01	<0,01	1,9	<0,01	0,17	1,1	0,36	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	35	-	100	

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 02: Campanhas de monitoramento de dezembro de 2015 e março de 2016, representando o terceiro e quarto períodos de tratamento Caso A.

PARÂMETROS	Unidade	3º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO										4º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO										CETESB	CONAMA 420	SMMA
		PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	POÇO C	PME-01	PME-02	PME-03	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	PM-07	POÇO C					
		dez/15	dez/15	dez/15	dez/15	dez/15	dez/15	dez/15	dez/15	dez/15	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16					
<b>BTEX</b>																				CMA's	Investigação	DECRETO 1190/04 COM/SER		
Benzeno	µg/L	<1	110	1607	27	240	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1464	222	<1	<1	<1	<1	<1	892	5	5		
Etilbenzeno	µg/L	<1	56	450	183	202	<1	<1	5,2	<1	<1	<1	717	193	<1	<1	<1	270	<1	2730	300	150		
Tolueno	µg/L	<1	196	1987	30	777	<1	<1	2	<1	<1	<1	1636	495	<1	<1	<1	<1	<1	526000	700	170		
Xilenos Totais	µg/L	<3	468	2090	784	949	<3	<3	29	<3	<3	<3	3239	604	<3	<3	<3	<3	<3	22000	500	70		
<b>PARÂMETROS</b>																				CETESB	CONAMA 420	SMMA		
<b>PAH</b>																				CMA's	Investigação	DECRETO 1190/04 COM/SER		
Acenafteno	µg/L	<0,01	<0,01	2,4	0,91	0,72	<0,01	<0,01	0,48	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,26	<0,01	<0,01	4,6	<0,01	0,76	-	-	-		
Acenaftileno	µg/L	<0,01	<0,01	0,29	0,24	<0,01	<0,01	<0,01	0,24	<0,01	<0,01	<0,01	0,62	0,86	<0,01	<0,01	2,3	<0,01	0,62	-	-	-		
Antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,2	0,42	0,34	<0,01	<0,01	0,31	<0,01	<0,01	<0,01	0,32	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,34	-	-	5		
Benzo(a)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	0,084	<0,01	0,089	<0,01	<0,01	0,15	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	1,75	0,5		
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,7	0,05		
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-		
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05		
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05		
Criseno	µg/L	<0,01	<0,01	0,25	0,12	0,1	<0,01	<0,01	0,15	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2	-	0,05		
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,18	0,05		
Fenantreno	µg/L	<0,01	<0,01	12	1,8	4,9	<0,01	<0,01	0,61	<0,01	<0,01	<0,01	1,5	0,63	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,23	260	140	5		
Fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	0,12	0,16	0,29	<0,01	<0,01	0,22	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,23	-	-	1		
Fluoreno	µg/L	<0,01	<0,01	8,7	1,2	3,4	<0,01	<0,01	0,76	<0,01	<0,01	<0,01	2,3	<0,01	<0,01	<0,01	6,2	<0,01	2,1	1890	-	-		
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,17	0,05		
Naftaleno	µg/L	0,44	5,1	180	116	92	0,59	<0,01	6,2	0,58	<0,01	<0,01	15	22	<0,01	<0,01	2,2	<0,01	15	2630	140	10		
Pireno	µg/L	<0,01	<0,01	2,2	0,57	0,81	<0,01	<0,01	0,56	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,44	35	-	100		

TABELA 03: Campanha de monitoramento de junho de 2016, representando o quinto período de tratamento, Caso A.

PARÂMETROS	Unidade	5º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO								CETESB	CONAMA 420	SMMA
		PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	CMA's	Investigação	DECRETO 1190/04 COM/SER
BTEX		jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16			
Benzeno	µg/L	<1	14	334	90	154	<1	<1	<1	892	5	5
Etilbenzeno	µg/L	<1	13	155	13	215	<1	<1	<1	2730	300	150
Tolueno	µg/L	<1	33	379	5	606	<1	<1	<1	526000	700	170
Xilenos Totais	µg/L	<3	119	786	22	997	<3	<3	<3	22000	500	70
PARÂMETROS	Unidade	5º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO								CETESB	CONAMA 420	SMMA
PAH		PME-01	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	CMA's	Investigação	DECRETO 1190/04 COM/SER
		jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16	jun/16			
Acenafteno	µg/L	<0,01	<0,01	7,1	<0,01	0,35	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-
Acenaftileno	µg/L	<0,01	<0,01	1,6	<0,01	0,13	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-
Antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	4,1	<0,01	0,3	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	5
Benzo(a)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	0,36	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	1,75	0,5
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,7	0,05
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,01	<0,01	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05
Criseno	µg/L	<0,01	<0,01	0,18	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2	-	0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,18	0,05
Fenantreno	µg/L	<0,01	<0,01	12	<0,01	0,42	<0,01	<0,01	<0,01	260	140	5
Fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	0,42	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	1
Fluoreno	µg/L	<0,01	<0,01	9,8	<0,01	0,67	<0,01	<0,01	<0,01	1890	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	0,091	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,17	0,05
Naftaleno	µg/L	<0,01	<0,01	99	0,99	3,2	<0,01	<0,01	<0,01	2630	140	10
Pireno	µg/L	<0,01	<0,01	1,6	<0,01	0,23	<0,01	<0,01	<0,01	35	-	100

