

Mariana Gava Milani

Estudo de tecnologias de investigação ambiental em alta resolução para refinamento do modelo conceitual – Estudo de caso: Duque de Caxias – RJ

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Urbana e Ambiental

Orientadora: Profa. Ana Cristina Malheiros Gonçalves Carvalho

Rio de Janeiro Setembro de 2017



Mariana Gava Milani

Estudo de tecnologias de investigação ambiental em alta resolução para refinamento do modelo conceitual – Estudo de caso: Duque de Caxias – RJ

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.^a Ana Cristina Malheiros Goncalves Carvalho Orientador Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - PUC-Rio

Prof. Tácio Mauro Pereira de Campos Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - PUC-Rio

> **Prof^a. Maria Claudia Barbosa** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Prof. Alessander Christopher Morales Kormann Universidade Federal do Paraná - UFPR

> Prof. Márcio da Silveira Carvalho Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de setembro de 2017.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e da orientadora.

Mariana Gava Milani

Graduou-se em Engenharia Química, pela PUC-Rio, em 2011. Durante a graduação, atuou na área de toxicologia, a partir da realização de ensaios ecotoxicológicos com diferentes organismos-teste. Após, dedicou-se ao setor de gerenciamento de áreas contaminadas, atuando principalmente em projetos de Avaliação de Risco à Saúde Humana e Avaliação de Risco Ecológico, além de Investigação e Remediação de Solo e Água Subterrânea, Auditoria Ambiental e Monitoramentos Ambientais. Ingressou no curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental da PUC-Rio em 2015.

Ficha Catalográfica

Milani, Mariana Gava

Estudo de tecnologias de investigação ambiental em alta resolução para refinamento do modelo conceitual - Estudo de caso: Duque de Caxias – RJ / Mariana Gava Milani; orientadora: Ana Cristina Malheiros Gonçalves Carvalho – 2017.

152 f: il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia civil – Teses. 2. Engenharia urbana e ambiental – Teses. 3. Investigação em Alta Resolução. 4. Áreas Contaminadas. 5. Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo. 6. Modelo Conceitual I. Carvalho, Ana Cristina Malheiros Gonçalves; II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. III. Título

CDD: 624

Agradecimentos

A ERM e meus colegas de trabalho (e vida) pelo incentivo e apoio para cursar o mestrado.

Aos meus pais, Edison e Vilma, irmãos e amigos por sempre acreditarem em mim, e ao apoio incondicional de sempre.

Ao João Arthur, por todo apoio, paciência e compreensão ao longo da elaboração dessa dissertação.

A Prof.ª Ana Cristina pela orientação e estímulo para elaborar este trabalho.

À banca examinadora.

Aos colegas e professores do mestrado.

Resumo

Milani, Mariana Gava; Carvalho, Ana Cristina Malheiros Gonçalves (Orientador). Estudo de tecnologias de investigação ambiental em alta resolução para refinamento do modelo conceitual - Estudo de caso: Duque de Caxias - RJ. Rio de Janeiro, 2017. 152p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta dissertação apresenta os resultados de duas técnicas de investigação em alta resolução: investigação passiva de vapores do solo e investigação com o uso de Membrane Interface Probe (MIP), em uma área de interesse com contaminação por hidrocarbonetos, localizada no município de Duque de Caxias/RJ. O processo de gerenciamento ambiental iniciou-se em 2012 na área e contemplou as etapas do gerenciamento de áreas contaminadas preconizadas nas legislações vigentes. Os resultados obtidos a partir das investigações tradicionais foram insuficientes para a obtenção da compreensão dos aspectos físicos e geoquímicos necessária para o sucesso das fases de diagnóstico e, consequentemente, da remediação. Portanto, duas investigações em alta resolução foram conduzidas com o objetivo de refinar o modelo conceitual de forma a atender adequadamente a Resolução CONAMA nº 420/09 e Resolução CONEMA nº 44/12, permitindo ações futuras mais eficientes. A investigação passiva de vapores do solo utilizou amostradores compostos por materiais adsorventes granulares, encapsulados em uma membrana microporosa hidrofóbica e quimicamente inerte que permite a difusão dos vapores presentes no meio. Os resultados, fornecidos em massa, representam qualitativamente a presença de contaminação no subsolo. O MIP é uma ferramenta de direct push com medição em tempo real, que mapeia a presença da contaminação tanto em meios insaturados quanto saturados inconsolidados. A partir dos resultados integrados, foi possível constatar que a distribuição de VOCs em água subterrânea ocorre de forma descontínua ao longo da área, sendo possível identificar cinco hot-spots distintos e suas diferentes áreas fonte, incluindo uma região com presença de LNAPL.

Palavras-chave

Investigação em Alta Resolução; Áreas Contaminadas; Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo; Modelo Conceitual.

Extended Abstract

Milani, Mariana Gava; Carvalho, Ana Cristina Malheiros Gonçalves (Advisor); **Study of high resolution site characterization technologies for the improvement of the conceptual site model - Case study: Duque de Caxias - RJ.** Rio de Janeiro, 2017. 152p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The sources of contaminated sites are related to several factors such as the lack of knowledge of safe procedures for handling hazardous and / or toxic substances, disrespect to these safe procedures and the occurrence of accidents or leaks during industrial processes, transportation or storage of unprocessed materials and products. In addition, contamination is usually associated with the exploration of natural resources and with the expansion of the industry and/or agrarian activities, which have happened, and are still happening, at the cost of high environmental and social risks. A contaminated site is considered a risk, since its existence can generate several problems such as damages to health, impairment of the quality of water resources, restrictions on land use and damage to public and private property, and damage to the environment. These situations, in general, involve complex risks with regard to the effects of exposure to contaminants on human health (CETESB, 2013), and may have short-, mediumor long-term effects.

The increasing use of petroleum derivatives in industrial processes provides the generation of a diversity of products increasingly used by the current society. One of the negative consequences of the use and manipulation of hydrocarbons is the generation of highly polluting waste and effluents (Moreira & Dourado, 2005), such as the contaminants classified as light non-aqueous phase liquid (LNAPL), which are lighter than water, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). LNAPLs are present in the subsurface in free-phase form in thousands of areas under investigation around the world and are often the focus of investigation and remediation efforts. In general, LNAPLs represent potential long-term sources for continuous groundwater contamination and may function as a potentially long source of secondary impacts to soil, soil gas and groundwater. LNAPLs cause concern because of their persistence in the subsurface and their ability to contaminate large volumes of soil and groundwater (Kim & Corapciogly, 2003). Thus, the presence of LNAPLs has been and

continues to be one of our most difficult challenges in cleaning up contaminated sites (Sutherson et al., 2015).

Among the chemical compounds typically found in LNAPL, BTEX are of great environmental importance, especially benzene, since it is the most toxic. Benzene is a confirmed human carcinogen with evidence of carcinogenicity from all routes of exposure in both animals and humans. Non-carcinogenic effects include skin irritation after dermal contact, characterized by erythema, vesiculation, and dry and scaly dermatitis (Clayton & Clayton, 1994). The main manifestation of long-term effects is aplastic anemia, though central nervous system and gastrointestinal effects are also apparent (Hardman et al. 1996).

LNAPL contaminated sites may remain under investigation and / or undergoing remediation for years without achieving an acceptable risk, mainly due to poor characterization of the area. Additionally, in some cases traditional investigations may not identify the LNAPL, which will remain a secondary source of contamination for a long period of time.

The management of contaminated sites in the State of Rio de Janeiro is under the environmental licensing board, currently through the State Decree No. 44,820 of 2014, which reviewed the concepts and procedures of the environmental licensing system (Sistema de Licenciamento Ambiental - SLAM). The Operation and Recovery License (LOR) and the Environmental Recovery License (LAR) introduce the investigation of soil and groundwater quality in the licensing process. The specific legislation for contaminated sites management in the State of Rio de Janeiro is the Resolution of the Environmental State Council (Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONEMA) No. 44 of 2012, which is based on the concepts of Resolution the Environmental National Council (Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA) No. 420/09. In addition, the environmental standards for soil and groundwater established by CONEMA Resolution No. 44/12 are the ones listed in Appendix II of CONAMA Resolution No. 420/09. CONEMA Resolution No.44/12 established the steps that must be followed in the contaminated sites management: identification, diagnostic and intervention.

The activities developed in the identification and diagnostic steps give support to the contaminated site model (CSM), which is as a primary planning and decision making tool used to identify and manage site uncertainty that can inhibit effective project decision making (USEPA, 2010). Therefore, those steps are extremely important in order to adequately comply with current legislation. However, in the State of Rio de Janeiro, site characterization is usually carried out by established and mandatory environmental investigation methods (traditional investigation methods), which most of the times cannot provide an understanding of the physical and geochemical aspects of the area required for the success of the investigation phases and, consequently, the intervention phases. Therefore, in more complex cases, or cases involving greater environmental risk the investigations should be carried out based on non-traditional characterization methods, in order to increase the efficiency of investigation, reduce uncertainties regarding sources of contamination, and thus, adequately comply with current environmental management legislation.

High Resolution Site Characterization (HRSC) techniques are an example of more efficient investigation techniques. HRSC techniques are recommended for more complex sites, since they use scale-appropriate measurement and sample density to define contaminant distributions, and the physical context in which they reside, with greater certainty, supporting faster and more effective site cleanup, thus reducing the uncertainties of the CSM. HRSC techniques are still poorly applied in Brazil due to the low level of requests from the environmental agencies and lack of knowledge regarding the available investigations techniques. In addition, there are not many publications on these techniques in Brazil.

The Environmental Agency of the State of São Paulo (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB) was the first environmental agency to recommend the use of HRSC methods in its Board Decision (DD) No. 38 of February 7, 2017. However, there are no guidelines in Brazil related to these methods of investigation. In this context, the main objective this study was to use different investigations techniques to obtain a more representative CSM of an area of concern, when compared to what it is obtained through investigation techniques usually adopted in the state of Rio de Janeiro. To achieve the main objective of this study, two HRSC techniques were applied: (1) passive soil gas (PSG) survey; and, (2) investigation using Membrane Interface Probe (MIP).

It is worth mentioning that HRSC techniques are not intended to completely replace traditional investigations, but to ensure a greater accuracy in determining the location of the monitoring wells, and to allow the installation of a reduced number of wells. The main objective of the HRSC techniques is to identify quickly and efficiently the impacted areas, allowing more efficient future actions and decisions (Coutinho, 2002).

Methodology

(1) Passive Soil Gas Survey

PSG surveys are routinely performed to identify source areas and release locations of volatile organic compounds (VOCs) and/or semi-volatile organic compounds (SVOCs), focus soil and groundwater sampling locations, focus remediation plans, track groundwater plumes, among others. The contamination detected by this technology include VOC, SVOCs, total petroleum hydrocarbons (TPH), solvents, organochlorine compounds, nitroaromatics, alcohols, explosives, pesticides, mercury, among others.

The PSG survey was conducted using the PSG sampler which is composed of several granular adsorbent materials, encapsulated in a hydrophobic and chemically inert microporous membrane. The membrane allows the diffusion of only the vapors present in the media. Volatile contaminants diffuse through the membrane and are adsorbed to the material.

The PSG samplers are analyzed by thermal desorption-gas chromatography / mass spectrometry (TD-GC / MS) instrumentation, and provide mass values of the adsorbed compounds, which qualitatively represent the presence of contamination in the subsurface.

(2) Investigation using Membrane Interface Probe (MIP)

MIP is a direct push tool with real-time direct measurement. The probe used in this study contemplates three different systems: MIP, Hydraulic Profiling Tool (HPT), and Electrical Conductivity (EC) device.

The MIP probe is equipped with a porous polytetrafluoroethylene membrane impregnated into a stainless steel screen for support, which is heated electrically to the optimum temperature range (i.e., 100 to 120 degrees Celsius) to stimulate the partition of the VOCs present in the soil and/or groundwater near the tip of the probe, causing these compounds to volatilize. VOCs up to a certain

molecular size (i.e., naphthalene-size or smaller) diffuse through the membrane under the effect of a concentration gradient. Once the compound has passed through the membrane, it is transported by a carrier gas (i.e., nitrogen) through a tubing loop (i.e., trunkline). Sweep gas from the MIP membrane is directed to detectors that are part of the MIP instrument system at ground surface: (1) Photoionization detector (PID); (2) Halogen specific detector (XSD); and (3) Flame ionization detector (FID).

PID consists of a 10.2 electron volt (eV) ultraviolet (UV) lamp, mounted in a thermostatically controlled, low volume, continuous flow electrolytic cell. The UV lamp ionizes compounds with ionization potential less than 10.2 eV. The FID detector uses a hydrogen flame to promote combustion of the compounds within the carrier gas. It responds to any molecule with a carbon-hydrogen bond (e.g., methane) and rarely to compounds such as hydrogen sulfide (H2S), carbon tetrachloride or ammonia. The XSD detector consists of a ceramic probe, a platinum wire (anode) and a platinum pellet (cathode) mounted inside a high temperature reactor. XSD is sensitive to halogen atoms, including bromine, chlorine and fluorine. The detectors responses are reported in microvolts (μ V), representing the total relative concentrations of VOCs.

For the measurement of electrical conductivity (EC) of soil and eventual fluids the probe has a set of dipoles at its tip. EC is measured in millisiemens per meter (mS / m). EC values can be used as indications of stratigraphic changes. Higher detections of EC are commonly related to more clayey soils due to the higher presence of ions. Similarly, low EC detections commonly indicate the presence of more sandy soils.

The HPT system creates profiles of soil hydraulic properties that can be used to measure the permeability and hydraulic conductivity of the site.

Case Study

The case study focused on an area of concern (the site) located in the Municipality of Duque de Caxias, State of Rio de Janeiro, contaminated by petroleum hydrocarbons, mainly benzene. The site is a sub-area of an industrial plant (confidential), and includes the following plant operational units: utilities

area, water treatment plant, effluent treatment plant and part of the cooling tower area.

The site environmental management process began in 2012 and included the identification and diagnostic steps, which are required by the current legislation of the state, and included preliminary investigation, confirmatory investigation and detailed investigation.

The confirmatory and detailed investigations were conducted using traditional methods, contemplating the conduction of 14 boreholes and the installation of 14 monitoring wells. No soil impacts were detected. In groundwater, impacts were detected mainly by benzene.

After the investigations it was not possible to delineate the contamination plumes and to identify all sources of contamination. To achieve the delineation of the plumes continuing with the traditional investigation approach, the installation of other monitoring wells would be necessary. However, considering that the site has an area of approximately 73,000 m², the level of uncertainty regarding the locations of the new monitoring wells was considered high. So, HRSC techniques were selected to reduce the level of uncertainty and improve the conceptual model to obtain adequate compliance with current legislation.

The PSG survey was carried out by distributing the PSG samplers in a triangular grid pattern with 15 meters (m) spacing in the areas where a higher impact was expected, and 20 m spacing in the areas where moderate impact was expected a. At the eastern site limit, PSG samplers were installed with 15 m spacing.

The PSG samplers were allocated in 1.0 m in depth (unsaturated zone) boreholes with 1.0 inch diameters. The samplers were allocated at a depth of approximately 30 cm. The residence time of the PSG samplers in the subsurface was 14 days, following the laboratory instructions (i.e., Beacon Environmental Services Inc.), to ensure the adsorption of the contaminants present in the media. After that period, 189 PSG samplers were recovered and sent to laboratory for analysis of the adsorbed VOCs, SVOCs and TPH mass.

From the results it was possible to identify the approximate location of the main hot spots and a potential contamination off-site migration. It was possible to obtain a horizontal delineation of the contamination. However, the results obtained do not necessarily reflect the exact position of the contamination, since

the dynamics of migration of the volatiles in the unsaturated zone is different from the migration dynamics of contaminants present in the saturated zone. Thus, the investigation using MIP was carried out with the aim of complementing the results obtained in the PSG survey.

The MIP probe was advanced by direct push technology and the following information was continuously collected and displayed by the probe (in real time): electrical conductivity; HPT response parameters; chemical and MIP operational parameters; the speed of the advance; and, the temperature.

The interpretation of HPT and EC profiles indicated the presence of three distinct layers (landfill, sand and organic clay), corroborating with the layers previously identified in the confirmatory and detailed investigations.

The MIP probe was advanced at a rate of approximately thirty centimeters per minute (equivalent to 1 feet per minute) until it reached the organic clay layer and / or until the contamination was successfully delineated. The depth varied according to the location and field information. In general, the probe was advanced to a depth between 5 and 7 meters.

Elevated EC values were observed when the probe reached the interface of the sand layer with the organic clay, which was associated with the high concentrations of salts present in the organic clay layer. The probe was advanced until the next layer (marine clay), depending on the responses obtained in the organic clay. At the interface of organic clay with marine clay, a decrease in EC values was observed.

32 HPT dissipation tests were conducted. The resulting inferred water levels varied between 0.50 m to 1.50 m, with an average value of 1.26 m.

Simultaneous detections in the PID and FID sensor were related to the presence of BTEX (main compounds of concern). Responses of less than 0.3 V were considered "trace" or background, based on the results obtained during field work. FID detection only was associated with the presence of methane, since it indicates the absence of aromatic organic compounds. Methane is a natural gas, derived from the anaerobic decomposition of organic matter and its occurrence is expected in the area, due to the existence of the organic clay layer. No response from the XSD sensor exceeded 0.035 V, indicating the absence of this type of compound in the area.

The average water level (1.26 m) was used to estimate the vadose zone and the saturated zone. In the vadose zone, 10 MIP locations presented significant results in PID and FID (> 0.3 V). Four MIP locations presented high PID and FID readings (> 1.0 V) which indicate the possible presence of residual free phase at those locations.

Of the 51 MIP locations, 25 presented significant results in the saturated zone in the PID and FID (> 0.3 V) sensors, and 10 presented high results (> 1.0 V), which indicate the presence of very high concentrations of dissolved phase, or even the presence of free phase (> 10 V).

Integration of Results and Conclusions

Integrating the results of benzene detections obtained in the PSG survey and the PID detections in the vadose zone through the investigation using MIP, it was possible to observe that the main hot spots identified by both techniques were the same, confirming the accuracy of the obtained results.

Based on the interpretation of the results, a complementary investigation plan was developed with the objective of quantifying/confirming the impacts observed with the HRSC techniques, and it included the installation of only nine monitoring/extraction wells, including soil and groundwater sampling for VOCs analysis. The analytical results of the soil samples collected during the monitoring well installation activities confirmed the impact identified in the vadose zone. The analytical results of the groundwater samples collected in the monitoring wells confirmed the results obtained by the investigation using MIP and indicated the presence of impact in the saturated zone. LNAPL was identified in one of the investigation location (MIP-24/PE-27). And off-site migration of the contamination plume was detected ate the eastern site limit.

After the HRSC, and a complementary investigation that contemplated the installation of only nine wells, it was possible to identify five different hot spots and their respective sources, as well as their correlations with the groundwater sampling results.

The results obtained were determinant for a conclusive improvement of the CSM. The integrated results show that the distribution of VOCs in groundwater

occurs discontinuously throughout the area of study, indicating different sources of contamination.

To illustrate the new CSM, four geological sections were elaborated to present the MIP and the vertical distribution of VOCs. The sections were prepared by combining MIP results and the analytical results of the groundwater samples in the September 2016 sampling.

The section AA' presents hot spot 5 area (eastern site limit). According to MIP profiles, the depth of the clay layer varies from 2.7 m to 3.0 m below ground level, and the depth of the MIP drilling ranged from 5.67 m 7.38 m. All significant PID readings from this section were detected in the sand layer, vertically delimiting VOC impacts.

The section BB' presents hot spot 4 area. In this section, the depth of the clay layer varies from 2.74 m to 3.72 m and the depth of drilling varied from 5.65 m to 7.38 m. VOC impacts were also vertically delimited.

The section CC' presents hot-spot 2 area (CP-04). According to the MIP profiles, the depth of the clay layer starts at 2.59 m, where the values of the electrical conductivity (EC) of the soil increased and the drilling depth varies from 5.52 to 8.24 m. All PID peaks were detected in the sand layer, with the exception of MIP-32 and MIP-23, where PID sensor responses were detected in the clay layer. Both locations were deepened for vertical delimitation.

The section DD' is parallel to section AA' and the drilling depths ranged from 5.64m to 7.16m. The presence of the organic clay was identified at approximately 3.00 m, where EC values increased. All PID peaks were detected in the sand layer, except for MIP-12, where the PID peak (0.9 V) was found at 5.43 m. The probe was deepened to 7.09 m. The impacts by VOCs were also vertically delimited in this section.

Based on the results, it is possible to affirm that the HRSC techniques allowed a significant advance in the understanding of the CSM reducing the need for possible future conventional investigations, allowing the visibility of a scenario with less uncertainty regarding the next steps. It would be unlikely to achieve the same results from a traditional investigation, in the way it is usually applied (by installing a minimum number of monitoring wells). And to achieve a similar result, the installation of a large number of monitoring wells would be necessary, which would probably be done during years of investigation work.

The recommended immediate next steps, based on current legislation, are: (1) Conduct a Human Health and Ecological Risk Assessment to verify the risks due to exposure to contamination present in the dissolved phase by on-site receptors, and off-site receptors due to the migration of contamination identified at the eastern site limit; (2) If unacceptable risks are identified for the current scenario, conduct a feasibility study of remediation techniques and implement intervention measures in order to achieve acceptable levels of risk; (3) Carry out the delimitation and removal of the detected LNAPL (as it is known that it presents high concentrations of BTEX, in addition to other VOCs); and, (4) Carry out a feasibility study of remediation techniques for the site limit and implement the intervention measures in order to restrain the off-site migration of the contamination plume.

Keywords

High Resolution Site Characterization; Contaminated Areas; Petroleum Hydrocarbons; Conceptual Site Model.