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 04: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de abril e setembro de 2014 e janeiro de 2015, Caso B.

PARAMETROS																		
BTEX	UNID	PM-01			PM-02			PM-03			PM-04			PM-05			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Benzeno	(µg/L)	33	seco	obst	seco	nd	seco	<1.0	nd	seco	<1.0	nd	seco	seco	seco	seco	5	5
Tolueno	(µg/L)	304	seco	obst	seco	nd	seco	<1.0	nd	seco	<1.0	nd	seco	seco	seco	seco	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	1338	-	-	seco	-	-	<3.0	-	-	<3.0	-	-	seco	-	-	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	222	seco	obst	seco	nd	seco	<1.0	<1,0000	seco	<1.0	<1,0000	seco	seco	seco	seco	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	854	seco	obst	seco	nd	seco	<2.0	nd	seco	<2.0	<2,0000	seco	seco	seco	seco	-	-
o-Xileno	(µg/L)	484	seco	obst	seco	nd	seco	<1.0	nd	seco	<1.0	nd	seco	seco	seco	seco	-	-
PAH	UNID	PM-01			PM-02			PM-03			PM-04			PM-05			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Naftaleno	(µg/L)	28	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	0,7	nd	seco	seco	seco	seco	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	18	-	-	seco	-	-	<0.010	-	-	0,42	-	-	seco	-	-	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	28	-	-	seco	-	-	<0.010	-	-	0,5	-	-	seco	-	-	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	0,42	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	-
Acenafteno	(µg/L)	1,1	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	-
Fluoreno	(µg/L)	1,4	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	-
Fenantreno	(µg/L)	3,7	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	140	140
Antraceno	(µg/L)	0,63	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	0,17	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	-
Pireno	(µg/L)	0,49	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	<0.010	seco	obst	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	nd	seco	seco	seco	seco	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 05: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de abril e setembro de 2014 e janeiro de 2015 (cont.).

PARAMETROS																		
BTEX	UNID	PM-06			PM-07			PM-08			PM-09			PM-10			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Benzeno	(µg/L)	97	165,7233	seco	seco	29,2381	seco	seco	<1,0000	seco	<1.0	nd	seco	<1.0	nd	seco	5	5
Tolueno	(µg/L)	<1.0	1,9044	seco	seco	nd	seco	seco	nd	seco	<1.0	nd	seco	16	66,0825	seco	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	23	-	-	seco	-	-	seco	-	-	<3.0	-	-	470	-	-	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	295	382,7859	seco	seco	64,6169	seco	seco	nd	seco	<1.0	nd	seco	138	147,8397	seco	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	23	4,8878	seco	seco	19,2965	seco	seco	nd	seco	<2.0	nd	seco	330	506,7795	seco	-	-
o-Xileno	(µg/L)	<1.0	nd	seco	seco	nd	seco	seco	nd	seco	<1.0	nd	seco	140	105,6608	seco	-	-
PAH	UNID	PM-06			PM-07			PM-08			PM-09			PM-10			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Naftaleno	(µg/L)	23	11,357	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	0,012	seco	10	-	seco	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	40	-	-	seco	-	-	seco	-	-	<0.010	-	-	13	-	-	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	29	-	-	seco	-	-	seco	-	-	<0.010	-	-	13	-	-	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	0,5	nd	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	-
Acenafteno	(µg/L)	1,3	1,468	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	-
Fluoreno	(µg/L)	2,4	2,856	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	<0,010	seco	<0.010	-	seco	-	-
Fenantreno	(µg/L)	6	5,48	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	<0,010	seco	<0.010	-	seco	140	140
Antraceno	(µg/L)	0,54	0,257	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	0,39	0,074	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	-
Pireno	(µg/L)	0,4	0,436	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	<0,010	seco	<0.010	-	seco	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	0,35	0,12	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	0,25	0,376	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	0,023	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	0,01	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	<0.010	0,017	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	<0.010	nd	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	<0.010	<0.010	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	<0.010	<0.010	seco	seco	-	seco	seco	-	seco	<0.010	nd	seco	<0.010	-	seco	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 06: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de abril e setembro de 2014 e janeiro de 2015 (cont.).