Sumário

1. Introdução	25
2. Gerenciamento de Áreas Contaminadas	29
2.1. Aspectos Conceituais	30
2.1.1. Áreas Contaminadas	30
2.1.2. Principais Problemas Relacionados a Áreas Contaminadas	32
2.1.3. Contaminantes Orgânicos Derivados de Petróleo	34
2.1.3.1 O comportamento do LNAPL em meio poroso	36
2.1.3.2. A distribuição do LNAPL em meio poroso 2.1.3.3. Mecanismos de liberação de contaminantes do LNAPL em	39
meio poroso	43
2.1.3.4. Investigação de LNAPL em meio poroso	47 48
2.2. Aspectos Legais	40 49
2.2.1. A origem da Legislação Ambiental2.2.2. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito	49
Federal	51
2.2.3. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito	
Estadual – Rio de Janeiro	57
2.2.3.1. Investigação Ambiental no estado do Rio de Janeiro2.2.3.2. Cadastro de Áreas Contaminadas no estado do Rio de	60
Janeiro	65
O. Matadala via	00
3. Metodologia	68
3.1. Técnicas de HRSC e o Modelo Conceitual do <i>Site</i>	68
3.2. Investigação Passiva de Vapores do Solo	70
3.3. Investigação com uso de <i>Membrane Interface Probe</i> (MIP)	72
4. Estudo de Caso	77
4.1. Descrição da Área de Interesse	77
4.2. Histórico de Investigações Tradicionais	79
4.3. Investigação Passiva de Vapores do Solo (PSG)	89
4.3.1. Atividades de campo - PSG	89
4.3.2. Resultados - PSG	91
4.4. Investigação com uso de MIP	98
4.4.1. Atividades de campo - MIP	99
4.4.2. Resultados - MIP	101
4.4.2.1. Interpretação dos Perfis de EC e HPT	102
4.4.2.2. Interpretação das Respostas dos Sensores de MIP	103
4.5. Integração dos Resultados e Discussões	108

5. Conclusoes	123
Referências bibliográficas	126
Anexo A - Fluxogramas de Gerenciamento de Áreas Contaminadas	131
Anexo B - Detalhes construtivos dos poços	133
Anexo C - Instalação dos amostradores PSG	134
Anexo D - Tabela de Resultados do MIP	137
Anexo E - Gráficos de Saída do MIP/HPT/EC	139

Lista de figuras

Figura 01 – Exemplificação de um Modelo Conceitual de Exposição	31
Figura 02 – Saturação do LNAPL no subsolo	38
Figura 03 – Particionamento do LNAPL entre suas quatro fases	39
Figura 04 – Modelo Conceitual Simplificado – Vazamento de Gasolina no subsolo	41
Figura 05 – Contaminação por LNAPL na zona não saturada	42
Figura 06 – Panorama do gerenciamento de áreas contaminadas após a Resolução CONAMA nº 420/09	56
Figura 07 – Amostrador PSG <i>BeSure</i> da Beacon Environmental Services Inc	71
Figura 08 – Membrane Interface Probe (MIP)	73
Figura 09 – MIP combinado com HPT e dispositivo EC	73
Figura 10 – Princípio da operação do MIP	74
Figura 11 – Sistema de detecção do MIP com três sensores: PID, FID e XSD	75
Figura 12 – Localização da área de interesse	77
Figura 13 – <i>Layout</i> da área de interesse	78
Figura 14 – Localização das Áreas com Potencial de Contaminação (APs)	80
Figura 15 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Setembro de 2014	83
Figura 16 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Marco de 2015	85
Figura 17 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Setembro de 2015	86
Figura 18 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Marco de 2016	87
Figura 19 – Malha de amostradores PSG instalados	91
Figura 20 – Resultados da Investigação passiva de vapores do solo – Benzeno	93
Figura 21 – Resultados da Investigação passiva de vapores do solo – TPH C4 a C9	94
Figura 22 – Resultados da Investigação passiva de vapores do solo – TPH C10 a C15	95
Figura 23 – Prováveis Fontes de Contaminação	97
Figura 24 – Plano Preliminar da Investigação com uso de MIP	99

Figura 25 – Localização dos pontos de MIP realizados	101
Figura 26 – Resultados de PID na zona vadosa	105
Figura 27 – Resultados de PID na zona saturada	107
Figura 28 – Distribuição horizontal de VOCs na zona vadosa – Integração dos resultados das investigações em alta resolução (PSG e MIP)	109
Figura 29 – Distribuição horizontal de benzeno na zona saturada – Integração dos resultados de PID na zona saturada (MIP) e do monitoramento de água subterrânea (setembro de 2016)	113
Figura 30 – Distribuição vertical de VOCs – Seção AA'	119
Figura 31 – Distribuição vertical de VOCs – Seção BB'	120
Figura 32 – Distribuição vertical de VOCs – Seção CC'	121
Figura 33 – Distribuição vertical de VOCs – Seção DD'	122
Figura A – Instalação dos amostradores PSG – Etapa 1	134
Figura B – Instalação dos amostradores PSG – Etapa 2	134
Figura C – Instalação dos amostradores PSG – Etapa 3	135
Figura D – Instalação dos amostradores PSG – Etapa 4	135
Figura E – Instalação dos amostradores PSG – Etapa 5	136

Lista de tabelas

Tabela 01 – Investigação Complementar - Justificativas e correlações com o resultado de MIP	111
Tabela 02 – Vantagens e limitações das técnicas de HRSC utilizadas	115
Tabela A – Detalhes construtivos dos poços instalados	133
Tabela B – Principais Resultados das Sondagens de MIP	137

Lista de Gráficos

estado do Rio de Janeiro conforme Resolução CONAMA 420/09 – 2015	66
Gráfico 02 – Distribuição das áreas contaminadas e reabilitadas no estado do Rio de Janeiro conforme Resolução CONAMA 420/09 – 2014	67
Gráfico A – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-02	139
Gráfico B – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-04	140
Gráfico C – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-05	141
Gráfico D – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-06	142
Gráfico E – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-07	143
Gráfico F – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-10	144
Gráfico G – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-11	145
Gráfico H – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-23	146
Gráfico I – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-24	147
Gráfico J – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-25	148
Gráfico L – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-33	149
Gráfico M – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-42	150
Gráfico N – Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-45	151
Gráfico O – Resultados do MIP/HPT/FC – Ponto: MIP-54	152

Lista de Fluxogramas

Fluxograma 01 – Gerenciamento de Areas Contaminadas no estado do Rio de Janeiro – Fluxograma Simplificado	60
Fluxograma A – Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas segundo a Resolução CONAMA n°420/09	131
Fluxograma B – Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas segundo a Resolução CONEMA n°44/12	132

Lista de abreviaturas e siglas

SIGLA UTILIZADA

NOME COMPLETO

°C Grau(s) Celsius

AA Autorização Ambiental

Associação Brasileira de Normas Técnicas **ABNT**

ACs Áreas Contaminadas

Área Contaminada sob Intervenção **ACI**

AGI Advanced Geosciences Inc.

Área Contaminada Sob Investigação ΑI Área com Potencial de Contaminação AP

Área Suspeita de Contaminação AS

Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação **AMR**

Área Reabilitada para o uso Declarado AR Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos **BTEX**

Carbono C

CA Certidão Ambiental CB Comitê Brasileiro

Certificado de Credenciamento de Laboratório **CCL**

CEE Comissões de Estudo Especiais

Central Técnica de Tratamento e Disposição de

Resíduos Industriais **CETRIN**

Centímetro(s)

Conselho Nacional do Meio Ambiente **CONAMA** Conselho Estadual do Meio Ambiente **CONEMA**

Certificado de registro para medição de emissão

Veicular **CREV**

CSM Contaminated Site Model

DCE Dicloroeteno

DNAPL Dense Non-Aqueous Phase Liquids

Electrical Conductivity EC

Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente

ECO-92 de 1992

Estudo de Impacto Ambiental EIA

eVElétron volt(s)

Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente **FEEMA**

Detector de ionização de chama **FID**

Hidrogênio Η

HPT Hydraulic Profiling Tool

High Resolution Site Characterization **HRSC**

IEF Instituto Estadual de Florestas

Inc. *Incorporation*

Instituto Estadual do Ambiente **INEA**

K Condutividade kPa Quilopascal

Litro L

Licença Ambiental de Recuperação LAR

LAS Licença Ambiental Simplificada

LI Licença de Instalação

LIO Licença de Instalação e Operação LNAPL Light Non-Aqueous Phase Liquids

LO Licença de Operação

LOR Licença de Operação e Recuperação

LP Licença Prévia

LPI Licença Prévia e de Instalação

Ltd. Limited Company

m Metro(s)

mg/L Miligrama(s) por litro
μg/L Micrograma(s) por litro
MIP Membrane Interface Probe
mL/min Mililitro(s) por minuto(s)

mm milímetro(s)

mS/m MiliSiemens por metro

 $\begin{array}{cc} \mu V & Microvolt(s) \\ n^{\circ} & Número \end{array}$

NEPA National Environmental Policy Act

NBR Norma Brasileira

NAPL Non-Aqueous Phase Liquids

ONS Organismos de Normalização Setorial

OUT Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos

PCE Tetracloroeteno

PID Photoionization Detector

pol Polegada(s) PSG Passive Soil Gas

SEMA Secretaria Especial do Meio Ambiente SERLA Superintendência Estadual de Rios e Lagoas

SISNAMA Sistema Nacional de Meio Ambiente SLAM Sistema de Licenciamento Ambiental SQI Substância Química de Interesse SVOC Compostos Orgânicos Semi-Voláteis

Desorção térmica-cromatografia gasosa/espectrometria

TD-GC/MS de massa TCE Tricloroeteno

TPH Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

Termo de Responsabilidade Técnica pela Gestão

TRGA Ambiental

USEPA United States Environmental Protection Agency

UV Ultravioleta
VC Cloreto de Vinila
VI Valor de Intervenção

VOCs Compostos Orgânicos Voláteis

XSD Detector de compostos halogenados específicos

1. Introdução

A origem de áreas contaminadas (ACs) está relacionada a diversos fatores como o desconhecimento de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas e/ou tóxicas, o desrespeito a esses procedimentos seguros e a ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento de processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos. A existência de áreas contaminadas também está geralmente associada à exploração de recursos naturais e à expansão industrial e agrária, que aconteceram, e vêm acontecendo, à custa de elevados riscos ambientais e sociais.

Uma área contaminada é considerada uma situação de risco, pois sua existência pode gerar diversos problemas, como danos à saúde, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, desvalorização de propriedades, além de danos ao meio ambiente. Essas situações, em geral, envolvem riscos complexos no que concerne aos efeitos da exposição aos contaminantes na saúde humana (CETESB, 2013), podendo gerar efeitos de curto, médio ou longo prazo, os quais, dependendo do contaminante presente, ainda são desconhecidos.

Um dos grandes problemas da contaminação do subsolo está no fato de os seus efeitos demorarem a se manifestar. Quando estes se tornam evidentes, o dano pode ter atingido níveis alarmantes, a saúde da população exposta pode já encontrar-se em estado gravíssimo, e as ações necessárias para reparar os danos causados tornam-se urgentes e complexas (Silva, 2007).

O gerenciamento de ACs no Brasil deve seguir as etapas preconizadas na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) número (nº) 420 de 28 de dezembro de 2009, primeiro documento específico relacionado a áreas contaminadas publicado em nível federal. Em nível estadual, no estado do Rio de Janeiro, a legislação específica de gerenciamento de ACs, que determina as etapas a serem seguidas, é a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONEMA) nº 44 de 14 de dezembro de 2012.

O gerenciamento de ACs no estado do Rio de Janeiro incluem etapas de identificação, diagnóstico e intervenção. As investigações ambientais (incluídas nas etapas de identificação e diagnóstico) são usualmente realizadas no Brasil por métodos de investigação consagrados e obrigatórios (investigação tradicional). Porém, a investigação tradicional nem sempre consegue proporcionar a compreensão dos aspectos físicos e geoquímicos da área de interesse (o "site") necessária para o sucesso das fases de identificação e diagnóstico e, consequentemente, da remediação. Isso ocorre principalmente quando há presença de fase livre, devido a sua forma característica de movimentação, acumulação e adsorção ao solo.

Investigações inadequadas geram um modelo conceitual do *site* (*Contaminated Site Model* - CSM) muito simplificado e com muitas incertezas, ocasionando um mau gerenciamento ambiental da área e o não atendimento das legislações vigentes. Dessa forma, é importante recorrer a abordagens e técnicas de investigação mais eficientes, a exemplo as técnicas de investigação em alta resolução (*High Resolution Site Characterization* – HRSC).

As técnicas de HRSC ainda são pouco aplicadas no Brasil devido ao baixo nível de exigência dos órgãos ambientais e à falta de conhecimento sobre as tecnologias disponíveis. Além disso, existem poucas publicações sobre essas técnicas no Brasil, principalmente envolvendo estudos de caso.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) foi a primeira agência ambiental a recomendar a utilização de métodos de investigação em alta resolução em sua Decisão de Diretoria (DD) nº 38 de 7 de fevereiro de 2017, na qual recomenda "a utilização de métodos de investigação de alta resolução na investigação de áreas com complexidades associadas ao meio físico e à distribuição das substâncias químicas de interesse, além da localização de fontes primárias de contaminação não identificadas nas etapas de avaliação preliminar e investigação confirmatória". Porém, não existem, no Brasil, diretrizes relacionadas a estes métodos, ou técnicas, de investigação.

Nesse contexto, esta dissertação tem como objetivo principal utilizar diferentes metodologias de investigação para obter um modelo conceitual mais

representativo de uma área de interesse, quando comparado com o que é obtido por meio das técnicas de investigação usualmente adotadas no estado do Rio de Janeiro. Para atingir o objetivo principal desta dissertação, foram aplicadas duas técnicas de investigação em alta resolução: investigação passiva de vapores do solo e investigação com uso de *Membrane Interface Probe* (MIP). Os resultados obtidos e a evolução do CSM são apresentados e discutidos.

Considerando o objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos secundários: (1) apresentar o histórico de investigações tradicionais realizadas na área e suas falhas ou *gaps*; (2) apresentar os fundamentos das técnicas de investigação em alta resolução utilizadas neste estudo, incluindo suas vantagens e limitações; e (3) discutir a temática de gerenciamento de áreas contaminadas no estado do Rio de Janeiro.

Para cumprir o seu objetivo, esta dissertação foi dividida em cinco capítulos, sendo o Capítulo 1 uma introdução ao estudo, apresentação dos objetivos e estrutura da dissertação.

No Capítulo 2 é abordado o tema de gerenciamento de áreas contaminadas. De maneira a propor uma contextualização sobre o assunto, são apresentados aspectos conceituais relacionados a áreas contaminadas e aos contaminantes do grupo de hidrocarbonetos derivados de petróleo. São apresentados também aspectos legais do gerenciamento de áreas contaminadas, incluindo a origem da legislação ambiental, o gerenciamento de áreas contaminadas no âmbito federal e estadual e o *status* do gerenciamento de ACs no estado do Rio de Janeiro.

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia aplicada nesta dissertação. São apresentadas as técnicas de HRSC que foram aplicadas no estudo de caso, incluindo os fundamentos de cada técnica, aplicações e limitações.

No Capítulo 4 é apresentado o estudo de caso. São apresentadas as principais características da área de interesse e o histórico de investigações ambientais tradicionais realizados na área, incluindo os seus *gaps*. Em seguida são apresentadas as investigações ambientais em alta resolução conduzidas na área de interesse, incluindo as etapas de campo e os resultados obtidos em cada

investigação. Adicionalmente, é apresentada uma discussão a partir da integração dos resultados obtidos e do modelo conceitual refinado.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento deste estudo.

2. Gerenciamento de Áreas Contaminadas

A problemática das áreas contaminadas começou a ser reconhecida há aproximadamente 30 anos, com o surgimento de ocorrências como o caso do *Love Canal*, localizado em Niagara Falls – Nova York – Estados Unidos, e o caso de *Lekkerkerk*, localizado em Roterdã – Holanda (Rodrigues, 2003). O caso do *Love Canal* se tornou conhecido mundialmente após ser revelado que o local foi utilizado para enterrar 21 mil tonéis contendo lixo tóxico pela Hooker Chemical Company (hoje Occidental Petroleum Corporation). No caso de *Lekkerkerk*, foram encontrados resíduos de diferentes atividades industriais enterrados em área residencial, acarretando contaminação do subsolo. De acordo com Sánchez (1998) em ambos os casos houve um gasto enorme para a recuperação das áreas, cerca de 250 milhões de dólares no caso do *Love Canal* e 65 milhões de dólares no caso de *Lekkerkerk*.

A repercussão dos acontecimentos também foi grande na época, causando um grande desgaste na imagem dos responsáveis pela contaminação. O caso do *Love Canal* foi uma das principais razões que levaram o Congresso Americano a aprovar a Lei do *Superfund*, e, no caso de *Lekkerkerk*, levou a Holanda a ser um dos primeiros países europeus a adotar uma legislação específica sobre proteção e contaminação do solo (Rodrigues, 2003).

No Brasil, podem ser citados como exemplos de ocorrências de áreas contaminadas de grande repercussão e danos ambientais: o caso da fábrica de pesticidas do antigo Ministério da Educação e Saúde que operou entre os anos de 1950 e 1956 nos arredores do município de Duque de Caxias – RJ, no qual foram identificadas 40 toneladas de pesticida (i.e., hexaclorociclohexano) abandonadas na área da Cidade dos Meninos; o caso do antigo lixão da CSN localizado em Volta Redonda – RJ, no qual foram identificados resíduos industriais dispostos de forma irregular, afetando áreas de uso residencial; os casos do Aterro Industrial Mantovani S/C Ltda. que recebeu resíduos industriais gerados no processo de reciclagem de óleos lubrificantes, entre outros tipos de resíduos, entre os anos de 1974 e 1987, e da Central Técnica de Tratamento e Disposição de Resíduos Industriais (CETRIN) que recebeu lodos de sistemas de tratamento de galvanoplastia entre os anos de 1984 e 1987, localizados no Sítio Pirapitingui, no

município de Santo Antonio de Posse – SP, no qual foi identificado impacto em água subterrânea associado às atividades do aterro e da CETRIN; entre outros.

O número de áreas contaminadas é bastante elevado em países industrializados, especialmente naqueles que tiveram um processo industrial desvinculado de sistemas de planejamento que o norteasse. O Brasil pode ser citado como um exemplo de país com inúmeras áreas contaminadas, incluindo áreas de conflito, onde a ocupação do solo é partilhada por usos incompatíveis entre si, como os de natureza industrial e residencial, ou onde o uso atual do solo não se mostra condizente com os níveis de contaminação presentes em decorrência de antigas fontes de contaminação (Cunha, 1997).

2.1. Aspectos Conceituais

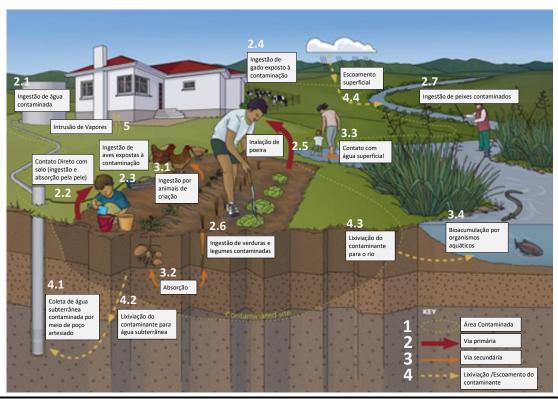
A seguir são apresentados aspectos conceituais relacionados a áreas contaminadas e aos principais contaminantes que serão foco do estudo de caso: os hidrocarbonetos derivados de petróleo.

2.1.1. Áreas Contaminadas

As atividades comumente relacionadas com contaminação do subsolo incluem: a manufatura e o uso de pesticidas; a produção, o armazenamento e o uso de produtos derivados de petróleo; a mineração; o tratamento de madeira com uso de pentaclorofenol; o uso de solventes organoclorados; a disposição de resíduos sólidos; entre diversas outras atividades praticadas historicamente no Brasil e que deixaram um legado de contaminação do subsolo.

A contaminação nem sempre se limita a uma área específica. Em geral, os meios físicos (ou compartimentos ambientais) contaminados podem incluir o ar, o solo, a água subterrânea, a água superficial e/ou a biota (vegetação e/ou animais). Os contaminantes podem migrar do solo para a água subterrânea, ou podem ser carreados para áreas no entorno e/ou cursos d'água por meio da lixiviação dos contaminantes ou pela poeira. A contaminação pode estar relacionada a atitudes negligentes e/ou liberações involuntárias de substâncias químicas perigosas ou de subprodutos gerados por estas (Rodrigues, 2003).

O nível de complexidade de uma área contaminada pode variar de diversas formas, como por exemplo, uma área pode apresentar mais de um tipo de contaminante, pode apresentar mais de um meio físico contaminado, e a contaminação pode afetar diversas comunidades incluindo receptores mais sensíveis como crianças e idosos (Diaz, 1999 apud Rodrigues, 2003). A Figura 01 ilustra um exemplo de modelo conceitual de exposição, apresentando diversas vias de exposição possíveis pelas quais receptores humanos podem estar expostos, a partir de diferentes meio físicos contaminados.



Notas:

- (1) Limite da Área Contaminada;
- (2) Vias Primárias: 2.1 Ingestão de água contaminada; 2.2 Contato Direto com o Solo (ingestão de solo ou absorção pela pele); 2.3 Ingestão de aves expostas à contaminação; 2.4 Ingestão de gado exposto à contaminação; 2.5 Inalação de poeira; 2.6 Ingestão de verduras e/ou legumes contaminados; 2.7 Ingestão de organismos aquáticos expostos à contaminação;
- (3) Vias Secundárias: 3.1 Absorção por animais de criação; 3.2 Absorção pela plantação; 3.3 Contato com água superficial;
- (4) Lixiviação / Escoamento dos Contaminantes: 4.1 Coleta de água subterrânea contaminada por meio de poço artesiano; 4.2 Lixiviação de contaminantes para água subterrânea; 4.3 Lixiviação de contaminantes para água superficial; 4.4 Escoamento superficial por meio da água da chuva;
- (5) Intrusão de Vapores de contaminantes presentes no subsolo para ambientes fechado.

Figura 01 – Exemplificação de um Modelo Conceitual de Exposição. Fonte: Adaptado de MOENZ, 2017.

Existem inúmeros contaminantes passíveis de serem encontrados em solo e água subterrânea, que podem ser orgânicos (hidrocarbonetos, chorume, solventes clorados, bem como fases líquidas densas e leves não solúveis em água) ou inorgânicos (metais pesados) (Coutinho, 2002). Os contaminantes que são o foco desta dissertação são os hidrocarbonetos derivados de petróleo, mais especificamente o benzeno, podendo estar presente no meio ambiente em forma de fase líquida leve não aquosa (*Light Non-Aqueous Phase Liquids* - LNAPLs).

2.1.2. Principais Problemas Relacionados a Áreas Contaminadas

Atualmente, áreas contaminadas são reconhecidas no mundo como um problema de infraestrutura de ampla difusão, variando em intensidade e significância, onde os impactos não são considerados mais irrelevantes, não podendo mais ser negligenciados. O reconhecimento de que a qualidade do solo pode significar um problema de saúde pública e representar riscos para ecossistemas ocorreu somente muito tempo depois que a poluição, principalmente do solo, das águas e do ar, fosse objeto de vasta legislação, bem como após a criação de órgãos governamentais para aplicá-la (Rodrigues, 2003).

As áreas contaminadas podem representar diversos riscos à saúde pública, sendo estes muitas vezes não muito evidentes, como por exemplo: receptores humanos e/ou ecológicos em contato direto com substâncias tóxicas presentes em algum meio físico (p.ex., por meio de contato dérmico e/ou ingestão), ou expostos a gases nocivos por meio de inalação dos mesmos; águas subterrâneas ou mesmo das redes de abastecimento de água potável contaminadas pelo processo de infiltração do solo, afetando plantações e/ou vegetações; contaminantes influenciando negativamente (ou mesmo cessando) o crescimento de plantas, ou ocasionando o consumo de alimentos contaminados (p. ex., hortas irrigadas com águas contaminadas ou cultivadas em solo contaminado) por receptores humanos e/ou ecológicos (Sánchez, 1998). As consequências advindas da contaminação dos solos manifestam-se, na maioria das vezes, no longo prazo, o que acarreta na elevada exposição – tanto temporal como espacial – de pessoas às substâncias tóxicas presentes no meio físico, aumentando a incidência de doenças em uma região, como, por exemplo, o câncer (Rodrigues, 2003).

Segundo Rodrigues (2003), a presença de áreas contaminadas pode gerar dificuldades para o desenvolvimento urbano. Como consequência do processo de realocação industrial — tendo em vista o tempo de vida útil de um empreendimento industrial, tanto por limitações físicas como por razões econômico/financeiras — áreas industriais muitas antigas se transformam em vazios urbanos ao perder suas funções industriais, o que dificulta sua reincorporação ao tecido urbano devido à presença de contaminação.

A Agência Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA) denomina esses vazios urbanos, ou terrenos subutilizados, como *brownfields*, que são definidos como propriedades nas quais a expansão, desenvolvimento ou reuso possam ser dificultados devido à presença ou potencial presença de substâncias perigosas, poluentes ou contaminantes (USEPA, 2009). Ressalta-se que nem toda área contaminada é um *brownfield*, como é o caso, por exemplo, de áreas contaminadas de indústrias ainda ativas, porém ambos podem constituir passivos ambientais (Rodrigues, 2003). Como exemplos de passivos ambientais podem ser citados: postos de serviço; refinarias de petróleo; ou outros complexos industriais químicos, podendo estar desativados, abandonados, ou mesmo em funcionamento; áreas com manuseio, processamento e disposição negligentes de resíduos; áreas agrícolas onde houve excessiva aplicação de pesticidas; e aterros ou lixões de resíduos industriais e/ou domésticos para os quais não houve projetos, zoneamento e gerenciamento adequados.

De acordo com Hendges (2013), passivos ambientais são os danos causados ao meio ambiente representados pelas obrigações e responsabilidades sociais das empresas com os aspectos ambientais de suas atividades. Passivos ambientais são incluídos nos balanços patrimoniais de empresas através da evidenciação dos valores contábeis estimativos dos danos e impactos ambientais gerados. Na contabilidade ambiental, estão em contraposição ao ativo ambiental, que são os bens e direitos, as aplicações de recursos da empresa para a recuperação das características e da qualidade ambiental, investimentos em tecnologias e processos de prevenção, contenção, diminuição ou eliminação de aspectos poluentes ou que representam riscos.

A identificação dos passivos ambientais é muito utilizada em negociações, avaliações, transferências, fusões e aquisições entre empresas, prevenindo as responsabilidades e obrigações da recuperação ambiental que podem ser atribuídos aos novos administradores e/ou representantes legais. A evidenciação dos passivos na contabilidade ambiental é um elemento fundamental para identificar, avaliar e quantificar os custos e gastos ambientais que necessitam de atenção em curto, médio ou longo prazo (Hendges, 2013).

Os passivos ambientais podem ser classificados em: "[...] (1) aspecto administrativo relacionado às normas ambientais legais, estudos técnicos e procedimentos adotados pelos empreendimentos; e (2) aspecto físico que considera os impactos ambientais [...] relacionados aos aspectos das atividades desenvolvidas" (Hendges, 2013).

Uma área contaminada é considerada um passivo ambiental de aspecto físico, e os custos para sua recuperação, ainda hoje, podem ser muito altos, principalmente se não for realizada uma caracterização adequada que dê base a um modelo conceitual do *site* consistente e de acordo com a complexidade do problema.

2.1.3. Contaminantes Orgânicos Derivados do Petróleo

O uso crescente de derivados de petróleo em processos industriais proporciona a geração de uma diversidade de produtos cada vez mais utilizados pela sociedade atual. Uma das consequências negativas do uso e manipulação de hidrocarbonetos é a geração de resíduos e efluentes altamente poluidores (Moreira & Dourado, 2005).

Uma classe de contaminantes orgânicos é denominada de fase líquida não aquosa (*Non-Aqueous Phase Liquids* - NAPLs), cujas diferenças nas propriedades físicas e químicas dos contaminantes com a água resultam na imiscibilidade em água (Newell et al., 1995 apud Moreira & Dourado, 2005). Os NAPLs podem ser divididos em duas classes quanto à sua densidade: (1) fase líquida leve não aquosa (LNAPL), caracterizados por serem mais leves que água, como, por exemplo, os compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), que são classificados

como compostos orgânicos voláteis (VOCs); e (2) fase líquida densa não aquosa (*Dense Non-Aqueous Phase Liquids* – DNAPL), caracterizados por serem mais densos que a água, como, por exemplo, compostos organoclorados como o tetracloroeteno (PCE), o tricloroeteno (TCE), o dicloroeteno (DCE) e o cloreto de vinila (VC).

A destinação de resíduos contendo hidrocarbonetos é um dos principais problemas ambientais da atualidade, pois muitas vezes não existem opções de reutilização, e o transporte e a disposição em locais adequados demandam elevados investimentos. Procedimentos inadequados como o descarte indevido resultam em ações danosas ao meio ambiente, com graves consequências tanto ao solo quanto aos recursos hídricos subjacentes (Moreira & Dourado, 2005). Os problemas de contaminação de águas subterrâneas mais comuns relacionados à presença de LNAPL são resultados da liberação de produtos derivados de petróleo no meio ambiente.

Como dito anteriormente, LNAPLs são líquidos orgânicos tais como gasolina, diesel, entre outros produtos de hidrocarbonetos de petróleo, que são menos densos do que a água e imiscíveis em água. LNAPLs são tipicamente misturas orgânicas multicomponentes compostas por produtos químicos com diferentes graus de solubilidade em água. Alguns aditivos utilizados em produtos de hidrocarbonetos de petróleo são altamente solúveis em água (p. ex., éter metilterc-butílico e álcoois), outros componentes são ligeiramente solúveis (p. ex., BTEX), mas muitos componentes de produtos de hidrocarbonetos de petróleo têm solubilidade relativamente baixa em água sob condições ideais (p. ex., n-dodecano e o n-heptano). As principais propriedades físico-químicas que afetam o transporte e o destino dos compostos presentes em LNAPL provenientes de produtos derivados do petróleo são a densidade, a viscosidade dinâmica, a solubilidade em água, a pressão de vapor, e a Constante de Henry (USEPA, 1995).

Os LNAPLs estão presentes no subsolo na forma de fase livre em milhares de áreas sob investigação em todo o mundo e são frequentemente o foco de esforços de investigação e remediação. Em geral, NAPLs representam fontes potenciais em longo prazo de contaminação contínua da água subterrânea,

podendo funcionar como uma fonte potencialmente longa de impactos secundários ao solo, gás do solo e água subterrânea. NAPLs causam uma grande preocupação devido a sua persistência no subsolo e habilidade de contaminar grandes volumes de solo e água subterrânea (Kim & Corapcioglu, 2003). Dessa forma, a presença de NAPLs foi e continua sendo uma das contaminações mais difíceis de gerenciar e remediar (Sutherson et al., 2015).

Para gerenciar uma contaminação por LNAPL e entender os seus riscos potenciais é fundamental entender como é a sua distribuição e o seu comportamento no subsolo. Infelizmente, ainda estão disseminados muitos entendimentos equivocados sobre as condições do LNAPL, que são baseados em paradigmas desatualizados (ITRC, 2009a).

Após décadas de experiência em remediação de áreas com presença de LNAPL, a percepção de como gerenciar impactos por LNAPL mudou (Sutherson et al., 2015); houve um aumento no entendimento do comportamento do LNAPL em meio poroso, uma nova percepção da conexão entre a composição do LNAPL e o risco à saúde humana e/ou risco ecológico, e sobre a taxa de degradação do petróleo no subsolo. A partir de novos conhecimentos surgiram novos métodos para investigação de *sites* com presença ou potencial presença de LNAPL, que detectam contaminação de forma mais rápida e com maior precisão. Alguns exemplos desses novos métodos serão aplicados no estudo de caso que será visto mais adiante.

2.1.3.1. O comportamento do LNAPL em meio poroso

Os modelos simplificados muito utilizados antigamente, como o *pancake model* (i.e., fase livre flutuando no topo da água subterrânea como uma panqueca) não representam a realidade, ou seja, não existem na prática. Quando uma quantidade de LNAPL é liberada no subsolo, o LNAPL migra primeiramente para baixo, devido a efeitos da gravidade, pela zona vadosa, que é a zona não saturada ou parcialmente saturada acima do lençol freático, podendo também migrar lateralmente. O LNAPL é distribuído acima do lençol freático e abaixo do lençol freático em saturações que variam verticalmente. A distribuição resultante de LNAPL depende das propriedades do solo (p. ex., tamanho de grão e porosidade),

propriedades líquidas de fase não aquosa (p. ex., viscosidade) e do volume de LNAPL liberado (ITRC, 2009a).

Os meios porosos não consolidados na zona vadosa consistem em materiais sólidos e vazios (i.e., poros). Os poros são preenchidos principalmente com ar e pequenas quantidades de água. A parte inferior da zona vadosa, denominada franja capilar, é parcialmente saturada com água que foi puxada para cima pelas forças capilares da zona saturada subjacente. A pressão da água na zona saturada é maior do que a pressão atmosférica, dessa forma a água subterrânea geralmente preenche o espaço dos poros (RTDF, 2005).

O LNAPL compartilha os espaços dos poros com o ar e a água quando está presente acima do lençol freático, e com a água quando está abaixo do lençol freático. As saturações do LNAPL definem sua distribuição no subsolo e variam significativamente com a profundidade (USEPA, 2005). As saturações residuais de LNAPL são diferentes para as zonas saturadas e não saturadas, sendo as saturações das zonas não saturadas geralmente mais baixas (ITRC, 2009b).

A distribuição e mobilidade do LNAPL estão associadas com a sua saturação no solo da seguinte forma: se a saturação do LNAPL (S_O) for maior do que a saturação residual do LNAPL (S_{OR}), o produto é móvel nos poros do subsolo e é possível removê-lo fisicamente; se a saturação do LNAPL for menor do que a saturação residual do LNAPL, o produto encontra-se praticamente imóvel. Neste segundo cenário, não é possível observar a presença de fase livre por meio de instalação de poço de monitoramento, pois a fase livre não irá migrar para o poço de monitoramento. Ambos os cenários são representados na Figura 02.

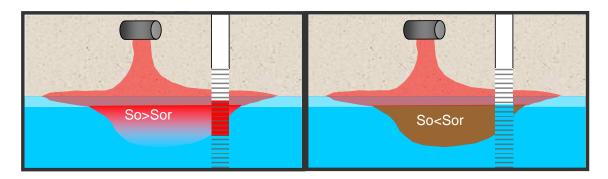


Figura 02 – Saturação do LNAPL no subsolo.

Fonte: ITRC, 2009a.

Mesmo quando o LNAPL é observado em poços de monitoramento, os poros do solo não estão 100% preenchidos com LNAPL. A saturação do LNAPL depende da geologia, das propriedades dos componentes do LNAPL e da dinâmica de liberação do LNAPL no subsolo. Para a mesma espessura de fase livre em um poço de monitoramento, o volume de LNAPL por unidade de área na formação pode ser diferente para áreas diferentes com diferentes características, incluindo granulometria do solo. A espessura de LNAPL encontrada em poços de monitoramento é geralmente maior em solos de maiores granulações do que em solos de grãos finos (ITRC, 2009b).

De acordo com o ITRC (2009b), nem todo o LNAPL considerado móvel $(S_O > S_{OR})$ necessariamente migra, mas o LNAPL deve ser móvel para migrar, ou seja, a saturação do LNAPL deve estar dentro do intervalo de saturação móvel. Várias linhas de evidência podem ser necessárias para distinguir LNAPL móvel e LNAPL migrando. Considera-se que o LNAPL esteja migrando quando pode ser observada a expansão da sua pluma de contaminação ao longo do tempo (i.e., expansão da sua pegada ou *footprint*) (ITRC, 2009b).

À medida que o LNAPL migra através da zona vadosa para a franja capilar, desloca o ar dos poros, mas geralmente não desloca a água. Liberações de pequenos volumes de LNAPL podem gerar fase livre imóvel (i.e., LNAPL adsorvida aos poros do solo como uma fase livre residual imóvel) antes mesmo de alcançar o nível d'água do aquífero freático, pois ao se movimentar uma fração do hidrocarboneto é retida por forças capilares em forma de glóbulos residuais nos poros do solo, esgotando a massa de LNAPL adjacente, até o movimento cessar (USEPA, 1995).

Quando são liberados volumes suficientes de LNAPL, a fase livre pode migrar até a zona saturada, ao mesmo tempo em que deixa LNAPL residual imóvel ao longo do percurso de migração. A fase livre irá migrar até encontrar uma barreira física (p. ex., camada de baixa permeabilidade) ou até ser afetada por forças de flutuação perto do nível d'água do lençol freático. Quando o LNAPL alcança o aquífero freático, ele pode acumular-se e/ou mover-se lateralmente como uma camada contínua de fase livre ao longo do limite superior da zona saturada, predominantemente na direção do fluxo da água subterrânea, devido à gravidade e às forças capilares (USEPA, 1995). Quando a fonte de contaminação é cessada, as plumas de contaminação de LNAPL eventualmente param migrar (ITRC, 2009b).

As flutuações sazonais da água subterrânea podem alterar continuamente a extensão das zonas não saturadas e saturadas, fazendo com que o LNAPL se redistribua verticalmente, alterando a quantidade de LNAPL móvel (ITRC, 2009b).

2.1.3.2. A distribuição do LNAPL em meio poroso

Normalmente, um vazamento de um produto derivado de petróleo promove diferentes fases de contaminação. Os componentes do LNAPL podem existir em quatro fases na subsuperfície:

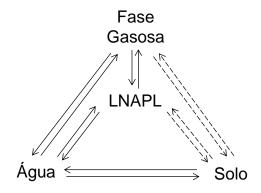


Figura 03 – Particionamento do LNAPL entre suas quatro fases. Fonte: Adaptado de USEPA, 1995.

As características de cada fase são apresentadas a seguir:

- (1) Fase livre ou LNAPL: constitui um véu sobre o topo do lençol freático livre e pode ser mais ou menos espesso, dependendo da quantidade de produto derramado e da dinâmica do sistema do lençol freático (Azambuja et al., 2000);
- (2) Fase aquosa ou dissolvida: constitui contaminação por dissolução de aditivos polares e/ou por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo do nível do lençol freático livre, sendo mais significativa para fluidos menos viscosos como a gasolina. A quantidade de hidrocarbonetos dissolvidos depende das condições de degradação (ou bioconversão) do produto, estando mais relacionada à participação da fase adsorvida do que à espessura da fase livre propriamente dita. Fases livres menos espessas geralmente favorecem a dissolução de componentes, porque o ambiente ideal para a ocorrência do fenômeno é em presença de oxigênio e com pH mais baixo (Azambuja et al., 2000);
- (3) Fase gasosa ou vapor: constitui na fase dos componentes voláteis dos combustíveis a qual ocupa vazios do solo ou rocha, sendo mais significativa para os hidrocarbonetos de menor ponto de vaporização, como os que compõem a gasolina (Azambuja et al., 2000). A fase gasosa é mais relevante na região vadosa do subsolo; e
- (4) Fase sólida: também denominada fase adsorvida ou residual, constitui no halo de dispersão entre a fonte e o nível freático e caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos envolvendo grumos de solo ou descontinuidades existentes no saprólito ou rocha, sendo mais importante para produtos mais viscosos como o diesel (Azambuja et al., 2000).

A infiltração de água da chuva e/ou a passagem da água subterrânea em contato com LNAPL residual ou móvel dissolvem componentes solúveis e formam uma fase aquosa contaminada, chamada de pluma de contaminação em fase dissolvida. Além disso, a volatilização de compostos voláteis que constituem o LNAPL pode resultar na propagação da contaminação em fase vapor. As concentrações na água subterrânea e/ou no vapor dependem principalmente da

composição do LNAPL, e têm uma dependência limitada com a saturação do LNAPL.

Na zona não saturada os contaminantes podem existir em todas as quatro fases. Na zona saturada, os contaminantes relacionados com NAPL podem estar presentes nas fases aquosa, sólida e de NAPL, visto que a volatilização de compostos não ocorre na zona saturada (USEPA, 2005).

A Figura 04 apresenta um modelo conceitual simplificado de um cenário de vazamento de gasolina no subsolo.

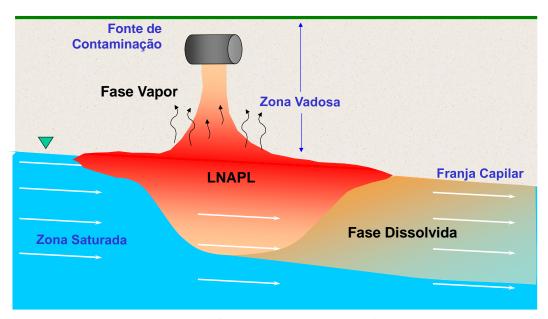


Figura 04 – Modelo Conceitual Simplificado – Vazamento de Gasolina no subsolo. Fonte: Adaptado de ITRC, 2009a.

Os constituintes do LNAPL podem se particionar, ou passar de uma fase para outra, dependendo das condições ambientais. Por exemplo, componentes solúveis podem dissolver-se a partir da fase livre e passar para a água subterrânea. A mesma molécula pode adsorver-se sobre uma superfície sólida, e subsequentemente dissolver-se e passar para a água subterrânea. A tendência para que um contaminante se particione ou passe de uma fase para outra pode ser descrita por coeficientes de partição. Estes coeficientes empíricos são dependentes das propriedades do subsolo e do LNAPL. Essa distribuição não é estática e pode variar ao longo do tempo devido a ações corretivas utilizadas e processos naturais (USEPA, 2005). Uma compreensão clara da distribuição de fase dos

contaminantes é crítica para a avaliação de métodos de remediação aplicáveis (Huling e Weaver, 1991 apud USEPA, 2005).

Em termos de mobilidade na escala de poros, na zona saturada, a água é tipicamente o fluido molhante (i.e., a água adere ou espalha-se preferencialmente sobre uma superfície sólida – o solo – na presença de outra fase imiscível – LNAPL), e LNAPL é o fluido não molhante (i.e., reside dentro dos poros e é rodeado por um filme de água). Na zona não saturada (Figura 05), onde existe uma fase gasosa, além da água e do LNAPL, o ar é o fluido não molhante, a água ainda é tipicamente o fluido molhante e o LNAPL reside entre os outros dois fluidos (Bedient, et al., 1999, Charbeneau 2000 apud USEPA, 2005).

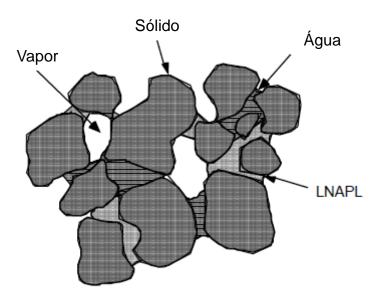


Figura 05 – Contaminação por LNAPL na zona não saturada. Fonte: Adaptado USEPA, 1995.

A água e o LNAPL têm densidades diferentes e, portanto, pressões diferentes nos poros do solo. A diferença na pressão dos dois líquidos é a pressão capilar, que controla a saturação de LNAPL na subsuperfície. À medida que a quantidade de LNAPL diminui, a pressão diminui e a capacidade da formação em transportar o LNAPL diminui. Se o LNAPL não se encontra em forma contínua de um poro para o próximo, então LNAPL não fluirá de um poro para o próximo, ele será imobilizado, formando o que é referido como a saturação residual de LNAPL (API, 1999, Bedient et al., 1999, Charbeneau, 2000 apud USEPA, 2005). Como dito anteriormente, na saturação residual o LNAPL não pode se mover, a menos que as propriedades químicas ou físicas do LNAPL sejam alteradas.

Exemplos de alterações químicas ou físicas que podem afetar a saturação residual incluem: gradientes de pressão induzidos a partir de um sistema de extração de vapor do solo; mudanças na tensão interfacial através do uso de surfactantes; ou redução na viscosidade através da adição de calor (Charbeneau, 2000 apud USEPA, 2005).

2.1.3.3. Mecanismos de liberação de contaminantes do LNAPL em meio poroso

Como ilustrado na Figura 03, os compostos orgânicos presentes no LNAPL podem se particionar no subsolo entre quatro fases distintas: fase gasosa, fase aquosa, fase sólida e fase livre (ou LNAPL). O destino dos compostos químicos é determinado principalmente por processos de volatilização, dissolução, sorção e degradação. Uma breve explicação de cada processo é apresentada a seguir.