PARAMETROS																		
BTEX	UNID	PM-11			PM-12			PM-13			PM-14			PM-15			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Benzeno	(µg/L)	243	289,3736	2.816	349	181,6961	nd	36	34,0261	3,1487	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	5	5
Tolueno	(µg/L)	<1.0	nd	nd	14	nd	nd	14	11,1058	nd	<1.0	nd	nd	133	99,0756	129,4664	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	<3.0	-	-	116	-	-	508	-	-	<3.0	-	-	1670	-	-	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	434	598,9206	87.664	442	237,3706	nd	515	464,7024	178,7099	<1.0	14,311	4,5457	199	175,9136	316,7431	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	<2.0	nd	nd	116	20,662	nd	506	483,9728	151,5009	<2.0	nd	nd	1046	1151,274	1320,588	-	-
o-Xileno	(µg/L)	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	624	775,5525	1255,978	-	-
PAH	UNID	PM-11			PM-12			PM-13			PM-14			PM-15			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Naftaleno	(µg/L)	37	5,317	0,571	29	2,69	5,449	47	5,403	7,139	9,9	4,711	0,206	28	0,929	21,387	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	45	-	-	34	-	-	46	-	-	36	-	-	18	-	-	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	43	-	-	36	-	-	55	-	-	38	-	-	17	-	-	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	0,2	nd	nd	<0.01	0,533	nd	0,36	nd	nd	0,25	nd	nd	<0.010	nd	nd	-	-
Acenafteno	(µg/L)	0,63	0,735	0,28	0,47	0,983	0,403	1,1	0,748	0,407	0,36	0,605	0,261	<0.010	0,016	0,024	-	-
Fluoreno	(µg/L)	0,86	1,47	0,716	0,64	1,15	0,491	1,5	1,371	0,81	1	2,09	0,731	<0.010	<0,010	<0,010	-	-
Fenantreno	(µg/L)	2,2	2,114	1,398	1,3	0,049	0,303	3,8	2,477	1,754	1,9	2,426	1,532	<0.010	nd	0,018	140	140
Antraceno	(µg/L)	0,16	nd	nd	<0.010	<0,010	0,021	0,4	0,069	nd	0,19	0,058	nd	<0.010	nd	nd	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	<0.010	0,015	0,015	<0.010	0,016	nd	<0.010	0,019	0,029	<0.010	0,03	0,036	<0.010	nd	nd	-	-
Pireno	(µg/L)	<0.010	0,135	0,06	<0.010	nd	nd	<0.010	0,031	0,113	<0.010	0,139	0,085	<0.010	nd	<0,010	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	<0.010	0,025	<0.010	<0.010	<0,010	nd	<0.010	0,117	0,014	<0.010	0,017	<0,010	<0.010	nd	nd	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	<0.010	0,097	0,019	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	0,033	<0.010	0,086	0,01	<0.010	nd	nd	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	0,011	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	nd	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 07: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de abril e setembro de 2014 e janeiro de 2015 (cont.).

PARAMETROS		PM-16			PM-17			PM-18			PM-19			PM-20			CONAMA 420	CETESB
BTEX	UNID	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Benzeno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	nd	seco	<1.0	nd	nd	<1.0	seco	seco	<1.0	nd	nd	5	5
Tolueno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	nd	seco	<1.0	nd	nd	<1.0	seco	seco	<1.0	nd	nd	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	seco	-	-	obst	-	-	<3.0	-	-	<3.0	-	-	<3.0	-	-	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	nd	seco	<1.0	<1,0000	nd	<1.0	seco	seco	<1.0	<1,0000	nd	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	nd	seco	<2.0	nd	nd	<2.0	seco	seco	<2.0	nd	nd	-	-
o-Xileno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	nd	seco	<1.0	nd	nd	<1.0	seco	seco	<1.0	nd	nd	-	-
PAH	UNID	PM-16			PM-17			PM-18			PM-19			PM-20			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
Naftaleno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	0,022	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	seco	-	-	obst	-	-	<0.010	-	-	<0.010	-	-	<0.010	-	-	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	seco	-	-	obst	-	-	<0.010	-	-	<0.010	-	-	<0.010	-	-	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	-
Acenafteno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	-
Fluoreno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	-
Fenantreno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	<0,010	140	140
Antraceno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	-
Pireno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	seco	seco	seco	obst	-	seco	<0.010	nd	nd	<0.010	seco	seco	<0.010	nd	nd	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).