- Volatilização: volatilização de compostos orgânicos ocorre principalmente a partir da água e da fase livre. A Lei de Henry descreve a partição de um composto orgânico entre as fases aquosa e gasosa, para soluções com concentrações baixas. Nesse caso, a tendência de escape das moléculas do soluto da fase aquosa para a fase gasosa é proporcional à sua concentração na água. Esta relação assume o equilíbrio local entre água e ar e é útil para estimar o potencial da migração dos compostos químicos da água para o ar e de vapores orgânicos para a água (Mendoza e McAlary, 1989 apud USEPA, 1995). Para soluções mais concentradas ou líquidos puros, a volatilização é descrita pela Lei de Raoult, que afirma que a pressão de vapor sobre uma solução é dependente da fração molar dos seus componentes e da pressão de vapor do líquido puro. Observa-se que esta é apenas uma medida da tendência do escape das moléculas da fase livre para a fase gasosa (USEPA,1995).
- Dissolução: os componentes da fase livre se dissolvem (solubilizam ou particionam) quando entram em contato físico com água subterrânea. A solubilidade de um composto orgânico é a concentração de equilíbrio do composto em água a uma temperatura e pressão especificadas. Para efeitos práticos, a solubilidade representa a concentração máxima desse composto

em água. Diversos fatores afetam a solubilidade de compostos orgânicos na água subterrânea, incluindo temperatura, pH, co-solventes, matéria orgânica dissolvida e compostos inorgânicos dissolvidos (salinidade). Para uma fase livre multicomponentes em contato com a água, as concentrações em equilíbrio em fase dissolvida podem ser estimadas a partir da solubilidade do componente puro na água e sua fração molar na mistura de fase livre (Feenstra et al., 1991 apud USEPA 1995).

- Sorção: A sorção é definida como a interação de um contaminante com um sólido (Piwoni e Keeley, 1990 apud USEPA, 1995). Os componentes da fase livre se particionam pelo material sólido, seja na zona vadosa ou saturada. Muitos fatores afetam a sorção, incluindo solubilidade, polaridade, carga iônica, pH, potencial redox e o coeficiente de partição octanol/água (Piwoni e Keeley, 1990 apud USEPA, 1995).
- Biodegradação: muitos componentes presentes em fase livre derivados de petróleo são passíveis de degradação biológica em fase aquosa por microrganismos que existem naturalmente no subsolo. Porém, a biodegradação de hidrocarbonetos em fase livre ainda não foi comprovada na prática, ou seja, entende-se que na região da fase livre não é possível criar e/ou manter condições que favoreçam a atividade microbiana (USEPA, 1995).

Dentre os compostos químicos tipicamente encontrados em LNAPL, os BTEX são de grande importância ambiental. De acordo com Silva (2002) os compostos BTEX são os constituintes da gasolina que apresentam maior solubilidade e mobilidade e são os responsáveis pelos maiores problemas de contaminação da água subterrânea, destacando-se o benzeno, por ser considerado o mais tóxico. O valor de intervenção (VI) para o benzeno em água subterrânea estabelecido pela Resolução CONAMA nº 420/09 é de 5 μg/L. Observa-se que este valor é baseado em risco, e concentrações acima do VI podem causar efeitos deletérios aos receptores expostos. Uma gota de benzeno puro em 150 litros (L) de água gera uma concentração de 1 parte por milhão (ppm) (ATSDR, 2007), equivalente a 1 miligrama por litro (mg/L) ou 1000 microgramas por litro (μg/L), concentração esta 200 vezes maior do que o VI. Portanto, dependendo da composição do LNAPL, um pequeno volume de produto liberado no meio

ambiente pode gerar plumas de contaminação em fase dissolvida em água subterrânea com concentrações elevadas de compostos tóxicos como o benzeno.

A seguir, são apresentados conceitos relacionados à toxicidade e dinâmica ambiental do benzeno, que é o composto foco do estudo de caso desta dissertação.

A toxicidade e dinâmica ambiental do benzeno

O benzeno é um hidrocarboneto aromático (C_6H_6), constituinte natural do petróleo. É um contaminante comumente encontrado a partir de diversas fontes. É também um produto de degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. O benzeno é um composto muito volátil e relativamente solúvel em água.

O benzeno pode exercer seu efeito tóxico de duas maneiras: efeito não carcinogênico e efeito carcinogênico. Os efeitos não carcinogênicos incluem irritação da pele após contato dérmico com benzeno, caracterizada por eritema, vesiculação e dermatite seca e escamosa (Clayton & Clayton, 1994). A exposição em curto prazo ao benzeno através da ingestão ou inalação de vapores é bastante comum nos trabalhadores industriais e manifesta-se principalmente por meio de efeitos no sistema nervoso central. Os sintomas leves incluem tonturas, fraqueza, euforia, dor de cabeça, náuseas e vômitos. Os efeitos mais graves incluem visão turva, tremores, anormalidades ventriculares, paralisia e inconsciência (Hardman et al., 1996).

A exposição em longo prazo ao benzeno é geralmente através das vias dérmica e inalatória. A principal manifestação dos efeitos em longo prazo é a anemia aplástica (ou aplasia medular), embora os efeitos no sistema nervoso central e gastrointestinal também sejam aparentes (Hardman et al., 1996). Efeitos carcinogênicos também são observados a partir da exposição ao benzeno. O tipo de câncer mais comum é a leucemia, e as mortes por benzeno podem ser causadas tanto por anemia aplástica quanto por leucemia (Hardman et al., 1996).

O benzeno é classificado como um composto carcinogênico confirmado, com evidências de carcinogenicidade a partir de todas as rotas de exposição em animais e humanos. De acordo com a agência internacional de pesquisa sobre o

câncer, a *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC), o benzeno é listado como composto classe 1: carcinogênico (IARC, 2017).

A alta volatilidade do benzeno é a propriedade física controladora no transporte ambiental e partição desta substância química. O benzeno é considerado altamente volátil com uma pressão de vapor de 95,2 mm Hg a 25 °C. O benzeno é moderadamente solúvel em água, com uma solubilidade de 1.780 mg/L a 25 °C, e a constante da Lei de Henry do benzeno (5,5x10⁻³ atm-m³/mol a 25 °C) indica que o benzeno particiona-se preferencialmente para a atmosfera quando presente em água superficial (ATSDR, 2007).

Quando liberado para o solo superficial, o benzeno particiona-se para a atmosfera por meio de volatilização, para a água superficial por meio de escoamento e para água subterrânea por meio de lixiviação. O coeficiente de partição de carbono orgânico do solo (Koc) do benzeno foi determinado sendo na faixa de 60 a 83 (Karickhoff 1981; Kenaga 1980 apud ATSDR, 2007), indicando que o benzeno é altamente móvel no solo e que é preferencialmente lixiviado para a água subterrânea. Uma tendência maior de adsorção ao solo foi observada com o aumento da fração de carbono orgânico do solo (Uchrin e Mangels, 1987, apud ATSDR, 2007). Outros parâmetros que influenciam o potencial de lixiviação incluem o tipo de solo, volume de precipitação, profundidade da água subterrânea e extensão da contaminação (ATSDR, 2007).

A atenuação natural do benzeno ocorre mais comumente no meio ambiente por meio de biodegradação (ação de microrganismos). Um estudo de Reinhard et al. (1999) mostrou que o benzeno não sofre biodegradação em condições anaeróbicas: o benzeno mostrou-se estável durante 60 dias sob condições de redução de sulfato e nitrato. Portanto, espera-se que a biodegradação do benzeno ocorra em condições aeróbicas (Haider et al., 1974). Dessa forma, o principal fator limitante para a biodegradação em água subterrânea do benzeno é a concentração de oxigênio dissolvido (Salanitro, 1993).

2.1.3.4. Investigação de LNAPL em meio poroso

Os métodos tradicionais de investigação incluem a condução de sondagens de solo, coleta de amostras de solo e testemunhos, e instalação de poços de monitoramento.

Poços de monitoramento ou sondagens no solo podem fornecer uma indicação sobre a existência ou não de LNAPL no subsolo em uma área específica com base em inspeção visual de testemunhos do solo obtidos durante a perfuração e medições realizadas nos poços. Ressalta-se que para verificar se o LNAPL está presente em uma dada área pode ser necessário o monitoramento de poços durante um período de tempo. Poços de monitoramento permanentes também podem ser úteis em esforços de recuperação ou em ensaios de recuperabilidade do LNAPL realizados em campo. No entanto, ressalta-se que os poços de monitoramento e as sondagens de solo fornecem informações limitadas sobre a distribuição de LNAPL (USEPA, 2005), devido ao seu comportamento diferenciado no subsolo.

Existem testes qualitativos simples de campo para a detecção de LNAPL, como por exemplo, testes com o uso de um filtro de tinta que aumentam a visibilidade do LNAPL, ou testes de agitação de uma amostra de solo em um frasco para verificação da separação de uma fase livre. Outros testes que requerem equipamento adicional incluem o uso de corantes hidrofóbicos para identificação do LNAPL ou uma luz negra para detectar hidrocarbonetos fluorescentes (Bedient et al., 1999 apud USEPA, 2005), além de testes de laboratório. Adicionalmente, amostras de solo podem ser analisadas para desenvolver uma compreensão da distribuição vertical de LNAPL. Porém, uma desvantagem de usar amostras de solo para desenvolver uma compreensão sobre a distribuição de LNAPL no subsolo é a despesa de recuperação e armazenamento das amostras após a realização de análises de campo e de laboratório. Adicionalmente, a heterogeneidade do subsolo dificulta a interpolação entre locais de perfuração e os custos muitas vezes impossibilitam a alocação de sondagens próximas das outras em uma área de interesse grande.

Devido à forma característica do LNAPL de se mover, acumular e ficar adsorvido ao solo de forma residual, além do fato de o LNAPL ser uma fonte de

contaminação secundária no subsolo em longo prazo, as investigações por meio de métodos tradicionais, em muitos casos, não são suficientes para determinar toda a extensão da pluma de fase livre, e em alguns casos, não são suficientes para identificar a presença de fase livre, principalmente quando se desconhecem as fontes de contaminação. Nesses casos, deve-se buscar tecnologias de caracterização e monitoramento mais eficientes, de modo a diminuir as incertezas quanto às fontes de contaminação, e dessa forma, atender de forma adequada as legislações ambientais vigentes de gerenciamento de ACs. Como exemplo de técnicas mais eficientes, podem ser citadas as técnicas de HRSC.

As técnicas de HRSC são mais recomendadas para investigações de contaminações mais complexas, pois permitem a coleta de um maior número de dados, em comparação com os métodos tradicionais (Clu-in, 2016), reduzindo assim as incertezas do modelo conceitual do *site*. Métodos de detecção indireta podem exigir confirmação ou calibração por métodos mais tradicionais, como a instalação de monitoramento de poços e amostragem de solo. Contudo, a quantidade de amostras de confirmação coletadas pelos métodos tradicionais será substancialmente menor do que seria necessário se não fossem utilizadas tecnologias inovadoras para avaliar a distribuição de LNAPL (US EPA, 2005).

As limitações das investigações tradicionais na identificação da presença de LNAPL, assim como de fontes de contaminação, são demonstradas no estudo de caso apresentado nesta dissertação. Adicionalmente, são aplicadas duas técnicas de HRSC na área de interesse, que é uma área com presença de impactos em água subterrânea principalmente por benzeno e com potencial presença de LNAPL. As vantagens e limitações de cada método são discutidas com base nos resultados obtidos.

2.2. Aspectos Legais

A existência de áreas contaminadas tem-se transformado ao longo das últimas décadas em um dos mais relevantes problemas ambientais de países industrializados. Em virtude dos impactos que causam sobre a saúde pública, sobre os recursos hídricos, sobre o solo e o patrimônio, inúmeros países vêm adotando políticas específicas para o gerenciamento e controle de áreas

contaminadas, incluindo legislações específicas e desenvolvimento de procedimentos de avaliação e priorização (Cunha, 1997).

A seguir são apresentados os principais aspectos da origem da legislação ambiental no Brasil e do gerenciamento de áreas contaminadas na esfera federal e no estado do Rio de Janeiro.

2.2.1. A origem da Legislação Ambiental

Até o final do século XX, o mundo seguia um modelo produtor, e sua capacidade de gerar riquezas estava acima de qualquer condicionante. A partir da consciência da finitude dos recursos naturais, a ordem de prioridades se inverteu, sendo o meio ambiente um novo condicionante do próprio desenvolvimento. Dessa conscientização surgiu o direito difuso, que são direitos pertencentes a cada um e a todos ao mesmo tempo: o direito a um meio ambiente ecologicamente equilibrado não pertence a um grupo identificado, mas sim a todos (Fink, 2008).

A politica ambiental foi consolidada em escala mundial, principalmente a partir de quatro eventos históricos: (1) a promulgação da Política Ambiental Americana em 1969 (National Environmental Policy Act – NEPA), seguida da criação da Agência Ambiental Americana (USEPA) que foi estabelecida em dezembro de 1970, consolidando em apenas uma agência a realização de pesquisas, monitoramentos, a elaboração de normas e atividades de fiscalização que garantissem a proteção do meio ambiente; (2) a realização da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente de Estocolmo em 1972, que fomentou a implantação da Política Ambiental Brasileira, e teve como principais interesses o controle da poluição industrial e urbana, o controle do uso de biocidas na agricultura e a criação de unidades de conservação da natureza, reunindo os 23 princípios que marcaram o início da busca por uma conciliação entre a preservação ambiental e o desenvolvimento; (3) a publicação do relatório "Nosso Futuro Comum" em 1987, pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, também conhecido como Relatório Brundland, que representou um dos primeiros esforços globais para se compor uma agenda global tendo como objetivo a mudança de paradigma no modelo de desenvolvimento humano; e (4) a realização da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente em 1992

(ECO-92) no Rio de Janeiro, onde 178 governos adotaram a Agenda 21, um amplo plano abrangendo diversas áreas e as atividades humanas que causassem impactos ao meio ambiente.

O processo evolutivo das políticas ambientais pelo mundo não ocorreu de maneira homogênea, porém, em linhas gerais, entre o final dos anos 1960 e início dos anos 1970 ocorreu o processo de estruturação institucional e de formulação de políticas ambientais. Ao longo dos anos 1970 houve a predominância de uma abordagem corretiva por parte das políticas ambientais, tendo como foco principal o controle da poluição, e na década de 1980 teve início o caráter preventivo das políticas ambientais, tendo como ferramenta principal o Estudo de Impacto Ambiental (EIA), utilizada para prevenir as consequências ou efeitos dos impactos ambientais à saúde humana e meio ambiente (Silva, 2007). A partir dos anos 1990 o conceito de desenvolvimento sustentável, apresentado no Relatório Brundland e difundido na ECO-92, passou a promover um enfoque integrador, associando o desenvolvimento com o uso de recursos naturais, os instrumentos de comando e controle com instrumentos econômicos, agentes públicos e privados na gestão do meio ambiente (Magrini, 2001 apud Silva, 2007).

No Brasil, a Política Nacional do Meio Ambiente foi instituída pela Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 e implantada a partir da participação do país na ECO-92, tendo como principais agentes institucionais no plano federal a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) e o CONAMA, e os órgãos estaduais de meio ambiente nos estados de maior atividade econômica (Bredariol, 2001).

A Lei nº 6.938/81 definiu os princípios da política ambiental nacional, além de definir o conceito de meio ambiente e de poluidor, os objetivos da política, os instrumentos para a execução da política, e estabelecer a responsabilidade objetiva para reparação de danos ambientais (Freiria, 2015).

Após a publicação da Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/81), a publicação da Resolução CONAMA nº 01 de 23 de janeiro de 1986 foi um grande marco, regulamentando a obrigatoriedade da realização do EIA para o licenciamento de atividades potencialmente poluidoras, além da

Constituição Federal em 1988, que tem o meio ambiente como foco de seu Capítulo VI, disciplinado pelo Artigo 225:

Artigo 225: Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações (Constituição Federal, 1988).

Além disso, no Artigo 170 da Constituição Federal de 1988, que cuida do desenvolvimento econômico, é proclamado que não pode haver desenvolvimento com ofensa ambiental indiscriminada, ou seja, o meio ambiente deve ser um princípio que orienta o desenvolvimento.

A estrutura da gestão ambiental no Brasil foi estabelecida na Lei nº 6.938/81, que instituiu o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA), posteriormente regulamentado pelo Decreto nº 99.274 de 6 de junho de 1990, e é formada pelos órgãos e entidades da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios responsáveis pela proteção, melhoria e recuperação da qualidade ambiental no Brasil.

2.2.2. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito Federal

O primeiro documento específico publicado, relacionado a áreas contaminadas no âmbito federal no Brasil, foi a Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009, que estabeleceu critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas, para a proteção da qualidade do solo e diretrizes e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas. A Resolução CONAMA nº 420/09 estabelece as diretrizes em nível federal para o gerenciamento ambiental de ACs por substâncias químicas em decorrência de atividades antrópicas.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 420/09, uma área contaminada é uma área onde é constatada, após a condução de investigações ambientais, a "presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em

avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico".

De acordo com a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/81), são considerados bens a proteger: (1) a saúde e o bem-estar da população; (2) a fauna e a flora; (3) a qualidade do solo, das águas e do ar; (4) os interesses de proteção à natureza/paisagem; (5) a ordenação territorial e planejamento regional e urbano; e (6) a segurança e ordem pública.

No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), fundada em 1940, é o órgão responsável pela elaboração das Normas Brasileiras (ABNT NBR), elaboradas por seus Comitês Brasileiros (CB), Organismos de Normalização Setorial (ONS) e Comissões de Estudo Especiais (CEE). Trata-se de uma entidade privada e sem fins lucrativos e de utilidade pública. A ABNT define o gerenciamento de ACs como:

[...] o conjunto de medidas que busca assegurar o conhecimento das características das áreas contaminadas e dos impactos decorrentes da contaminação, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas visando reduzir, para níveis aceitáveis, os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente em decorrência de exposição às substâncias provenientes dessas áreas (ABNT NBR 16.210, 2013).

No Brasil, o gerenciamento de uma área contaminada, ou com potencial ou suspeita de contaminação, deve seguir uma estrutura básica, conforme estabelecido pela Resolução CONAMA nº 420/09. A seguir são listadas as etapas do gerenciamento de ACs, assim como a definição de cada etapa de acordo com o CONAMA:

- Avaliação Preliminar: "avaliação inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação na área" (CONAMA 420, 2009);
- Investigação Confirmatória: "etapa do processo de identificação de ACs que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de

- origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo, ou as águas subterrâneas, em concentrações acima de valores de referência" (CONAMA 420, 2009);
- Investigação Detalhada: "etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que consiste na aquisição e interpretação de dados na área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso" (CONAMA 420, 2009);
- Avaliação de Risco à Saúde Humana e/ou Ecológico: "processo pelo qual são identificados, avaliados e quantificados os riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido" (CONAMA 420, 2009);
- Remediação: "uma das ações de intervenção para reabilitação de uma área contaminada que consiste em aplicação de técnica, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes" (CONAMA 420, 2009);
- Reabilitação: "ações de intervenção realizadas em uma área contaminada visando atingir um risco tolerável, para uso declarado ou futuro da área" (CONAMA 420, 2009); e
- Monitoramento: "medição ou verificação, que pode ser contínua ou periódica, para acompanhamento da condição de qualidade de um meio ou das suas características" (CONAMA 420, 2009).

O Fluxograma A ilustra as etapas do gerenciamento de ACs, conforme preconizado no Artigo 23 do Resolução CONAMA nº 420/09, e é apresentado no Anexo A.

As atividades desenvolvidas nas etapas de diagnóstico do gerenciamento de ACs dão origem ao CSM, que é um elemento-chave utilizado para facilitar e/ou auxiliar as tomadas de decisões realizadas durante as etapas de investigação e remediação.

A ABNT define o CSM em sua norma ABNT NBR 16.210 de 2013, como:

[...] a representação escrita ou gráfica de um sistema ambiental e os processos biológicos, químicos e físicos, que determinam o transporte dos contaminantes a partir das fontes, através dos meios, até os receptores envolvidos (NBR 16.210, 2013c).

De acordo com a USEPA (2010), o CSM é uma ferramenta de planejamento que organiza as informações que já foram obtidas sobre a área de interesse, e que identifica as informações adicionais necessárias para apoiar as decisões de forma a se atingir os objetivos do projeto.

De acordo com a ABNT NBR 16.210 (2013), o CSM deve ser composto pelos seguintes dados e/ou conhecimentos obtidos sobre o *site*: (1) informações sobre o limite do *site*; (2) seu histórico de uso e ocupação, bem como as substâncias químicas de interesse (SQIs) presentes no *site*; (3) informações sobre concentrações de *background* (de ocorrência natural); (4) informações sobre as fontes de contaminação; (5) caracterização do meio físico; (6) mecanismos de liberação dos contaminantes, além das vias de transporte dos contaminantes nos diversos meios físicos (i.e., água, ar, solo, biota); e (7) identificação e caracterização dos receptores e bens a proteger.

O CSM é um "documento vivo", no sentido de que deve ser constantemente atualizado, e sua complexidade deve estar de acordo com a complexidade do *site*, da contaminação existente e dos dados disponíveis. A partir das informações contidas no CSM estima-se a localização da contaminação, a dimensão da(s) pluma(s) de contaminação¹ presente(s), a variação das concentrações das SQIs e suas distribuições espaciais, o que está acontecendo com os contaminantes em termos de deslocamento e sua direção, quem pode estar exposto aos contaminantes ou produtos de degradação e o que pode ser feito para gerenciar o risco por meio de mitigação da exposição às SQIs (USEPA, 2004).

Todas as fases de investigação de uma área contaminada são extremamente importantes para garantir a sua remediação e/ou recuperação, de

¹ Uma pluma de contaminação é a "representação da distribuição de substâncias [químicas de interesse] nos meios de interesse" (ABNT NBR 15.515-2, 2011).

forma sustentável, ou seja, viável econômica, ambiental e socialmente segura. Porém, em função principalmente de fatores financeiros e de planejamento, muitas vezes essas etapas são negligenciadas, ocasionando uma má caracterização da área, e um CSM não consistente com a complexidade do *site*. Neste cenário, o CSM e os dados coletados são insuficientes para definir a(s) melhor(es) técnica(s) de remediação.

No Brasil, a caracterização de um *site* é comumente realizada por métodos tradicionais de investigação ambiental, que incluem a realização de sondagens e a instalação de poços de monitoramento de água subterrânea. Porém, como dito anteriormente, a investigação tradicional nem sempre consegue atingir o nível de entendimento da contaminação presente em uma área de interesse necessário para atender às legislações vigentes.

A Resolução CONAMA nº 420/09 também estabeleceu diretrizes para os órgãos ambientais, como em seu Artigo 23, no qual foi estabelecido que cada órgão ambiental competente deveria instituir procedimentos e ações de investigação e de gestão, que contemplassem as etapas de Investigação, Diagnóstico e Intervenção; e em seu Artigo 38, no qual foi estabelecido que os órgãos ambientais competentes, deveriam dar publicidade às informações sobre áreas contaminadas identificadas e suas principais características. Porém, o atendimento à Resolução CONAMA nº 420/09 no Brasil não ocorreu de forma homogênea em todos os estados, como foi constatado no estudo realizado por Araújo-Moura e Caffaro Filho (2015), que levantou o panorama do gerenciamento de ACs praticadas no Brasil após aproximadamente 5 anos da publicação da Resolução CONAMA nº 420/09. Este estudo teve como objetivo avaliar o nível do gerenciamento de ACs praticado pelos órgãos estaduais. Observou-se que muitos estados ainda não atendem a Resolução CONAMA nº 420/09 em nenhum quesito avaliado, ou não possuem informação disponíveis com relação ao gerenciamento de ACs. Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 06.

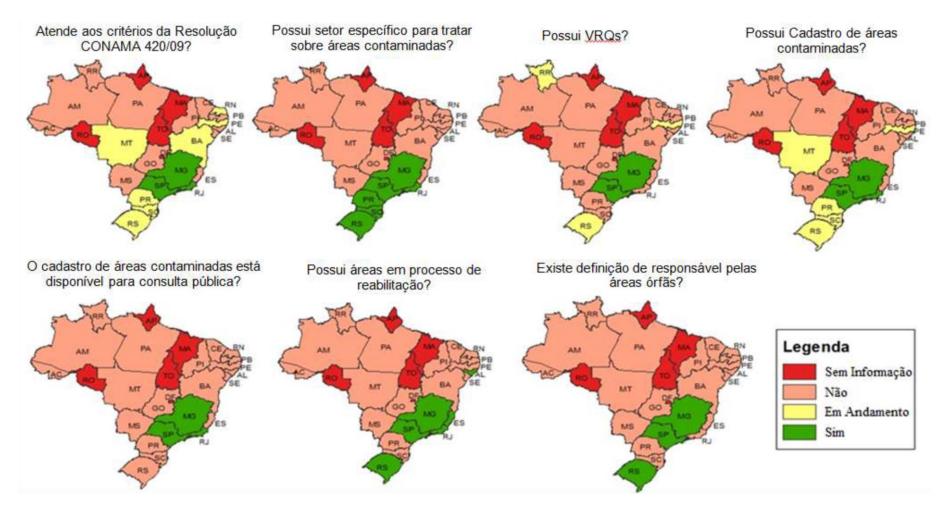


Figura 06 – Panorama do gerenciamento de áreas contaminadas após a Resolução CONAMA nº 420/09. Fonte: Araújo-Moura e Caffaro Filho (2015).

2.2.3. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito Estadual – Rio de Janeiro

Assim como no Brasil, o desenvolvimento da indústria ocorreu em diversas áreas do estado do Rio de Janeiro, no último século, sem os devidos cuidados ambientais. As atividades potencialmente poluidoras não possuíam uma política ambiental adequada e o uso e a ocupação do solo urbano e rural ocorria sem planejamento e controle, ocasionando a contaminação de solo e da água subterrânea em diversas áreas, limitando os possíveis usos do solo e induzindo restrições ao desenvolvimento urbano (INEA, 2015a).

A quantidade de áreas contaminadas no estado do Rio de Janeiro é um problema de dimensões ainda não mensuradas como, por exemplo, casos de propriedades abandonadas ou subutilizadas, cuja reutilização é dificultada pela presença real ou potencial de substâncias perigosas, poluentes ou contaminantes (INEA, 2017a).

No estado do Rio de Janeiro, o órgão que tem como função executar as políticas estaduais do meio ambiente, de recursos hídricos e de recursos florestais adotadas pelos Poderes Executivo e Legislativo do Estado é o Instituto Estadual do Ambiente (INEA). O INEA foi criado através da Lei nº 5.101 de 04 de outubro de 2007 e a sua estrutura organizacional foi estabelecida pelo Governo em 12 de Janeiro de 2009 através do Decreto nº 41.628.

O INEA se formou a partir da fusão de três órgãos: a Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA), a Superintendência Estadual de Rios e Lagoas (SERLA) e o Instituto Estadual de Florestas (IEF), e é vinculado à Secretaria de Estado do Ambiente.

O INEA define como área contaminada, em sua Resolução nº 122 de 2015 (INEA, 2015b), uma "área onde a concentração de uma ou mais SQIs está acima de um valor de referência vigente e, na ausência desse, aquele que for internacionalmente aceito, a critério do órgão ambiental licenciador, que indica a existência de um risco potencial à segurança, à saúde humana ou ao meio ambiente".

O estado do Rio de Janeiro foi pioneiro na disciplina da proteção ambiental, através do Decreto-Lei nº 134/75, que tornou obrigatória a prévia autorização para operação ou funcionamento de instalação ou atividades real ou potencialmente poluidoras e do Decreto nº 1.633/77 que instituiu o Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras (SLAP) (Jaccoud, 2017). Este sistema previa três tipos de licenças ordinárias da legislação ambiental atual, são elas:

- (1) Licença Prévia (LP): concedida na fase preliminar do planejamento do empreendimento ou atividade, aprova sua localização e concepção, atestando a viabilidade ambiental e estabelecendo os requisitos básicos e condicionantes a serem atendidos nas próximas fases de sua implantação (INEA, 2017b);
- (2) Licença de Instalação (LI): autoriza a instalação do empreendimento ou atividade de acordo com as especificações constantes dos planos, programas e projetos aprovados, incluindo as medidas de controle ambiental e demais condicionantes, da qual constituem motivo determinante (INEA, 2017b); e
- (3) Licença de Operação (LO): autoriza a operação de atividade ou empreendimento, após a verificação do efetivo cumprimento do que consta nas licenças anteriores, com as medidas de controle ambiental e demais condicionantes determinadas para a operação (INEA, 2017b).

No ano de 2000 foi publicada a Lei nº 3.467 a qual dispõe sobre as sanções administrativas derivadas de condutas lesivas ao meio ambiente no estado do Rio de Janeiro.

Em 2009 foi publicado o Decreto nº 42.159 o qual instituiu o Sistema de Licenciamento Ambiental (SLAM), que definiu licenças específicas para o gerenciamento de áreas contaminadas, são elas:

(1) Licença de Operação e Recuperação (LOR): ato administrativo mediante o qual o órgão ambiental autoriza a operação da atividade ou empreendimento concomitante à recuperação ambiental de passivo existente em sua área, caso não haja perigo à saúde da população e dos trabalhadores (INEA, 2017b);

- (2) Licença Ambiental de Recuperação (LAR): ato administrativo mediante o qual o órgão ambiental aprova a remediação, recuperação, descontaminação ou eliminação de passivo ambiental existente, na medida do possível e de acordo com os padrões técnicos exigíveis, em especial aqueles em empreendimentos ou atividades fechados, desativados ou abandonados (INEA, 2017b); e
- (3) Termo de Encerramento: ato administrativo mediante o qual o órgão ambiental atesta a inexistência de passivo ambiental que represente risco ao ambiente ou à saúde da população, quando do encerramento de determinada atividade ou após a conclusão do procedimento de recuperação mediante LAR, estabelecendo as restrições de uso da área (INEA, 2017b).

O Decreto nº 42.159 de 2009 também instituiu as seguintes licenças: Licença Ambiental Simplificada (LAS), Licença Prévia e de Instalação (LPI), Licença de Instalação e Operação (LIO); a Autorização Ambiental (AA); a Certidão Ambiental (CA), o Certificado de Credenciamento de Laboratório (CCL); o Certificado de registro para medição de emissão Veicular (CREV); a Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos (OUT); o Termo de Responsabilidades Técnica pela Gestão Ambiental (TRGA); e o Documento de Averbação. Em 2014 os conceitos e procedimentos do SLAM foram revisados por meio do Decreto Estadual nº 44.820.

O gerenciamento de áreas contaminadas no estado do Rio de Janeiro encontra-se inserido no âmbito do licenciamento ambiental, sob a diretoria de Licenciamento Ambiental, atualmente por meio do Decreto Estadual nº 44.820 de 2014. As licenças LOR e LAR, além do Termo de Encerramento, inserem a investigação da qualidade do solo e água subterrânea no processo de licenciamento.

A legislação específica para áreas contaminadas vigente no estado do Rio de Janeiro (exceto para posto de serviço, que possui legislação própria), é a Resolução CONEMA nº 44 de 14 de dezembro de 2012. A Resolução CONEMA nº 44/12 dispõe sobre a obrigatoriedade da identificação de eventual

contaminação ambiental do solo e das águas subterrâneas por agentes químicos, no processo de licenciamento ambiental estadual.

A maior parte dos conceitos da Resolução CONEMA nº 44/12 é baseado na Resolução CONAMA nº 420/09. Além disso, os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONEMA nº 44/12 para o estado do Rio de Janeiro são os valores orientadores listados no Anexo II da Resolução CONAMA nº 420/09. A Resolução CONEMA nº 44/12 estabelece um fluxograma de gerenciamento de ACs, que é apresentado no Fluxograma B (Anexo A). Um fluxograma simplificado é apresentado abaixo.



Fluxograma 01 – Gerenciamento de Áreas Contaminadas no estado do Rio de Janeiro – Fluxograma Simplificado.

Fonte: Adaptado de INEA, 2017c.

A partir das etapas de identificação de gerenciamento de ACs define-se o instrumento licenciatório aplicável ao caso, com ou sem exigências de recuperação ambiental.

2.2.3.1. Investigação Ambiental no estado do Rio de Janeiro

Como mencionado anteriormente, a legislação vigente no estado do Rio de Janeiro para o gerenciamento de ACs é a Resolução CONEMA nº 44/12. De acordo com a Resolução CONEMA nº 44/12 devem ser levadas em consideração a Resolução CONAMA nº 420/09 e as seguintes normas técnicas da ABNT, no gerenciamento de ACs:

- ABNT NBR 15.515-1 de 2007 Passivo Ambiental em Solo e Água Subterrânea Parte 1: Avaliação Preliminar; e
- ABNT NBR 15.515-2 de 2011 Passivo Ambiental em Solo e Água
 Subterrânea Parte 2: Investigação Confirmatória.

Ressalta-se que, além dessas duas normas, as normas técnicas brasileiras associadas ao gerenciamento de ACs disponibilizadas atualmente, que apresentam diretrizes para as etapas de diagnóstico e avaliação de risco, são listadas a seguir:

- ABNT NBR 15.515-3 de 2013 Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea – Parte 3: Investigação Detalhada;
- ABNT NBR 15.492 de 2007 Sondagem de Reconhecimento para fins de Qualidade Ambiental;
- ABNT NBR 15.495-1 e 2 de 2009 Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulados - Parte 1: Projeto e Construção e Parte 2: Desenvolvimento;
- ABNT NBR 15.847 de 2010 Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento – Métodos de Purga;
- ABNT NBR 16.209 de 2013 Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas; e
- ABNT NBR 16.210 de 2013 Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas – procedimento.

Observa-se que as principais normas técnicas vigentes atualmente no Brasil e específicas de áreas contaminadas dão diretrizes principalmente para métodos de investigação tradicionais, que são as normas usualmente exigidas pelo INEA no processo de gerenciamento de ACs.

A seguir são apresentadas as etapas do gerenciamento de ACs de investigação preliminar, investigação confirmatória e investigação detalhada, de forma resumida, baseadas nas diretrizes estabelecidos pela Resolução CONEMA nº 44/12 e na Resolução CONAMA nº 420/09. Como dito anteriormente, essas etapas dão base ao CSM e são extremamente importantes para garantir o atendimento às legislações vigentes.

Investigação Preliminar

De acordo com a Resolução CONAMA nº 420/09, a investigação preliminar, ou avaliação preliminar, é uma avaliação inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação na área.

De acordo com a Resolução CONEMA nº 44/12 deve-se levar em consideração as diretrizes da norma técnica da ABNT NBR 15.515-1/07 para a condução de uma avaliação preliminar.

Na ABNT NBR 15.515-1/07 é definido que em uma investigação preliminar deve-se identificar a possível existência de contaminação no *site*, e são estabelecidos procedimentos mínimos para a avaliação de passivo ambiental visando à identificação de Áreas Suspeitas de Contaminação (AS) e Áreas com Potencial de Contaminação (AP). De acordo com a Resolução CONEMA nº 44/12, a classificação é feita da seguinte forma:

- Área Suspeita de Contaminação (AS): área na qual for comprovada a existência de um ou mais indícios de contaminação mediante avaliação preliminar (Resolução CONEMA nº 44/12); e
- Área com Potencial de Contaminação (AP): área na qual ocorrem atividades que, por suas características, tenham proporcionado o acúmulo de substâncias químicas em condições que possam ter ocasionado contaminação do solo e das águas subterrâneas e que possam acarretar danos à saúde humana e ao meio ambiente (Resolução CONEMA nº 44/12).

O estudo de investigação preliminar dá a base para as próximas etapas do gerenciamento de ACs, portanto é extremamente importante. Em muitos casos é importante a verificação de usos anteriores da área de interesse e do seu entorno para se entender as fontes de contaminação e suas contribuições.

Investigação Confirmatória

De acordo com a Resolução CONAMA nº 420/09, a investigação confirmatória é a etapa do processo de identificação de ACs que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo, ou as águas subterrâneas, em concentrações acima de valores de referência.

De acordo com a Resolução CONEMA nº 44/12 deve-se levar em consideração as diretrizes da norma técnica da ABNT NBR 15.515-2/11 para se conduzir uma investigação confirmatória. Adicionalmente, devem-se seguir as diretrizes das seguintes normas na condução de sondagens, instalação de poços e amostragem de solo e água subterrânea: ABNT NBR 15.492/07, a ABNT NBR 15.495-1 e 2/09, ABNT NBR 15.847/10 e ABNT NBR 16.210/13.

Em uma investigação confirmatória conduzida a partir de métodos tradicionais de investigação, são realizadas sondagens no solo com os principais objetivos de avaliar o perfil litológico do subsolo e as suas características locais (para levantamento de aspectos estruturais, visuais e organolépticos), e realizar a coleta de amostras de solo para análises químicas, conforme necessário. Adicionalmente são instalados poços de monitoramento nas ASs e APs, e a jusante e a montante das áreas, para avaliação da presença de contaminação. A localização dos poços é escolhida usualmente com base nas informações obtidas na avaliação preliminar, ou a partir de resultados de um *soil gas survey* com uso de um detector de fotoionização (*Photoionization Detector* – PID) ou.

A partir dos poços de monitoramento instalados, da amostragem e análises químicas de solo e água subterrânea, inicia-se o entendimento sobre a dinâmica e o fluxo da água subterrânea e sobre a existência ou não de uma contaminação no subsolo. Apenas em casos mais simples é possível realizar a delimitação da contaminação na etapa de investigação confirmatória. Se a contaminação não for delimitada nesta etapa, parte-se para a etapa de investigação detalhada.

Investigação Detalhada

De acordo com a Resolução CONAMA nº 420/09, a investigação detalhada é etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que consiste na aquisição e interpretação de dados na área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso.

Além das normas citadas na etapa de investigação confirmatória, que também dão base para atividades desenvolvidas na etapa de investigação detalhada, a ABNT NBR 15.515-3/13 define bases para esta etapa do gerenciamento.

Em uma investigação detalhada busca-se obter a delimitação horizontal e vertical das plumas de contaminação, assim como um maior entendimento do comportamento do fluxo de água subterrânea e dos contaminantes na área de interesse. Porém, isso nem sempre é alcançado nesta etapa, dependendo das características da área sob investigação, dos contaminantes presentes e dos métodos de investigação utilizados.

Áreas contaminadas com presença de LNAPL podem permanecer sob investigação e/ou em fase de remediação por anos sem obter um resultado de risco aceitável, pois as investigações por meio de métodos tradicionais em muitos casos não são suficientes para a detecção de toda a extensão do LNAP, como foi mencionado anteriormente. Em alguns casos a presença de LNAPL pode não ser identificada a partir de métodos tradicionais, principalmente em casos nos quais as fontes de contaminação são desconhecidas. Nestes casos, o LNAPL pode permanecer atuando como fonte de contaminação secundária por um longo período de tempo, contaminando grandes volumes de solo e água subterrânea. Portanto, ressalta-se a importância da aplicação de métodos alternativos de investigação, para que ações de contenção e remediação possam ser aplicadas em curto prazo, evitando assim o espalhamento da contaminação e a exposição de mais receptores humanos e/ou ecológicos a essa contaminação.

2.2.3.2. Cadastro de Áreas Contaminadas no estado do Rio de Janeiro

Uma das etapas do gerenciamento de ACs estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/09 em seu Artigo 38, de responsabilidade de cada estado brasileiro, é a criação de um Cadastro de Áreas Contaminadas. Este cadastro deve ser publicado pelos órgãos ambientais estaduais a fim de mostrar para a sociedade sua localização e principais características (Jaccoud, 2017). Até hoje, apenas três estados criaram o cadastro de ACs, são eles: São Paulo, Minas Gerais e o Rio de Janeiro (Figura 06).

O Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas do estado do Rio de Janeiro teve sua primeira edição publicada em 2013. Assim como é estabelecido na Resolução CONAMA nº 420/09, a classificação das áreas no cadastro de ACs do estado do Rio de Janeiro é realizada da seguinte forma:

- AI Área Contaminada Sob Investigação "área em que comprovadamente foi constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação" (CONAMA 420, 2009, apud INEA, 2015a);
- ACI Área Contaminada sob Intervenção "área em que for constatada a presença de substâncias químicas em fase livre ou for comprovada, após investigação detalhada e avaliação de risco, a existência de risco à saúde humana" (CONAMA 420, 2009, apud INEA, 2015a);
- AMR Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação "área em que o risco for considerado tolerável, após a execução de avaliação de risco" (CONAMA 420, 2009, apud INEA, 2015a); e
- AR Área Reabilitada para o uso Declarado "área que, após período de monitoramento, definido pelo órgão ambiental competente, foi confirmada a eliminação do perigo ou a redução dos riscos a níveis toleráveis" (CONAMA 420, 2009, apud INEA, 2015a).

De acordo com o último relatório do cadastro de ACs publicado (INEA, 2015a), referente a 3ª Edição do relatório de cadastro de ACs, divulgada em 2015,

existem atualmente 328 áreas no cadastro do estado do Rio de Janeiro, sendo 150 classificadas como AIs, 127 como ACIs, 40 como AMRs e 11 como ARs, como pode ser observado no Gráfico 01.

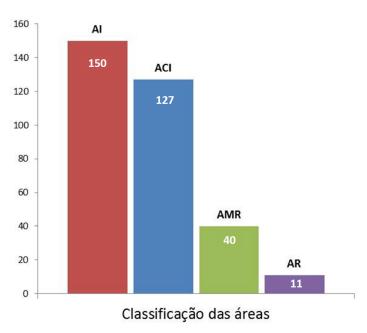


Gráfico 01 – Distribuição das áreas contaminadas e reabilitadas no estado do Rio de Janeiro conforme Resolução CONAMA 420/09 – 2015.

Fonte: INEA, 2015a.

A partir desses dados, observa-se que 84% das áreas cadastradas encontram-se sob investigação ou intervenção e apenas 16% apresentam um risco tolerável para os receptores expostos. Comparando-se a 3ª Edição do relatório de cadastro de ACs com a 2ª Edição do relatório de cadastro de ACs, divulgada em 2014 (INEA, 2014), observa-se que essa porcentagem não variou muito. Em 2014 haviam 270 áreas cadastradas, sendo que 82% encontravam-se sob investigação ou intervenção. O Gráfico 02 apresenta a distribuição das áreas divulgada em 2014.

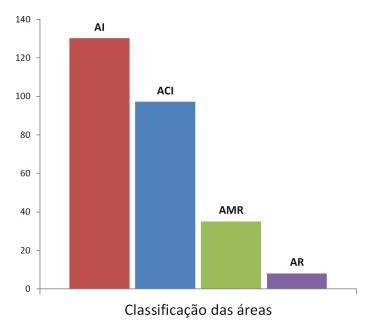


Gráfico 02 – Distribuição das áreas contaminadas e reabilitadas no estado do Rio de Janeiro conforme Resolução CONAMA 420/09 – 2014. Fonte: INEA, 2014.

Observa-se que 46% das áreas cadastradas em 2015 são classificadas como AI, ou seja, encontram-se na etapa do gerenciamento de ACs que precede as ações de remediação, sendo essa porcentagem 48% em 2014. Essas altas porcentagens refletem dificuldades de se estabelecer um CSM adequado para cada área contaminada para determinação dos métodos de remediação mais apropriados e eficientes para cada área, de modo a se atender de forma adequada a legislação vigente.

Os baixos níveis de exigência do órgão ambiental do estado do Rio de Janeiro e de conhecimento (e aplicação) de métodos de investigação mais eficientes faz com que áreas contaminadas permaneçam em fase de investigação e intervenção por longos períodos de tempo, sem alcançar níveis de risco aceitáveis. Como exemplo, podem-se citar as áreas contaminadas dos complexos industriais de aditivos e óleos lubrificantes da Shell e Exxon localizadas na Ilha do Governador, Zona Norte do Município do Rio de Janeiro, na qual se encontram há mais de 10 anos em fase de investigação e intervenção.

3. Metodologia

Uma investigação ambiental inadequada de um *site* acarreta em entendimento falho das características do meio físico, das fontes primárias e secundárias, das vias de exposição e dos possíveis receptores, ou seja, resulta em um modelo conceitual muito simplificado, prejudicando a eficiência e eficácia das etapas seguintes do projeto (Santos et al, 2015). As etapas de identificação e diagnóstico (principalmente as investigações ambientais) são usualmente consideradas as etapas mais importantes do gerenciamento de ACs para a elaboração do CSM, além da avaliação de risco realizada posteriormente.

Atualmente existem diversas estratégias para caracterização de um *site*, e diversas ferramentas de coleta de dados com menor tempo de resposta (muitas delas sendo tecnologias de medição em tempo real) e mais precisas, quando comparadas com a investigação tradicional, como diversas técnicas de HRSC.