TABELA 08: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de abril e setembro de 2014 e janeiro de 2015 (cont.).

PARAMETROS	UNID	PM-21			PM-22			PM-23			PM-24			CONAMA 420	CETESB
		abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	abr/14	set/14	jan/15	Investigação	Intervenção
BTEX															
Benzeno	(µg/L)	78	21,7453	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	seco	5	5
Tolueno	(µg/L)	<1.0	<1,0000	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	6844	24,1628	seco	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	<3.0	-	-	<3.0	-	-	<3.0	-	-	11499	-	seco	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	111	27,2919	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	1846	8,3494	seco	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	<2.0	<2,0000	nd	<2.0	nd	nd	<2.0	nd	nd	7594	46,2506	seco	-	-
o-Xileno	(µg/L)	<1.0	<1,0000	nd	<1.0	nd	nd	<1.0	nd	nd	3905	22,4507	seco	-	-
PAH															
Naftaleno	(µg/L)	55	39,296	0,72	0,58	nd	-	0,51	<0,010	0,043	259	11,935	seco	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	39	-	-	0,68	-	-	<0.010	-	-	34	-	-	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	58	-	-	0,87	-	-	<0.010	-	-	71	-	-	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	0,23	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	-	-
Acenafteno	(µg/L)	106	0,886	0,498	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	<0,010	seco	-	-
Fluoreno	(µg/L)	1,1	1,258	1,069	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	0,021	seco	-	-
Fenantreno	(µg/L)	2,5	1,373	2,075	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	0,024	seco	140	140
Antraceno	(µg/L)	<0.010	0,043	0,095	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	<0.010	<0,010	<0,010	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	<0,010	seco	-	-
Pireno	(µg/L)	<0.010	0,024	0,031	<0.010	nd	-	<0.010	nd	<0,010	<0.010	0,024	seco	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	<0.010	<0,010	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	-	<0.010	nd	nd	<0.010	nd	seco	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 09: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de junho 2015, Caso B.

PARAMETROS															
BTEX	UNID	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PM-09	PM-10	PM-11	PM-12	CONAMA 420	CETESB
		jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	Investigação
Benzeno	(µg/L)	SECO	< 0,900	< 0,900	< 0,900	< 0,900	SECO	SECO	SECO	< 0,900	< 0,900	< 0,900	SECO	5	5
Tolueno	(µg/L)	SECO	< 0,900	< 0,900	71,44	< 0,900	SECO	SECO	SECO	< 0,900	< 0,900	< 0,900	SECO	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	SECO	< 0,900	< 0,900	362,6	< 0,900	SECO	SECO	SECO	< 0,900	141,2	< 0,900	SECO	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	SECO	< 0,900	< 0,900	213,1	< 0,900	SECO	SECO	SECO	< 0,900	< 0,900	< 0,900	SECO	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	SECO	< 0,900	< 0,900	210,5	< 0,900	SECO	SECO	SECO	< 0,900	54,63	< 0,900	SECO	-	-
o-Xileno	(µg/L)	SECO	< 0,900	< 0,900	152	< 0,900	SECO	SECO	SECO	< 0,900	86,59	< 0,900	SECO	-	-
PAH	UNID	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PM-09	PM-10	PM-11	PM-12	CONAMA 420	CETESB
		jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	Investigação
Naftaleno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	45,8	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	15	<0,050	SECO	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Acenafteno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Fluoreno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Fenantreno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	140	140
Antraceno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Pireno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	SECO	-	<0,050	<0,050	-	SECO	SECO	SECO	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 10: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de junho de 2015 (cont.).