3.1. Técnicas de HRSC e o Modelo Conceitual do Site

As técnicas de HRSC possibilitam a utilização de medições e densidades de amostragem mais apropriadas com a complexidade do *site* e da contaminação, em comparação com técnicas de investigação tradicionais, diminuindo a incerteza da caracterização do *site* no que diz respeito à definição das distribuições dos contaminantes e do contexto do meio físico no qual estão presentes. Com um grau de incerteza menor, consegue-se subsidiar uma remediação mais rápida e eficaz.

HRSC é uma prática que faz parte da abordagem de gerenciamento de áreas contaminadas desenvolvida pela USEPA chamado de *Triad Approach* (Abordagem Tríade). A Tríade é uma metodologia que parte de três vertentes, tendo como objetivo gerenciar as incertezas nas escolhas que são realizadas em um projeto, ou seja, aumentar a confiança de que as decisões do projeto, relacionadas à presença de contaminantes, localização, destino, exposição e opções para redução do risco, são feitas de forma correta (i.e., decisão que seria tomada se o conhecimento totalmente exato da natureza e extensão da contaminação e a exposição dos receptores estivessem disponíveis), e de forma

economicamente viável e efetiva (USEPA, 2004). A Abordagem Tríade é uma iniciativa tecnológica e científica, e não uma norma e/ou legislação.

O CSM é o produto primário da fase de diagnóstico da Abordagem Tríade por ser a base fundamental para qualquer tomada de decisão realizada com relação a uma área contaminada. O CSM distingue e delineia os diferentes contaminantes (ou grupos de contaminantes) para os quais as tomadas de decisões sobre o gerenciamento do risco e a abordagem de remediação serão diferentes, melhorando a qualidade e a interpretação dos dados, bem como a confiança e a eficiência do uso de recursos do projeto (USEPA, 2004).

Os elementos da Abordagem Tríade são: (1) planejamento sistemático ou estratégico, para garantir a confiabilidade das tomadas de decisão; (2) estratégias dinâmicas de trabalho, para permitir que os projetos sejam realizados da forma mais rápida e com menor custo, o que não seria alcançado com o uso de métodos tradicionais de gerenciamento de áreas contaminadas; e (3) uso de tecnologias de medição em tempo real, o que torna as estratégias de trabalho mais dinâmicas, e dá suporte a tomadas de decisão em tempo real (USEPA, 2004).

As técnicas de HRSC fazem parte do terceiro vértice da abordagem tríade, que será o foco desta dissertação. Algumas técnicas de HRSC incluem o uso de: AGI EarthImager 3D, que é uma ferramenta de sondagem geofísica, mais especificamente de geophysical imaging da Advanced Geosciences Inc. (AGI); Passive Soil Gas (PSG) Samplers, que é uma ferramenta para levantamento passivo de vapores do solo; Membrane Interface Probe (MIP), que é uma ferramenta de cravação contínua (direct push) com medição direta em tempo real, que fornece dados contínuos sobre a distribuição de compostos orgânicos na subsuperfície (i.e., VOCs, compostos orgânicos semi-voláteis - SVOCs, organoclorados, e hidrocarbonetos totais de petróleo - TPH); Hydraulic Profiling Tool (HPT), que fornece um perfil qualitativo da condutividade hidráulica do meio físico; poços de monitoramento CMT multi-nível desenvolvido pela Solinst Canada Ltd.; entre outros.

As técnicas de HRSC ainda são muito pouco disseminadas no Brasil, o que prejudica o avanço da recuperação de áreas contaminadas existentes,

principalmente no que diz respeito a casos mais complexos. A escolha da técnica de investigação ambiental deve ser consistente com a complexidade do problema, pois problemas complexos demandam soluções complexas. A seguir são apresentadas duas técnicas de HRSC.

É importante ressaltar que as técnicas não têm o intuito de substituir por completo as investigações tradicionais, mas sim garantir uma maior exatidão na determinação da localização dos poços de monitoramento a serem instalados posteriormente para confirmação da contaminação, e possibilitar a instalação de um número reduzido de poços. O objetivo principal das técnicas de HRSC é identificar de forma rápida e eficiente as áreas impactadas, permitindo que as ações futuras e decisões sobre a remediação da área sejam feitas de forma mais rápida e eficiente (Coutinho, 2002).

3.2. Investigação Passiva de Vapores do Solo

Uma investigação passiva de vapores do solo é uma técnica de caracterização química, ou de *screening*, e é usualmente realizada com o objetivo de identificar áreas fontes de contaminação e pontos de vazamentos de VOC/SVOCs, identificar áreas focais para amostragem de solo e água subterrânea, identificar focos para planos de remediação, identificar vias preferencias para intrusão de vapores, rastrear plumas de contaminação em água subterrânea, monitorar o progresso de um remediação, e/ou até para realização de uma investigação acelerada com resposta rápida, principalmente quando ainda não se tem muitas informações sobre a área. Esta técnica só é aplicável para contaminantes voláteis ou semi-voláteis, consistindo em uma limitação da tecnologia.

A investigação passiva de vapores do solo pode ser conduzida utilizandose o PSG Sampler BeSure ("amostrador PSG"), da Beacon Environmental Services Inc.. O amostrador PSG é composto por diversos materiais adsorventes granulares, encapsulados em uma membrana microporosa hidrofóbica, quimicamente inerte e com baixa afinidade para o vapor de água, o que os torna eficazes mesmo em condições saturadas de água. Esta membrana permite a difusão de vapores presentes no meio, mas não permite a passagem de partículas de solo ou água.

O amostrador PSG consiste em um frasco de vidro de borossilicato préenvolvido em um fio metálico para instalação e recuperação do amostrador, mostrado na Figura 07.



Figura 07 – Amostrador PSG *BeSure* da Beacon Environmental Services Inc. Fonte: Beacon Environmental Services Inc., 2017.

Cada amostrador contém dois conjuntos de cartuchos adsorventes para adsorver compostos em gases do solo. Uma quantidade ampla e idêntica de adsorventes especializados está contida dentro de cada cartucho para permitir um intervalo dinâmico de coleta com resultados reprodutíveis.

Os tipos de contaminação detectados por essa tecnologia incluem derivados de petróleo (VOC, SVOCs, TPH), solventes, compostos organoclorados, nitroaromáticos, álcoois, explosivos, pesticidas, mercúrio, entre outros. Caso tais compostos estejam presentes nas proximidades do amostrador PSG, eles difundem-se pela membrana e são adsorvidos ao material dos amostradores.

Os amostradores PSG são instalados em sondagens com diâmetro variando de 1 a 1,5 polegadas (pol), ou 2,54 a 3,81 centímetros (cm), e com a profundidade variando de 0,10 a 1,0 metro (m) de profundidade, devendo ser acima da zona saturada, em malhas variando de 10 até 40 m de espaçamento entre cada

amostrador PSG, dependendo do objetivo e tamanho da área de interesse. O tempo de residência do amostrador no subsolo pode variar de 7 a 14 dias dependendo das características do *site* e objetivo do estudo.

As análises laboratoriais dos amostradores PSG são realizadas por desorção térmica-cromatografia gasosa/espectrometria de massa (TD-GC/MS), e fornecem valores de massa dos compostos adsorvidos aos amostradores, que representam de forma qualitativa a presença de contaminação em subsuperfície. Os resultados obtidos com os amostradores PSG são leituras indiretas da contaminação, o que consiste em outra limitação do método. A contaminação detectada pelos amostradores PSG pode estar presente em solo e/ou água subterrânea, e os resultados não necessariamente refletem a posição exata da pluma em fase dissolvida, visto que a dinâmica de migração dos voláteis na zona não saturada (vadosa) é diferente da dinâmica de migração de contaminantes presentes em água subterrânea.

3.3. Investigação com uso de *Membrane Interface Probe* (MIP)

O MIP é uma ferramenta de *direct push* com medição direta em tempo real, que fornece dados contínuos sobre a distribuição de VOCs na subsuperfície, tanto em meios não saturados quanto saturados inconsolidados. Uma das limitações desta tecnologia consiste no fato da mesma ser aplicável apenas para áreas com presença VOCs.

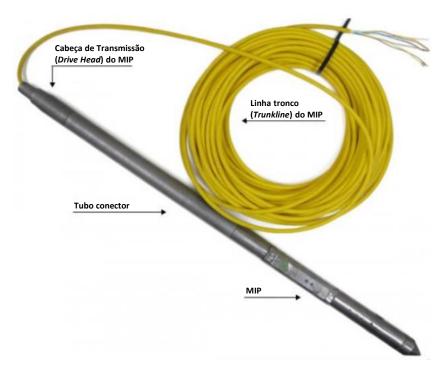


Figura 08 – *Membrane Interface Probe* (MIP). Fonte: Adaptado de Geoprobe, 2017.

A sonda MIP possui aproximadamente 60 cm de comprimento e 57 milímetros (mm) de diâmetro. A sonda pode contemplar sistemas distintos, como o *Membrane Interface Probe* (MIP) utilizado para mapear a presença dos compostos de interesse; o *Hydraulic Profiling Tool* (HPT) que coleta informações de permeabilidade hidráulica subsuperficial do solo, podendo assim indicar o perfil hidráulico do meio; e o dispositivo de *Electrical Conductivity* (EC), ou Condutividade Elétrica, utilizado para medir a condutividade elétrica do solo.



Figura 09 – MIP combinado com HPT e dispositivo EC. Fonte: Adaptado de Geoprobe, 2017.

A sonda do MIP é equipada com uma membrana porosa de politetrafluoroetileno acoplada a uma chapa de aço inoxidável, a qual é aquecida eletricamente até a faixa ótima de temperatura (i.e., de 100 a 120 graus Celsius (°C)) para estimular o particionamento dos VOCs presentes no solo e/ou na água

subterrânea próxima à ponta da sonda, fazendo com que estes compostos se volatilizem, como pode ser visualizado na Figura 10. Os VOCs até um determinado tamanho molecular (i.e., moléculas do tamanho do naftaleno ou menores) difundem-se pela membrana, sob o efeito de um gradiente de concentração. Uma vez que o composto tenha passado pela membrana, ele é transportado por um gás de arraste (i.e., nitrogênio) por uma alça de tubulação (i.e., linha tronco). Os compostos orgânicos são carregados até a superfície, onde passam por três sensores químicos: (1) Detector de fotoionização (PID); (2) Detector de compostos halogenados específicos (XSD); e (3) Detector de ionização de chama (FID), para medição dos hidrocarbonetos de cadeia linear (p.ex., metano) e concentrações elevadas de alguns compostos clorados.

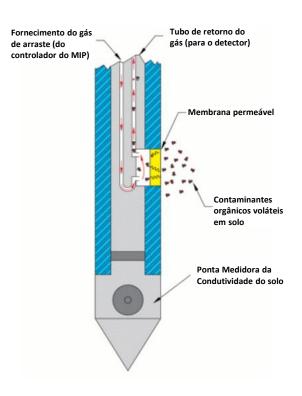


Figura 10 – Princípio da operação do MIP. Fonte: Adaptado de Geoprobe, 2017.

O detector PID consiste em uma lâmpada ultravioleta (UV) de 10,2 elétron volt (eV), montada em uma célula eletrolítica termostaticamente controlada, de baixo volume e fluxo contínuo. A lâmpada UV emite energia e ioniza compostos com potencial de ionização menor do que 10,2 eV. Compostos com potencial de ionização menor do que 10,2 eV incluem compostos orgânicos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, além de outras moléculas, a

exemplo do hexano e etanol. O PID também emite respostas para compostos clorados que possuem átomos de carbono em ligação dupla (Carbono(C)=C), como TCE e PCE. Observa-se que o metanol e a água não são identificados no PID por terem um potencial de ionização superior a 10,2 eV.

O detector FID utiliza uma chama de hidrogênio para promover a combustão dos compostos dentro do gás de arraste. Ele responde a qualquer molécula com uma ligação carbono-hidrogênio (H) (p.ex., metano) e raramente para compostos, como sulfeto de hidrogênio (H₂S), tetracloreto de carbono ou amônia.

O detector XSD consiste em uma sonda de cerâmica, um fio de platina (ânodo) e um grânulo de platina (cátodo) montado no interior de um reator de alta temperatura. O XSD é sensível a átomos de halogêneo, incluindo bromo, cloro e flúor.

As respostas dos detectores (Figura 11) são reportadas em microvolts (μV) , representando as concentrações relativas totais de VOCs. Dada a sobreposição entre as faixas de concentração de VOCs detectadas pelos sensores, os resultados obtidos pelos dois detectores podem ser comparados, de forma a se avaliar uma ampla faixa de concentrações de VOCs nos vapores do solo, no solo propriamente dito e na água subterrânea.



Figura 11 – Sistema de detecção do MIP com três sensores: PID, FID e XSD. Fonte: Geoprobe, 2017.

A sonda também possui um conjunto de dipolos em sua ponta para medição de condutividade elétrica (EC) do solo e eventuais fluidos, na unidade de milisiemens por metro (mS/m). Este valor pode ser usado como indicação de mudanças estratigráficas no ambiente em tempo real. As maiores detecções de EC estão relacionadas comumente a solos mais argilosos devido à maior presença de íons. Analogamente, baixas detecções de EC comumente indicam a presença de solos mais arenosos. A presença de ânions, como o cloreto, pode dificultar a interpretação das detecções de EC.

O sistema HPT cria perfis das propriedades hidráulicas do solo, que podem ser utilizadas para mensurar a permeabilidade e a condutividade hidráulica do local. Este sistema é composto por: (1) controlador de fluxo; (2) bomba; (3) cabo de transferência de água; (4) transdutor de pressão; e (5) barreira permeável.

O rastreio do HPT é realizado simultaneamente com o registro de MIP e EC. À medida que a ferramenta avança, a água é bombeada através do cabo de transferência para dentro do solo, passando através da barreira permeável. A pressão necessária para injetar um fluxo constante no solo, conhecida como a pressão de HPT, é monitorada pelo transdutor de pressão e registrada no computador de campo em função da profundidade. O fluxo de água dentro da formação do solo também é medido e registrado em mililitros por minuto (mL/min) em função da profundidade.

A mensuração da pressão estática (teste de dissipação) também pode ser realizada quando a sonda é paralisada em intervalos discretos. O teste de dissipação proporciona uma estimativa do nível do lençol freático, com base na carga hidráulica imposta sobre a sonda em repouso comparada com a pressão medida na superfície antes de cada sondagem.

Em geral, a eficiência desta técnica depende do tipo de solo, da concentração do contaminante, da saturação, da volatilidade do contaminante, entre outros.

4. Estudo de Caso

O estudo de caso focou em uma área de interesse que apresenta impactos em água subterrânea por VOCs, principalmente benzeno. Neste capítulo são apresentados: o histórico das investigações tradicionais realizadas na área de interesse e os seus principais resultados e *gaps*; as etapas de campo e os resultados das investigações em alta resolução; e os resultados integrados, assim como uma discussão da integração dos resultados. Por fim, é apresentado o novo modelo conceitual do *site*.

4.1. Descrição da Área de Interesse

A área de interesse está situada na borda noroeste da Baía de Guanabara, no município de Duque de Caxias, estado do Rio de Janeiro, Brasil. O mapa de localização da área de interesse é apresentado na Figura 12.



Figura 12 – Localização da área de interesse.

Fonte: Elaboração própria.

A área de interesse é uma subárea de uma planta industrial ("planta") (confidencial). O *layout* da área de interesse pode ser visualizado na Figura 13.

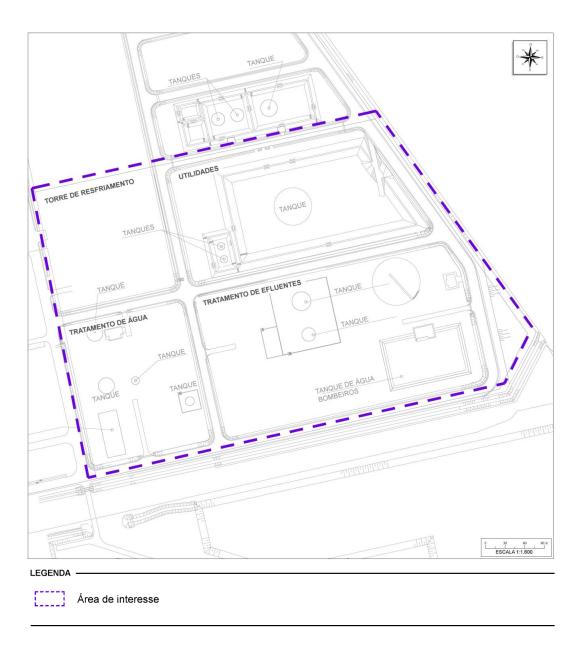


Figura 13 – Layout da área de interesse.

Fonte: Elaboração própria.

O limite inicial da área para fins de gerenciamento de área contaminada englobava as seguintes unidades operacionais da planta: área de utilidades, estação de tratamento de água, estação de tratamento de efluentes e uma parte da área da torre de resfriamento, como apresentado na Figura 13. O limite para fins de gerenciamento de área contaminada foi modificado posteriormente, de acordo com os resultados obtidos durante as investigações realizadas na área e em áreas adjacentes.

4.2. Histórico de Investigações Tradicionais

Os estudos ambientais iniciaram-se em 2012 na planta, devido a um afloramento de material oleoso (LNAPL) em outra área da planta industrial, no limite norte/nordeste. Por conta desse afloramento, uma investigação emergencial foi conduzida, contemplando a instalação de diversos poços de extração e monitoramento na área norte da planta, e a instalação de um poço de monitoramento na área de interesse (PM-12). Foi constatado que o LNAPL presente na porção norte da planta era composto por produtos derivados de petróleo manuseados na planta e apresentavam elevadas concentrações de benzeno em sua composição. O LNAPL gerou uma contaminação em fase dissolvida de compostos orgânicos voláteis na área norte, sendo a pluma de contaminação de benzeno a maior delas em dimensão, e a que apresenta as maiores concentrações historicamente.

De forma a se cumprir as etapas obrigatórias preconizadas na legislação vigente do estado do Rio de Janeiro do gerenciamento de ACs, uma investigação preliminar foi conduzida em agosto de 2013, na planta como um todo.

As seguintes áreas com potencial de contaminação (APs) foram identificadas na área de interesse:

- (1) AP-01: Área dos Tanques de C9+ e Parque de Bombas; e
- (2) AP-02: Área da Torre de *Stripper*.

A localização das APs pode ser visualizada na Figura 14.

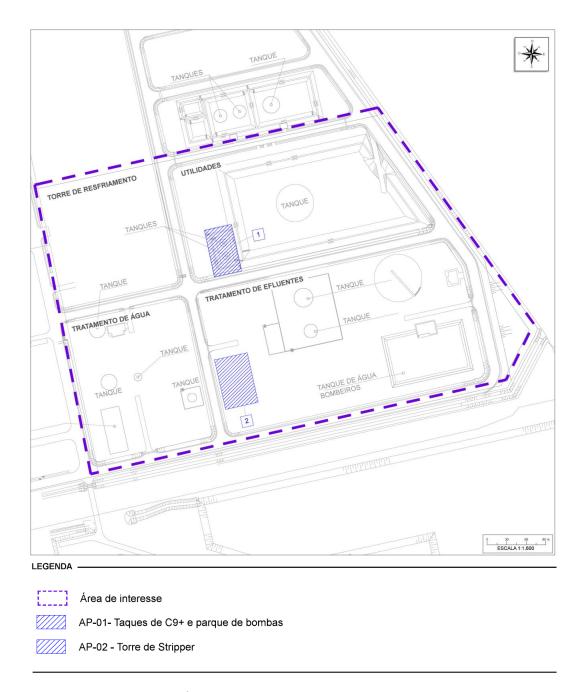


Figura 14 – Localização das Áreas com Potencial de Contaminação (APs). Fonte: Elaboração própria.

Com base nas APs identificadas foi realizada uma investigação confirmatória em fevereiro de 2014, na qual foram realizadas seis sondagens para reconhecimento da geologia local, amostragem de solo e instalação de poços de monitoramento de água subterrânea. Seis poços de monitoramento (PM-43 a 48) foram instalados nesta investigação.

Durante as sondagens foram identificados os seguintes tipos de solo:

- (1) Camada de aterro: composta principalmente por argila arenosa (areia fina a muito fina), de em média 2 m de profundidade, com eventual presença de pedregulhos, vermelho amarronzado;
- (2) Areia pouco argilosa: areia fina a média entre 2 e 3 m de profundidade em média, com o comportamento de um colchão drenante (geotécnico), cinza claro esverdeado;
- (3) Depósito sedimentar turfa: base natural do terreno composta por sedimentos argilo-arenosos, com presença de matéria orgânica e raízes, marrom escuro a preto;
- (4) Argila marinha: camada de argila de origem flúvio-marinha, e com presença de conchas, cinza escura; e
- (5) Alteração rochosa (regolito).

Foi constatado que, na área de interesse, o fluxo de água subterrânea se dispersa de forma radial na área do PM-45 e do PM-46, e tem direção preferencial para leste, em direção a um canal localizado *off-site*, a leste do limite da planta.

Todos os poços de monitoramento foram instalados com a seção filtrante contemplando a camada de areia (colchão drenante), para serem representativos do aquífero freático. A Tabela A, apresentada no Anexo B, mostra os detalhes construtivos dos poços instalados na investigação confirmatória (PM-43 a 48) e do poço instalado na investigação emergencial de 2012 (PM-12).

Não foram identificados impactos em solo na investigação confirmatória. Em água subterrânea, foram identificadas concentrações de compostos orgânicos voláteis acima dos VIs da Resolução CONAMA nº 420/09, principalmente de benzeno (VI = 5 μ g/L) nos poços PM-43, PM-44 e PM-46 no monitoramento realizado em dezembro de 2013. Assim como na área adjacente localizada a norte, o benzeno também foi o composto encontrado em maiores concentrações, e, portanto, foi escolhido como a SQI foco do estudo de caso.

Em setembro de 2014 foi realizado um monitoramento da água subterrânea na área de interesse. Observou-se que, além do PM-43, PM-44 e PM-46, que

apresentaram concentrações de benzeno acima do VI da Resolução CONAMA nº 420/09 em dezembro de 2013, em setembro de 2014 os poços PM-12 e PM-47 também apresentaram concentrações de benzeno acima do VI. Os impactos identificados em água subterrânea em setembro de 2014 no PM-12 e PM-44 foram relacionados à AP-01. Porém, outro centro de massa ou *hot-spot* foi identificado no PM-43, localizado em uma área na qual não foi identificada nenhuma AP. Como não há nenhum poço de monitoramento instalado entre o PM-12 e PM-43, uma pluma de contaminação foi inferida entre eles. Os impactos identificados no PM-45 e PM-46 foram relacionados à AP-02. Já o impacto no PM-47 não pode ser relacionado a nenhuma AP previamente identificada. Com base nesses resultados, constatou-se que os impactos em água subterrânea não foram delimitados na investigação confirmatória, portanto, foi realizada uma investigação detalhada.

A pluma de contaminação em fase dissolvida de benzeno da campanha de monitoramento de setembro de 2014 e a localização dos poços de monitoramento da área de interesse instalados até a etapa da investigação confirmatória são apresentadas na Figura 15. As plumas de contaminação apresentadas neste estudo foram elaboradas no software AutoCAD® da Autodesk, a partir de faixas de concentração pré-determinadas para representar as concentrações identificadas em água subterrânea nos poços de monitoramento existentes.

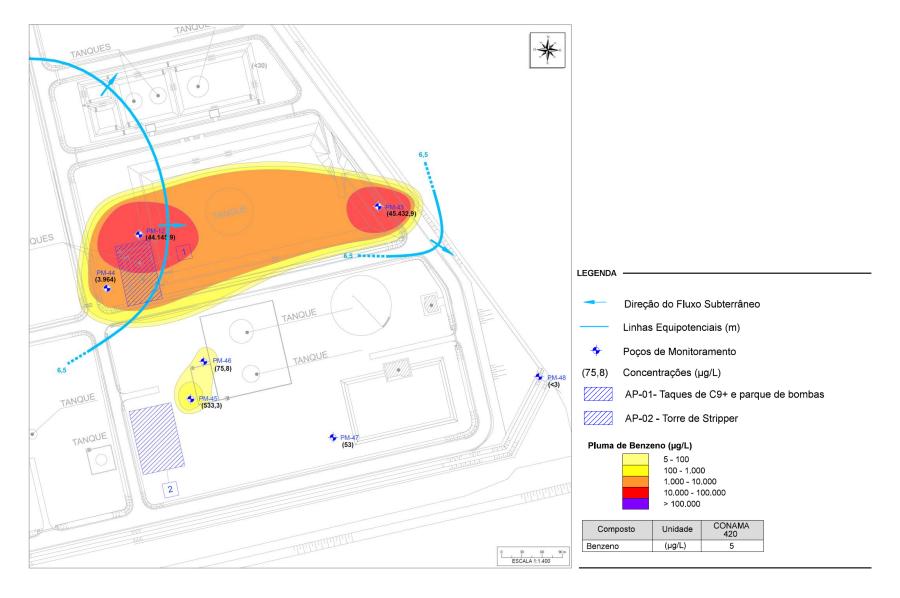


Figura 15 — Pluma de benzeno identificada na área de interesse — Setembro de 2014. Fonte: Elaboração própria.

Na investigação detalhada foi realizada a instalação de sete poços de monitoramento (PM-74 a 80) com o objetivo de obter um melhor entendimento e delimitação dos impactos principalmente por benzeno em água subterrânea. Os poços de monitoramento também foram instalados para serem representativos do aquífero freático. A Tabela A, apresentada no Anexo B, mostra os detalhes construtivos dos poços instalados na investigação detalhada (PM-74 a 80).

Na investigação detalhada também não foi detectado impacto em solo por VOCs. Com relação à água subterrânea, considerando os poços instalados no referido estudo (PM-74 a 80), apenas os poços PM-77 e PM-80 apresentaram concentrações de VOCs acima dos valores de intervenção da Resolução CONAMA nº 420/09, amostrados em janeiro de 2015.

Nas Figuras 16, 17 e 18 são apresentadas as plumas em fase dissolvida de benzeno dos monitoramentos realizados na área em março de 2015, setembro de 2015 e março de 2016, respectivamente, prévios a investigação em alta resolução, assim como a localização dos poços de monitoramento instalados na investigação detalhada.

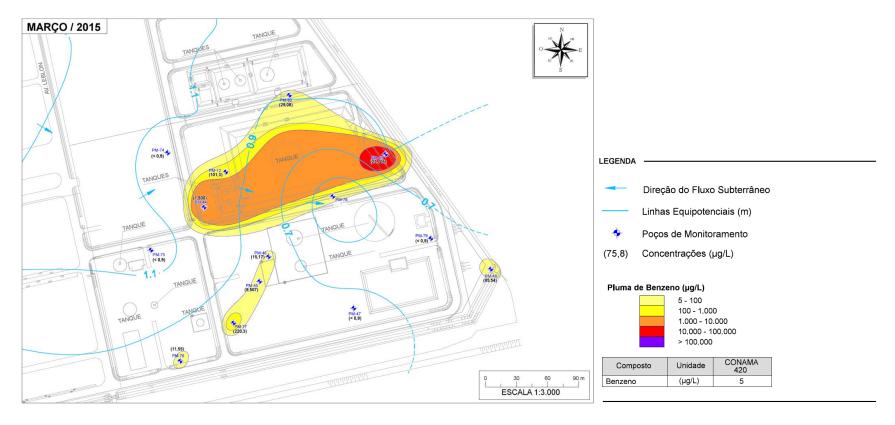


Figura 16 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Março de 2015. Fonte: Elaboração própria.

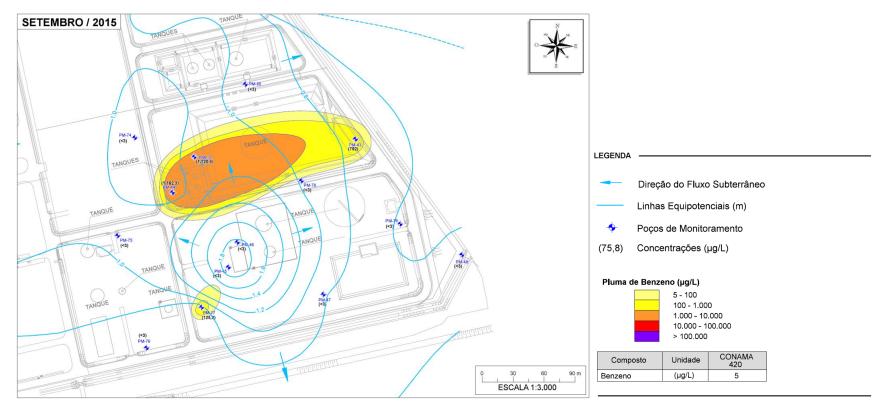


Figura 17 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Setembro de 2015. Fonte: Elaboração própria.

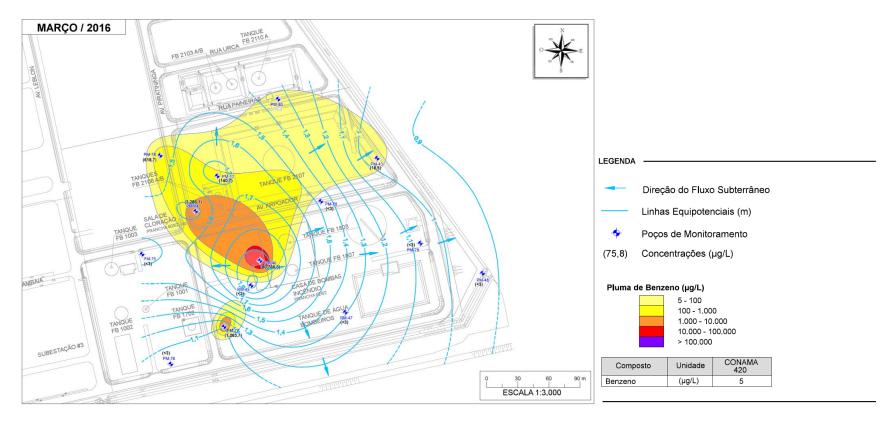


Figura 18 – Pluma de benzeno identificada na área de interesse – Março de 2016. Fonte: Elaboração própria.

Após a condução de investigações tradicionais, em um período de quatro anos, que incluíram a instalação de 14 poços de monitoramento, não foi possível delimitar as plumas de contaminação e/ou identificar todas as fontes da contaminação. Além disso, é provável que existam fontes de contaminação ativas na área com base no comportamento das plumas de benzeno ao longo dos monitoramentos.

Para alcançar a delimitação das plumas e identificação de todos os *hotspots* continuando com a abordagem da investigação tradicional, seria necessária a instalação de mais poços de monitoramento, não sendo possível estimar o número de poços. Considerando que a área de interesse possui aproximadamente 73.000 m² de área, e da mobilidade do benzeno em água subterrânea que pode ser observada pela variação da pluma a cada campanha de monitoramento, o nível de incerteza quanto às localizações dos novos poços de monitoramento necessários para a delimitação das plumas pode ser considerado alto.

Dessa forma, fica clara a importância de ser buscar tecnologias de investigação alternativas, que diminuam a incerteza na identificação das fontes potenciais de contaminação, e na delimitação horizontal e vertical das plumas de contaminação. Com base no tipo de contaminantes presentes na área de interesse (i.e., principalmente VOCs), para atingir o principal objetivo deste estudo, foram aplicados os seguintes métodos de HRSC, em ordem cronológica: (1) investigação passiva de vapores do solo com uso de amostradores PSG; e (2) investigação com uso de MIP.

Vale mencionar que a investigação com uso do MIP é uma técnica relativamente cara ainda no Brasil, sendo o aluguel do equipamento e equipe de operação aproximadamente R\$20.000,0 por dia, atualmente². Tendo em mente o segundo vértice da abordagem tríade, no qual se recomenda a aplicação de estratégias dinâmicas de trabalho, buscando menor tempo e custo, a investigação de vapores do solo, que tem um custo menor, foi conduzida previamente ao uso do MIP. Essa técnica foi escolhida para diminuir as incertezas no entendimento da contaminação da área de interesse do estudo de caso e otimizar o uso do MIP. A

² Cotação realizada em abril de 2017, sendo a cotação do dólar na data: U\$ 1,00 (dólar americano)= R\$ 3,126 (real) (Banco Central do Brasil, 2017).

investigação de vapores do solo tem um custo estimado de aproximadamente R\$1.000,00 por amostrador (transportes Estados Unidos (EUA) / Brasil e análise).

4.3. Investigação Passiva de Vapores do Solo (PSG)

Para a realização da investigação passiva de vapores do solo, o limite da área de estudo foi expandido nesta etapa. A área de estudo contemplou as seguintes áreas operacionais da planta: (1) Subárea A: área de estocagem de insumos da planta; (2) Subárea B: área de utilidades; (3) Subáreas C e D: estação de tratamento de água e estação de tratamento de efluentes; e (4) limite leste do *site*, com base nos seguintes objetivos:

- Subárea A (área de estocagem de insumos): avaliar a influência dos impactos localizados a norte da área de interesse e sua possível contribuição nos impactos em água subterrânea presentes na área de interesse;
- Subárea B (área de utilidades): identificar as fontes de contaminação e os
 hot-spots das plumas de contaminação existentes, e auxiliar na avaliação da
 extensão dos impactos no subsolo;
- Subáreas C e D (estação de tratamento de água e estação de tratamento de efluentes): identificar as fontes de contaminação e os hot-spots das plumas de contaminação existentes, e auxiliar na avaliação da extensão dos impactos no subsolo; e
- Limite do *site*: avaliar se pode estar ocorrendo migração da contaminação para fora do *site* (*off-site*).

4.3.1. Atividades de campo - PSG

A investigação passiva de vapores do solo foi realizada utilizando-se os amostradores PSG. Os amostradores PSG foram distribuídos em uma malha triangular com espaçamento de 15 m por 15 m nas Subáreas A e B, onde se esperava um maior impacto, e 20 m por 20 m nas Subáreas C e D, onde se esperava um impacto moderado. No limite leste da área foram instalados amostradores de 15 em 15 m.

Foram realizados furos de sondagens com profundidade de 1,0 m (zona não saturada) e diâmetro de 1 pol com o uso de trado manual. Os amostradores PSG foram alocados nas sondagens em uma profundidade de aproximadamente 30 cm com auxílio de um arame que envolve o amostrador, o qual foi envolto em um bola de papel alumínio, conforme instruções de instalação. A bola de papel alumínio foi utilizada para tampar o furo da sondagem, e solo da própria sondagem foi utilizado como cobertura. Todos os pontos foram identificados. As áreas de instalação de amostradores PSG não eram áreas pavimentadas. Um passo-a-passo simplificado da instalação em área não pavimentada é apresentado no Anexo C.

Os amostradores PSG foram expostos aos vapores do solo por 14 dias, conforme instruções do laboratório (i.e., Beacon Environmental Services Inc.), para garantir a adsorção dos contaminantes presentes no meio físico ao material adsorvente. Este período de tempo foi escolhido devido à presença de aterro compactado de até 2 m de profundidade em média, de argila pouco arenosa, que é um tipo de solo menos permissivo para a passagem de vapores do que um solo de maior granulometria, como, por exemplo, uma areia.

Durante o período de residência dos amostradores no subsolo, ocorreram atividades não previstas de terraplanagem na Subárea C que ocasionaram na perda de alguns amostradores. Após o período de 14 dias, 189 amostradores PSG foram recuperados e encaminhados para análise laboratorial da massa adsorvida de VOCs, SVOCs e TPH. As localizações de todos os pontos de instalação de amostradores PSG que foram recuperados e analisados, assim como a identificação das subáreas contempladas nesta investigação, são apresentadas na Figura 19.

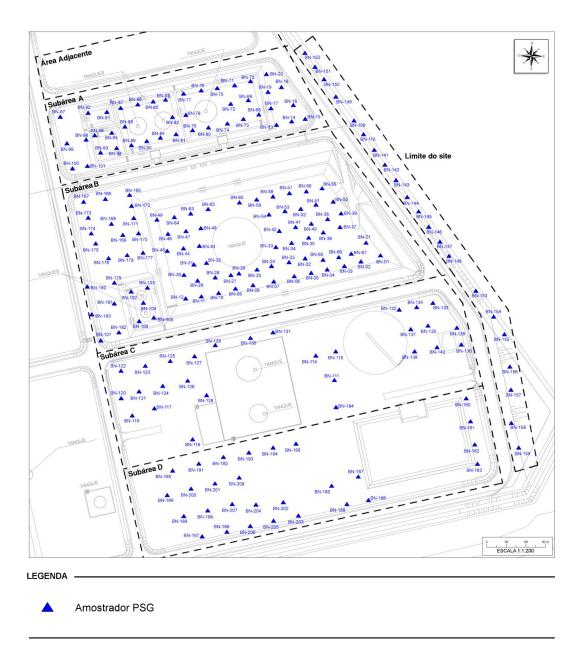


Figura 19 — Malha de amostradores PSG instalados. Fonte: Elaboração própria.

4.3.2. Resultados - PSG

Os resultados de benzeno, TPH Carbono (C)4 a C9 e TPH C10 a C15, obtidos a partir da análise dos amostradores PSG foram mapeados e são apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente. Os resultados foram reportados em valores de massa dos compostos adsorvidos.

A partir do mapeamento dos resultados obtidos na investigação de passiva de vapores do solo com o uso de amostradores PSG foi possível identificar a localização aproximada dos principais *hot-spots*, principalmente nas subáreas A, B e C e uma potencial migração *off-site* da contaminação. Os resultados de benzeno (C_6H_6) foram coerentes com os resultados de TPH C4-C9.

O benzeno (Figura 20) foi detectado principalmente próximo à Caixa de Passagem (CP) 01 (CP-01) na região dos Tanques de Gasolina de Pirólise na Subárea A, na região dos Tanques de C9+ na Subárea B, e próximo à CP-04 na Subárea C. O TPH C4-C9 (Figura 21) foi detectado em maior quantidade próximo à CP-01 na região dos Tanques de Gasolina de Pirólise na Subárea A, próximo aos Tanques de C9+ na Subárea B e próximo à CP-04 na Subárea C, similarmente ao benzeno. Consideráveis quantidades de benzeno e TPH C4-C9 também foram identificadas no dique de contenção do Tanque de Etileno na Subárea B, e o benzeno também foi identificado no limite leste da área. Os resultados de TPH C10-C15 (Figura 22) também indicaram a presença de compostos com uma maior cadeia de carbono, típicos de derivados de petróleo. Esta faixa de TPH foi encontrada em maior quantidade próxima ao Tanque de C9+ na Subárea B e próximo à CP-04 na Subárea C, e próxima ao Tanque de Óleo de Lavagem na Subárea A.

Os resultados identificados na Subárea D foram pontuais e foram associados à migração da pluma de vapores e/ ou fase dissolvida da CP-04 na Subárea C ou a algum impacto proveniente de alguma atividade pontual conduzida na área.

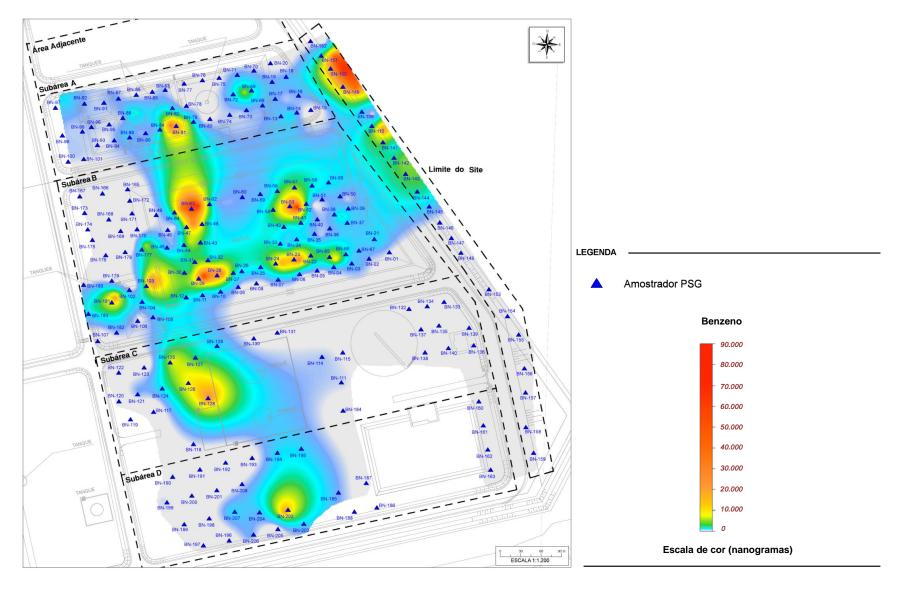


Figura 20 – Resultados da Investigação passiva de vapores do solo – Benzeno. Fonte: Elaboração própria.

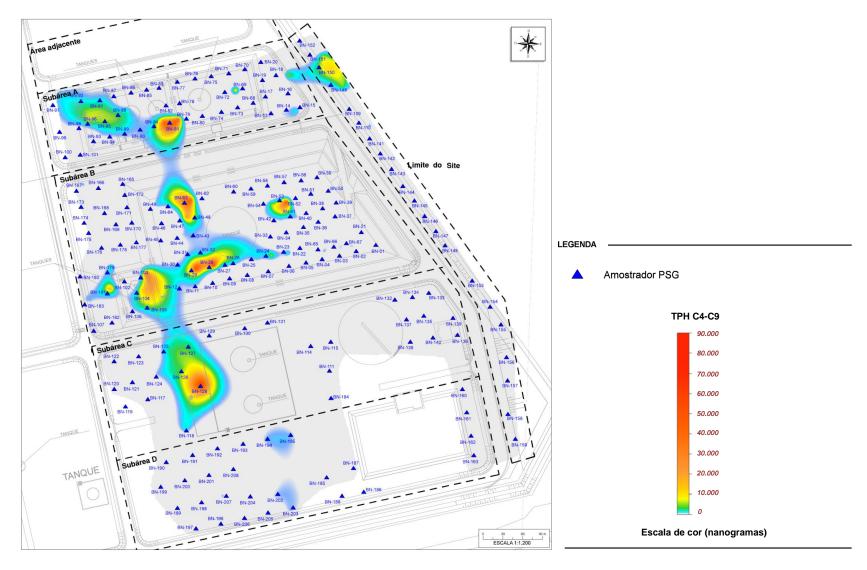


Figura 21 – Resultados da Investigação passiva de vapores do solo – TPH C4 a C9. Fonte: Elaboração própria.

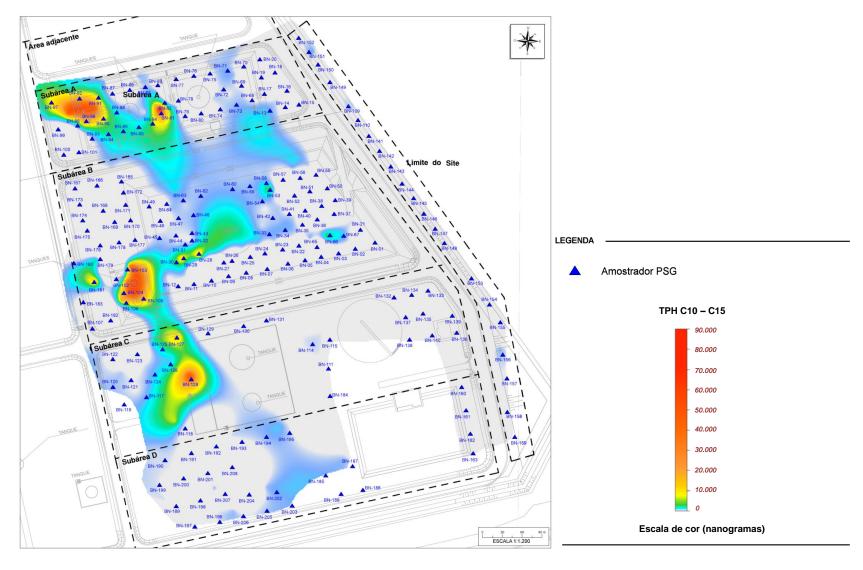


Figura 22 – Resultados da Investigação passiva de vapores do solo – TPH C10 a C15. Fonte: Elaboração própria.

A partir dos resultados obtidos na investigação passiva de vapores do solo foi possível identificar os principais *hot-spots* de contaminação. As prováveis fontes de contaminação que geraram os impactos no subsolo identificados na área de estudo, também foram identificadas, são elas: (1) Tanques de Gasolina de Pirólise/CP-02 e Tanque de Óleo de Lavagem (Subárea A), (2) Tanque de C9+ (Subárea B); e (3) CP-04 (Subárea C). Além disso, foi identificado uma possível migração *off-site* da contaminação, que não havia sido identificada anteriormente, durante a condução de investigações ambientais tradicionais, e é de extrema importância ambiental, devido a presença de um canal no limite leste, que deságua na Baía de Guanabara. Na Figura 23, apresentada a seguir, são identificadas as prováveis fontes de contaminação dos impactos com base nos resultados de benzeno.