PARAMETROS															
BTEX	UNID	PM-13	PM-14	PM-15	PM-16	PM-17	PM-18	PM-19	PM-20	PM-21	PM-22	PM-23	PM-24	CONAMA 420	CETESB
		jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	Investigação
Benzeno	(µg/L)	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	5	5
Tolueno	(µg/L)	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	700	700
Xilenos Totais	(µg/L)	<0,900	<0,900	541,5	SECO	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	-	-
Etilbenzeno	(µg/L)	<0,900	<0,900	110,4	SECO	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	19,58	<0,900	<0,900	SECO	300	300
(m,p)-Xilenos	(µg/L)	<0,900	<0,900	21,37	SECO	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	-	-
o-Xileno	(µg/L)	<0,900	<0,900	520	SECO	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	<0,900	SECO	-	-
PAH	UNID	PM-13	PM-14	PM-15	PM-16	PM-17	PM-18	PM-19	PM-20	PM-21	PM-22	PM-23	PM-24	CONAMA 420	CETESB
		jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	jun/15	Investigação
Naftaleno	(µg/L)	4,79	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	14,2	<0,050	<0,050	SECO	140	140
2-Metilnaftaleno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
1-Metilnaftaleno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Acenaftileno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Acenafteno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Fluoreno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Fenantreno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	140	140
Antraceno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	900
Fluoranteno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Pireno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-
Benzo(a)antraceno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	1,75	0,4
Criseno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	41
Benzo(b)fluoranteno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	4,1
Benzo(a)pireno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	0,7	0,7
Indeno(123-cd)pireno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	0,17	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	0,18	0,04
Benzo(g,h,i)perileno	(µg/L)	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	SECO	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

TABELA 11: Resultados analíticos das campanhas de monitoramento de março e julho de 2016, Caso C.

PARÂMETROS	Unidade	1º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							2º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO					3º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO					CETESB	CONAMA 420	SEMA		
		PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-07	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04				PM-05	PM-07
<b>BTEX</b>		fev/16	fev/16	fev/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	jul/16	jul/16	jul/16	jul/16	jul/16	jul/16	out/16	out/16	out/16	out/16	out/16	out/16	CMAs	Investigação	RES 021/2011
Benzeno	µg/L	<1	<1	<u>5,7</u>	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5,1	<1	<1	<1	<1	46	5	5
Etilbenzeno	µg/L	<1	<1	75	<1	<1	<1	<1	<1	<1	23	<1	<1	<1	<1	<1	6,8	<1	<1	<1	231	300	300
Tolueno	µg/L	<1	<1	4,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7050	700	700
Xilenos Totais	µg/L	<3	<3	219	<3	<3	<3	<3	<3	<3	53	<3	<3	<3	<3	<3	15	<3	<3	<3	17600	500	500
<b>PARÂMETROS</b>		1º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							2º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO					3º RELATÓRIO DE MONITORAMENTO					CETESB	CONAMA 420	SEMA		
<b>PAH</b>	Unidade	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-07	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04				PM-05	PM-07
		fev/16	fev/16	fev/16	mar/16	mar/16	mar/16	mar/16	jul/16	jul/16	jul/16	jul/16	jul/16	jul/16	out/16	out/16	out/16	out/16	out/16	out/16			
Acenafteño	µg/L	<0,01	4,7	3,2	65	34	70	3,2	<0,01	2,1	9,9	66	5,2	<0,01	<0,01	3,4	21	14	6,9	<0,01	5290	-	-
Acenafteño	µg/L	<0,01	0,98	0,67	15	7,3	18	0,46	<0,01	0,46	2,1	17	1,1	<0,01	<0,01	0,68	5,4	5,3	1,1	<0,01	-	-	-
Antraceno	µg/L	<0,01	2,2	1,3	<u>5,4</u>	<u>19</u>	<u>44</u>	0,43	<0,01	<0,01	1,1	13	1,3	<0,01	<0,01	0,22	2	12	1,2	<0,01	26400	-	5
Benzo(a)antraceno	µg/L	<0,01	0,38	0,45	<u>12</u>	<u>4,3</u>	<u>15</u>	<0,01	<0,01	<0,01	0,62	10	0,94	<0,01	<0,01	<0,01	1,1	1,6	0,31	<0,01	3,48	1,75	1,75
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<u>0,93</u>	0,21	<u>0,8</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,348	0,7	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	0,62	0,18	0,53	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3,48	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<u>0,12</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	0,05
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<u>0,52</u>	<u>0,15</u>	<u>0,38</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	34,8	-	0,05
Criseno	µg/L	<0,01	<u>0,24</u>	<u>0,25</u>	<u>16</u>	<u>5,3</u>	<u>17</u>	<0,01	<0,01	<0,01	0,43	9,9	0,64	<0,01	<0,01	<0,01	1,1	3,2	0,49	<0,01	348	-	0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,18	0,18
Fenantreno	µg/L	<0,01	13	10	<u>141</u>	66	<u>316</u>	2,7	<0,01	1,9	10	70	4,1	<0,01	<0,01	4,1	26	68	5,2	<0,01	-	140	140
Fluoranteno	µg/L	<0,01	0,26	0,22	<u>5,1</u>	<u>2,3</u>	<u>8,7</u>	0,056	<0,01	<0,01	0,63	13	<0,01	<0,01	<0,01	0,85	1,6	<0,01	<0,01	<0,01	3480	-	1
Fluoreno	µg/L	<0,01	4,8	3,5	71	37	83	3,3	<0,01	2,3	9	59	3,6	<0,01	<0,01	3,6	21	28	6,4	<0,01	3480	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<u>0,19</u>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3,48	0,17	0,17
Naftaleno	µg/L	<0,01	46	43	21	11	119	1,2	<0,01	14	46	39	4,9	0,54	<0,01	22	80	6,2	0,48	<0,01	1760	140	140
Pireno	µg/L	<0,01	0,72	0,66	19	6,7	22	0,12	<0,01	<0,01	1,2	13	1,5	<0,01	<0,01	<0,01	2,3	5,5	0,7	<0,01	2640	-	-

Fonte: ATHENA ENGENHARIA (2015).

## ANEXO IV

### VARIAÇÃO DE DEGRADAÇÃO ESTIPULADAS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ANALÍTICAS PERIÓDICAS

Tabela 01: Variação de remoção por período para o composto benzeno, Caso A

BENZENO	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
fev/15	598	3060	32	3405	71
jul/15	54	1999	20	171	0,1
set/15	23	498	10	282	0,1
dez/15	110	1607	27	240	0,1
mar/16	0,1	1464	0,1	222	0,1
jun/16	14	334	90	154	0,1
TAXA POR PERÍODO (%)					
jul/15	90,97	34,67	37,50	94,98	99,86
set/15	96,15	83,73	68,75	91,72	99,86
dez/15	81,61	47,48	15,63	92,95	99,86
mar/16	99,98	52,16	99,69	93,48	99,86
jun/16	97,66	89,08	- 181,25	95,48	99,86
TAXA ACUMULADA DE REMOÇÃO	97,66	89,08	- 81,56	95,48	99,86

Tabela 02: Variação de remoção por período para o composto etilbenzeno, Caso A

ETILBENZENO	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
fev/15	89	658	144	914	19
jul/15	22	754	99	491	8
set/15	15	162	30	125	0,1
dez/15	56	450	183	202	5,2
mar/16	0,1	717	0,1	0,1	0,1
jun/16	13	155	13	215	0,1
TAXA POR PERÍODO (%)					
jul/15	75,28	- 14,59	31,25	46,28	58,42
set/15	83,15	75,38	79,17	86,32	99,47
dez/15	37,08	31,61	- 27,08	77,90	72,63
mar/16	99,89	- 8,97	99,93	99,99	99,47
jun/16	85,39	76,44	90,97	76,48	99,47
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	85,39	76,44	90,97	76,48	99,47

Tabela 03: Variação de remoção por período para o composto tolueno, Caso A

TOLUENO	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
fev/15	669	7447	27	7129	63
jul/15	48	3709	0,1	966	0,1
set/15	12	761	0,1	739	0,1
dez/15	196	1987	30	777	2
mar/16	0,1	1636	0,1	495	0,1
jun/16	33	379	5	606	0,1
TAXA POR PERÍODO (%)					
jul/15	92,83	50,19	99,63	86,45	99,84
set/15	98,21	89,78	99,63	89,63	99,84
dez/15	70,70	73,32	- 11,11	89,10	96,83
mar/16	99,99	78,03	99,63	93,06	99,84
jun/16	95,07	94,91	81,48	91,50	99,84
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	95,07	94,91	81,48	91,50	99,84

Tabela 04: Variação de remoção por período para o composto xilenos totais, Caso A

XILENOS TOTAIS	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
fev/15	634	4100	639	4387	505
jul/15	111	3003	444	2675	117
set/15	33	727	106	475	0,1
dez/15	468	2090	784	949	29
mar/16	0,1	3239	0,1	604	0,1
jun/16	119	786	22	997	0,1
TAXA POR PERÍODO (%)					
jul/15	82,49	26,76	30,52	39,02	76,83
set/15	94,79	82,27	83,41	89,17	99,98
dez/15	26,18	49,02	- 22,69	78,37	94,26
mar/16	99,98	21,00	99,98	86,23	99,98
jun/16	81,23	80,83	96,56	77,27	99,98
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	81,23	80,83	96,56	77,27	99,98

Tabela 05: Variação de remoção por período para o composto naftaleno, Caso A

NAFTALENO	PME-02	PME-03	PM-01	PM-02	PM-06
fev/15	7	271	39	41	57
jul/15	28	553	183	676	85
set/15	8	329	29	34	1
dez/15	5	180	116	92	6
mar/16	0,1	15	0,1	22	2
jun/16	0,1	99	0,99	3,2	0,1
TAXA POR PERÍODO (%)					
jul/15	- 300,00	- 104,06	- 369,23	-1.548,78	- 49,12
set/15	- 14,29	- 21,40	25,64	17,07	98,42
dez/15	27,14	33,58	- 197,44	- 124,39	89,12
mar/16	98,57	94,46	99,74	46,34	96,14
jun/16	98,57	63,47	97,46	92,20	99,82
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	98,57	63,47	97,46	92,20	99,82

Tabela 06: Variação de remoção por período para o composto benzeno, Caso B

BENZENO	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-21
nov/12	1,0	297,0	99,2	49,8	-
ago/13	204,4	70,0	99,2	1,0	83,7
abr/14	1,0	243,0	349,0	36,0	78,0
set/14	1,0	289,4	181,7	34,0	21,8
jan/15	1,0	2,8	1,0	3,1	1,0
jun/15	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TAXA POR PERÍODO					
ago/13	-20.340,00	76,43	-	97,99	-
abr/14	-	18,18	- 251,81	27,71	6,81
set/14	-	2,57	- 83,16	31,67	74,01
jan/15	-	99,05	98,99	93,68	98,81
jun/15	-	99,66	98,99	97,99	98,81
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	-	99,66	98,99	97,99	98,81

Tabela 07: Variação de remoção por período para o composto etilbenzeno, Caso B

ETILBENZENO	PM-09	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-21	PM-24
nov/12	1,0	227,0	1,0	287,0	2404,0	-	-
ago/13	312,8	132,8	121,9	1,0	1,0	107,4	2743,6
abr/14	1,0	434,0	442,0	515,0	199,0	111,0	1846,0
set/14	1,0	598,9	237,4	464,7	175,9	27,3	8,4
jan/15	1,0	876,6	1,0	178,7	316,7	1,0	1,0
jun/15	1,0	1,0	1,0	1,0	110,4	19,6	1,0
TAXA POR PERÍODO							
ago/13	-	41,50	-	99,65	99,96	-	-
abr/14	99,68	- 91,19	- 262,59	- 79,44	91,72	- 3,35	32,72
set/14	99,68	- 163,84	- 94,73	- 61,92	92,68	74,59	99,70
jan/15	99,68	- 286,19	99,18	37,74	86,82	99,07	99,96
jun/15	99,68	99,56	99,18	99,65	95,41	81,77	99,96
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	99,68	99,56	99,18	99,65	95,41	81,77	99,96

Tabela 08: Variação de remoção por período para o composto tolueno, Caso B

TOLUENO	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-24
nov/12	78,3	2,9	195,0	3023,0	-
ago/13	1,0	1,0	1,0	1,0	12397,6
abr/14	1,0	14,0	14,0	133,0	6844,0
set/14	1,0	1,0	11,1	99,1	24,2
jan/15	1,0	1,0	1,0	129,5	1,0
jun/15	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TAXA POR PERÍODO					
ago/13	98,72	65,99	99,49	99,97	-
abr/14	98,72	- 376,19	92,82	95,60	44,80
set/14	98,72	65,99	94,30	96,72	99,81
jan/15	98,72	65,99	99,49	95,72	99,99
jun/15	98,72	65,99	99,49	99,97	99,99
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	98,72	65,99	99,49	99,97	99,99



Tabela 09: Variação de remoção por período para o composto xilenos totais, Caso B

XILENOS TOTAIS	PM-11	PM-12	PM-13	PM-15	PM-24
nov/12	41,9	19,4	689,0	14992,0	-
ago/13	634,0	4100,0	639,0	4387,0	24441,1
abr/14	1,0	116,0	508,0	1670,0	11499,0
set/14	1,0	1,0	1,0	1926,8	68,7
jan/15	1,0	1,0	1,0	2576,6	1,0
jun/15	1,0	1,0	1,0	541,0	1,0
TAXA POR PERÍODO					
ago/13	-	-	7,26	70,74	-
abr/14	97,61	497,94	26,27	88,86	52,95
set/14	97,61	94,85	99,85	87,15	99,72
jan/15	97,61	94,85	99,85	82,81	100,00
jun/15	97,61	94,85	99,85	96,39	100,00
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	97,61	94,85	99,85	96,39	100,00

Tabela 10: Variação de remoção por período para o composto naftalenos, Caso B

NAFTALENO	PM-06	PM-11	PM-12	PM-13	PM-14	PM-15	PM-21	PM-24
nov/12	223,0	1999,0	352,0	864,0	425,0	5523,0	-	-
ago/13	0,4	23,6	38,3	-	2,6	-	38,3	212,2
abr/14	23,0	37,0	29,0	47,0	9,9	28,0	55,0	259,0
set/14	11,4	5,3	2,7	5,4	4,7	0,9	39,3	11,9
jan/15	0,1	0,6	5,4	7,1	0,2	21,4	0,7	0,1
jun/15	0,1	0,1	0,1	4,8	0,1	0,1	14,2	0,1
TAXA POR PERÍODO								
ago/13	99,83	98,82	89,12	-	99,38	-	-	-
abr/14	89,69	98,15	91,76	94,56	97,67	99,49	43,49	22,05
set/14	94,91	99,73	99,24	99,37	98,89	99,98	2,52	94,38
jan/15	99,96	99,97	98,45	99,17	99,95	99,61	98,12	99,95
jun/15	99,96	99,99	99,97	99,45	99,98	100,00	62,95	99,95
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	99,96	99,99	99,97	99,45	99,98	100,00	62,95	99,95

Tabela 11: Variação de remoção por período para o composto benzeno, Caso C

BENZENO	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
ago/15	0,1	0,1	203,0	0,1	0,1
fev/16	0,1	5,7	0,1	0,1	0,1
jul/16	0,1	0,1	0,1	0,1	-
TAXA POR PERÍODO (%)					
fev/16	-	-5.600,00	99,95	-	-
jul/16	-	99,99	99,95	-	-
TAXA ACUMULADA DE REMOÇÃO	-	99,99	99,95	-	-

Tabela 12: Variação de remoção por período para o composto etilbenzeno, Caso C

ETILBENZENO	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
ago/15	0,1	0,1	47,0	0,1	0,1
fev/16	0,1	75,0	0,1	0,1	0,1
jul/16	0,1	23,0	0,1	0,1	-
TAXA POR PERÍODO (%)					
fev/16	-	-74.900,00	99,79	-	-
jul/16	-	69,33	99,79	-	-
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	-	69,33	99,79	-	-

Tabela 13: Variação de remoção por período para o composto tolueno, Caso C

TOLUENO	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
ago/15	0,1	0,1	5,7	0,1	0,1
fev/16	0,1	4,7	0,1	0,1	0,1
jul/16	0,1	1,3	0,1	0,1	-
TAXA POR PERÍODO (%)					
fev/16	-	- 4.600,00	98,25	-	-
jul/16	-	72,34	98,25	-	-
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	-	72,34	98,25	-	-

Tabela 14: Variação de remoção por período para o composto xilenos totais, Caso C

XILENOS TOTAIS	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
ago/15	0,1	24,0	48,0	0,1	0,1
fev/16	0,1	219,0	0,1	0,1	0,1
jul/16	0,1	53,0	0,1	0,1	0,1
TAXA POR PERÍODO (%)					
fev/16	-	- 812,50	99,79	-	-
jul/16	-	75,80	99,79	-	-
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	-	75,80	99,79	-	-

Tabela 15: Variação de remoção por período para o composto naftaleno, Caso C

NAFTALENO	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
ago/15	19,0	31,0	122,0	0,1	0,1
fev/16	46,0	43,0	21,0	11,0	119,0
jul/16	14,0	46,0	39,0	4,9	-
TAXA POR PERÍODO (%)					
fev/16	- 142,11	- 38,71	82,79	-10.900,00	- 118.900,00
jul/16	26,32	- 48,39	68,03	55,45	-
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	26,32	- 48,39	68,03	55,45	-

Tabela 16: Variação de remoção por período para o composto benzo(a)antraceno, Caso C

BENZO(A)ANTRACENO	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
ago/15	0,1	0,1	2,5	0,1	0,1
fev/16	0,4	0,5	12,0	4,3	15,0
jul/16	0,1	0,6	10,0	0,9	-
TAXA POR PERÍODO (%)					
fev/16	- 280,00	- 275,00	- 380,00	- 4.200,00	- 14.900,00
jul/16	73,68	- 416,67	16,67	78,14	-
TAXA MÉDIA DE REMOÇÃO	73,68	- 416,67	16,67	78,14	-