Observa-se que a partir do mapeamento dos resultados obtidos na investigação passiva de vapores do solo obteve-se um delineamento horizontal da contaminação, porém esta contaminação pode estar presente em solo e/ou água subterrânea. Adicionalmente, as localizações dos *hot-spots* de contaminação são aproximadas, pois o resultado obtido pelo amostrador PSG não reflete necessariamente a posição exata da pluma em fase dissolvida, visto que a dinâmica de migração dos voláteis na zona não saturada (vadosa) é diferente da dinâmica de migração de contaminantes presentes na zona saturada. Dessa forma, após a utilização desta técnica de investigação, se faz necessária a condução de outra técnica para confirmação dos resultados obtidos. Para a área de interesse, foi escolhida a técnica de investigação com uso de MIP.

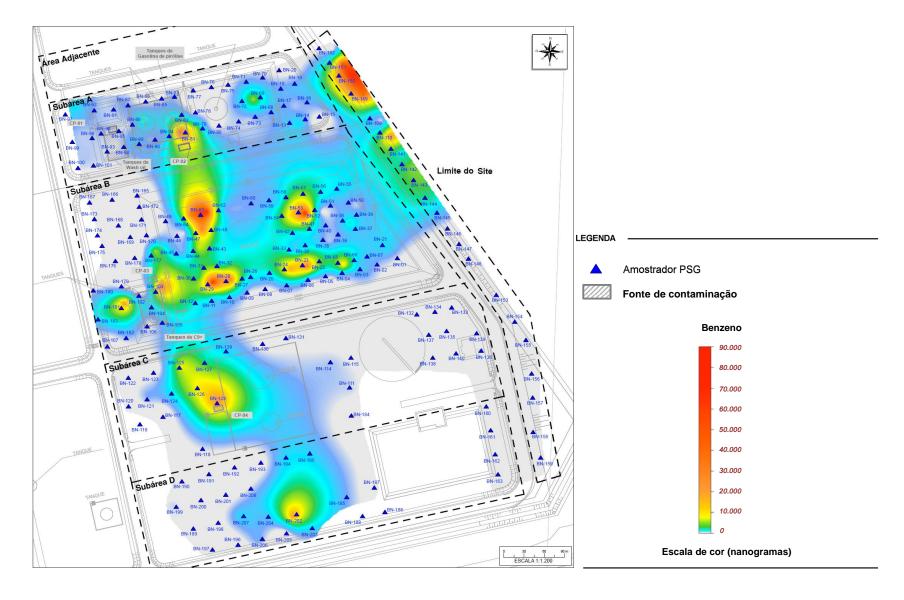


Figura 23 – Prováveis Fontes de Contaminação. Fonte: Elaboração própria.

4.4. Investigação com uso de MIP

O plano de investigação preliminar com uso de MIP foi elaborado com base nos resultados da investigação passivo dos vapores do solo, com o intuito de complementar os resultados obtidos. Uma nova área a norte foi contemplada nesta etapa, denominada "área adjacente". A sonda utilizada neste estudo contempla três sistemas distintos: o MIP, o HPT e o EC, sendo a primeira uma ferramenta de *screening*, e as outras duas, ferramentas de caracterização física. As seguintes seções e malha (*grid*) foram definidas para serem os alvos desta investigação no plano de investigação preliminar:

- Seção I: Limite leste do site;
- Seção II: Limite norte da Subárea A;
- Seção III: Entre a Subárea A e a Subárea B;
- Seção IV: Entre a Subárea B e a Subárea C;
- Seção V: Leste da CP-04, no centro das Subáreas C e D;
- Seção VI: Limite sul da área de interesse; e
- Malha (grid): Dique de contenção do tanque de etileno.

A escolha das áreas de investigação (seções e *grid*) foi realizada com base nos seguintes objetivos:

- Avaliar a presença de contaminação por VOCs na zona vadosa e a zona saturada;
- Delimitar horizontalmente e verticalmente as plumas de contaminação (quando confirmada a presença de impacto);
- Avaliar as potenciais conexões entre a contaminação presente na área norte da área de interesse e na área de interesse (até então sendo consideradas duas plumas, gerenciadas de forma separadas);
- Avaliar o potencial de migração off-site das plumas de contaminação; e
- Confirmar as potenciais áreas fontes de contaminação (primárias e/ou secundárias).

A Figura 24 apresenta o plano preliminar da investigação com uso de MIP.

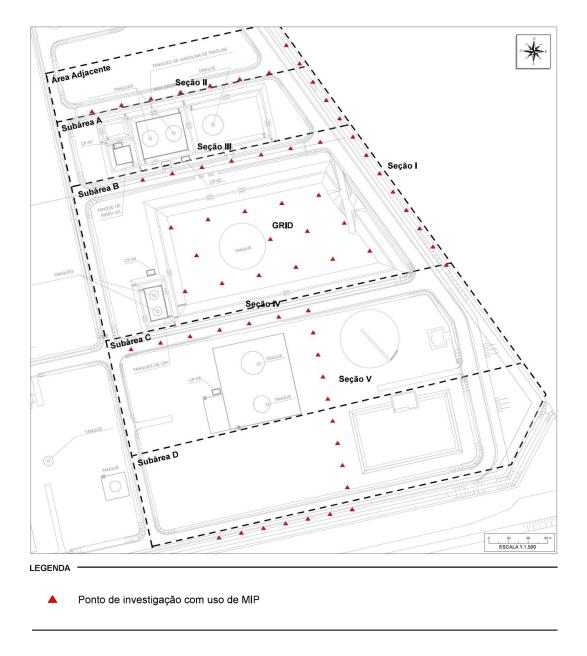


Figura 24 – Plano Preliminar da Investigação com uso de MIP. Fonte: Elaboração própria.

4.4.1. Atividades de campo – MIP

A sonda do MIP foi cravada no solo por meio da tecnologia *direct push*. Durante cada sondagem, foram coletadas e exibidas continuamente pela sonda (em tempo real) as seguintes informações: a condutividade elétrica, os parâmetros de respostas do HPT, as respostas químicas e parâmetros operacionais do MIP, a taxa de velocidade da cravação e a temperatura.

A sonda do MIP foi inserida a uma velocidade de aproximadamente trinta centímetros por minuto (equivalente a 1 pés (*feet*) por minuto). A sonda foi aprofundada até alcançar a camada de argila orgânica e/ou até ser alcançada a delimitação vertical da contaminação. A profundidade variou de acordo com o ponto de sondagem e com as informações obtidas em campo. De forma geral, a sonda foi aprofundada a uma profundidade entre 5 e 7 metros.

A temperatura da chapa de aço da sonda foi controlada durante as sondagens para que a mesma se mantivesse na faixa ótima de temperatura (i.e., de 100 a 120 °C). Quando necessário, a inserção da sonda era interrompida para permitir que a chapa se aquecesse, e se mantivesse na faixa ótima de temperatura durante a perfuração.

Após a conclusão da perfilagem, todas as perfurações foram imediatamente seladas com bentonita e cimento, da base do furo em direção ao topo, de forma a evitar possível contaminação cruzada entre diferentes profundidades no interior da sondagem, e formação de partes com espaços vazios ao longo do furo.

Durante as atividades de campo, a localização de alguns pontos a serem investigados foi modificada com base nos resultados obtidos em tempo real. Modificações do plano de investigação preliminar com uso de MIP são esperadas e ocorrem por ser uma técnica de investigação com resposta em tempo real, sendo, portanto, um trabalho dinâmico que dá abertura para tomadas de decisões a partir dos resultados que vão sendo obtidos ao longo de sua execução. Foram realizadas 51 sondagens para investigação com uso de MIP, as quais foram identificadas com a nomenclatura MIP-01 a MIP-47 e MIP-52 a 55. As localizações dos pontos de MIP realizados são apresentadas na Figura 25. Os pontos MIP-48 a 51 não fazem parte deste estudo.

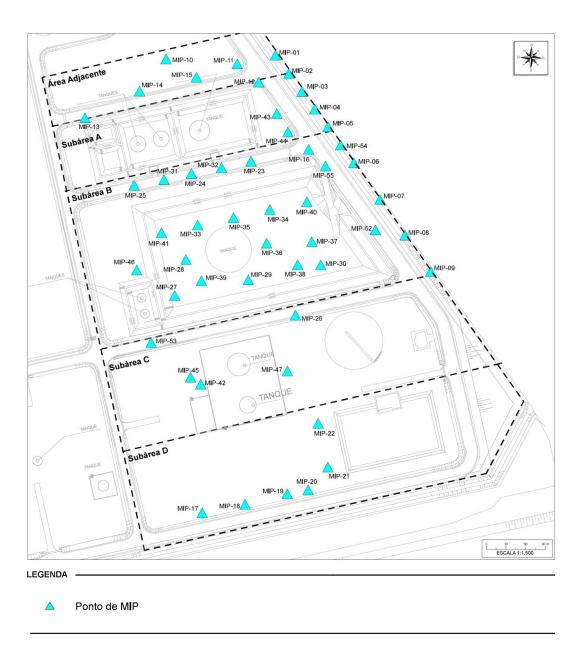


Figura 25 – Localização dos pontos de MIP realizados. Fonte: Elaboração própria.

4.4.2. Resultados – MIP

Os dados de saída do MIP incluem seis gráficos para cada ponto. Em todos os gráficos o eixo Y é referente à profundidade. Os três primeiros gráficos representam as respostas dos detectores químicos: PID, FID e XSD, medidos em μ V. Estes gráficos são apresentados em escala linear, e indicam as concentrações relativas da contaminação presente naquele ponto. O quarto gráfico mostra a estimativa do valor da condutividade (K) da formação, em m/dia, assim como o

nível estático do lençol freático. O quarto gráfico só é apresentado para os pontos nos quais foi realizado teste de dissipação. O quinto gráfico apresenta a pressão do HPT em quilopascal (kPa) e a vazão em mL/min. Em geral, as maiores leituras de pressão HPT e baixas taxas de vazão indicam menor permeabilidade do solo, enquanto que menores leituras de pressão do HPT aliadas a leituras de altas taxas de fluxo indicam maior permeabilidade do solo. O sexto gráfico exibe as respostas do EC em mS/m. Baixas detecções de EC no solo em geral são indicativos de partículas de granulação grossa, como areias e siltes arenosos enquanto que maiores detecções de EC no solo são indicativos de partículas mais finas, tais como argilas e silte argilosos devido à maior presença de íons.

A Tabela B, apresentada no Anexo D, apresenta as profundidades atingidas nas sondagens de MIP, o nível d'água inferido e as máximas detecções dos três sensores químicos (i.e., PID, FID, XSD). Os perfis com os dados de saída encontrados nos principais pontos de MIP, que serão discutidos ao longo da apresentação dos resultados, são apresentados no Anexo E, e foram retirados de um banco de dados online, *Smart Data Solutions* (SmartData, 2017). A seguir é apresentada a interpretação desses perfis.

4.4.2.1. Interpretação dos Perfis de EC e HPT

A interpretação dos perfis de HPT e EC e (Anexo E) indicou a presença de três camadas distintas (aterro, areia e argila orgânica), corroborando com as camadas identificadas durante as sondagens realizadas na investigação confirmatória e investigação detalhada.

No momento em que a sonda atingiu a interface da camada de areia (colchão drenante) com a argila orgânica foi observado um aumento brusco nos valores de EC em todos os perfis. Esse aumento brusco nos valores de condutividade foi associado às elevadas concentrações de sais encontradas na camada de argila orgânica da área, que se encontra em uma bacia sedimentar flúvio-marinha, e sofre influência de uma cunha salina. Adicionalmente, a camada de argila orgânica é mais profunda e, por isso, é influenciada pela cunha salina em maiores proporções.

O aumento acentuado na condutividade foi fundamental para determinação das profundidades das sondagens, já que um dos objetivos desta investigação foi verificar a migração vertical de contaminação para as camadas mais profundas. A sondagem foi aprofundada até a próxima camada (argila marinha), dependendo das respostas obtidas na argila orgânica. Na interface da argila orgânica com argila marinha, foi observada uma diminuição nos valores de EC.

Foram, ainda, realizados 32 testes de dissipação do HPT. Os resultados podem ser observados na Tabela B, no Anexo D. Com base nos resultados obtidos, foi possível estimar que a profundidade inferida do nível d'água varia de 0,50 m até 1,50 m, com valor médio igual a 1,26 m, sendo este valor consistente com valores de nível d'água encontrados no *site* nas amostragens de água subterrânea.

4.4.2.2. Interpretação das Respostas dos Sensores do MIP

Conforme dito anteriormente, o sensor PID emite resposta para compostos orgânicos aromáticos com potencial de ionização inferior a 10,2 eV, e o sensor FID emite resposta para moléculas que possuem ligação carbono-hidrogênio. Com base nos resultados que foram sendo obtidos durante a condução do trabalho de campo, respostas inferiores a 0,3 V foram consideradas "traço" ou *background*.

As principais SQIs da área de interesse (i.e., BTEX) possuem potencial de ionização inferior a 10,2 eV e diversas ligações carbono-hidrogênio (típicas de compostos orgânicos). Portanto, durante as atividades, as detecções simultâneas no sensor PID e FID foram relacionadas à presença dos principais compostos químicos de interesse no local da sondagem.

Detecções apenas no sensor FID foram associadas à presença de metano, pois indicam a ausência de compostos orgânicos aromáticos. O metano é um gás natural, proveniente da decomposição anaeróbica da matéria orgânica e sua ocorrência é esperada na área, em função da existência da camada de argila orgânica.

Nenhuma resposta do sensor XSD superou 0,035 V indicando a ausência de halogenados na área, corroborando com os resultados históricos de monitoramentos realizados na área.

Distribuição de VOCs na Zona Vadosa

O valor médio calculado para o nível d'água (1,26 m) foi utilizado como o limite da zona vadosa na área de estudo. Como dito anteriormente, leituras de PID e FID na zona vadosa foram associadas à presença de compostos orgânicos. As sondagens MIP-04, MIP-05, MIP-06, MIP-10, MIP-11, MIP-24, MIP-33, MIP-42, MIP-45 e MIP-54 apresentaram resultados significativos nos sensores PID e FID (> 0,3 V), indicando um impacto na zona vadosa. As leituras dos pontos MIP-04, MIP-10, MIP-11 e MIP-24 foram consideradas elevadas (>1,0 V). Valores de PID maiores do que 1,0 V são um indicativo de uma possível presença de fase residual no local.

A Figura 26 apresenta as maiores leituras do sensor PID encontrados durante a investigação com uso de MIP na zona vadosa.

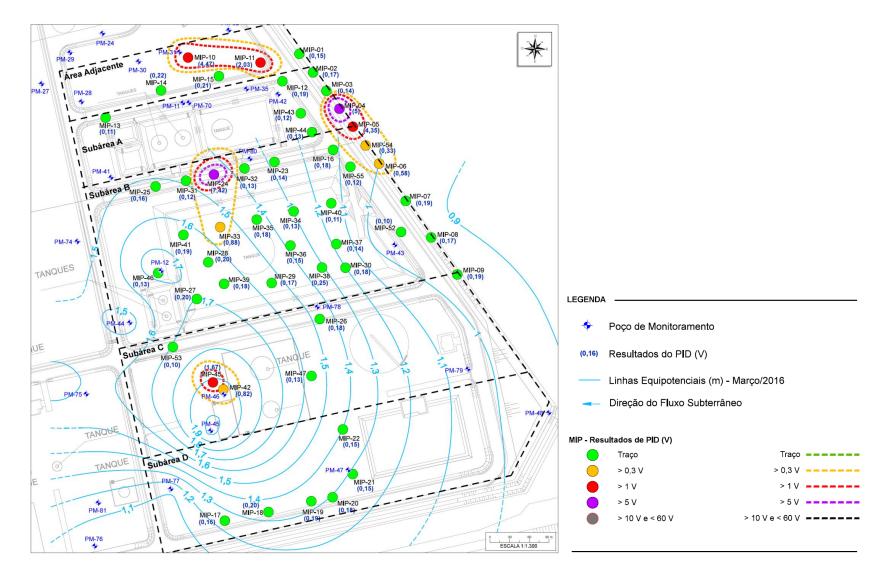


Figura 26 – Resultados de PID na zona vadosa. Fonte: Elaboração própria.

Distribuição de VOCs na Zona Saturada

A análise de dados obtidos da zona saturada teve como objetivo mapear a presença de VOCs na água subterrânea local, identificar potenciais caminhos preferenciais de migração de contaminantes, bem como delimitar verticalmente os impactos observados. O valor médio calculado para o nível d'água (1,26 m) foi utilizado para estimativa da zona saturada.

Das 51 sondagens realizadas, 25 apresentaram resultados significativos nos sensores PID e FID (> 0,3 V), sendo que em 10 delas as leituras foram elevadas (> 1,0 V), indicando a presença de VOCs em concentrações elevadas em fase dissolvida. Valores de PID maiores do que 10 V, como encontrados no MIP-04 e MIP-24, são indicativos de presença de fase livre.

A Figura 27 apresenta as maiores leituras do sensor PID identificadas durante as atividades de MIP na zona saturada.

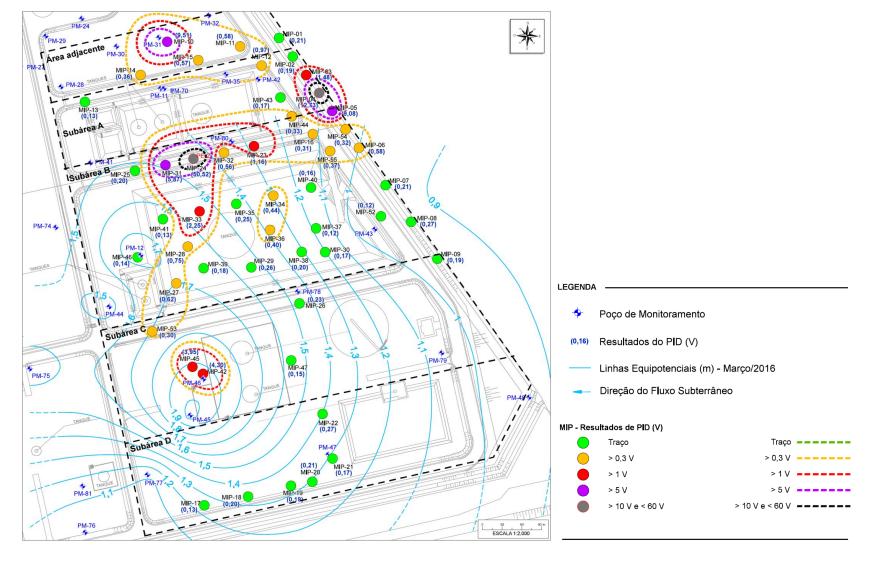


Figura 27 – Resultados de PID na zona saturada. Fonte: Elaboração própria.

4.5. Integração dos Resultados e Discussões

No estudo de caso foi apresentado o processo de investigação ambiental de uma área de interesse contaminada por hidrocarbonetos de petróleo, sendo o contaminante principal o benzeno. Para refinar o CSM, que apresentava muitos *gaps* após a condução de investigações tradicionais, duas investigações em alta resolução (i.e., investigação passiva de vapores do solo com amostradores PSG e investigação com uso de MIP) foram conduzidas na área de interesse.

As técnicas de HRSC foram escolhidas de forma estratégica para minimizar os custos das investigações. A investigação passiva de vapores do solo foi realizada com os principais objetivos de obter um melhor entendimento da contaminação presente em fase dissolvida na área e identificar as fontes de contaminação e *hot-spots* de contaminação. A investigação com uso de MIP foi conduzida para confirmar e complementar os resultados obtidos na investigação passiva de vapores do solo, e delimitar horizontalmente e verticalmente a contaminação. Os resultados obtidos por ambas as investigações identificaram impactos no subsolo principalmente por BTEX.

Para fins de comparação dos resultados obtidos na zona vadosa a partir de ambas as técnicas utilizadas, os resultados obtidos de benzeno por meio da amostragem passiva de vapores do solo e os resultados de PID na zona vadosa por meio da investigação com uso de MIP foram integrados e são apresentados na Figura 27. A partir da integração dos resultados da zona vadosa observou-se que os principais *hot-spots* identificados pela investigação passiva de vapores do solo foram confirmados com o uso de MIP. Observa-se que a área denominada como área adjacente não foi contemplada na investigação passiva de vapores do solo.

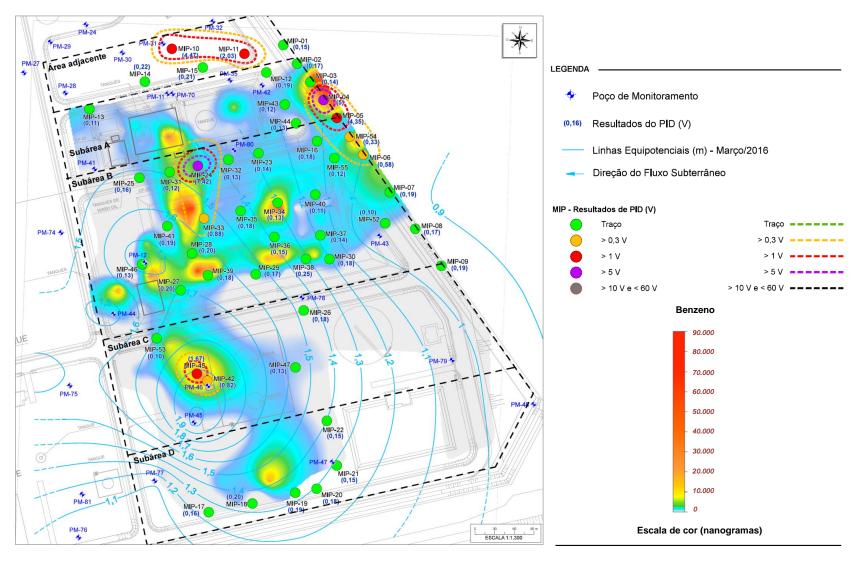


Figura 28 – Distribuição horizontal de VOCs na zona vadosa – Integração dos resultados das investigações em alta resolução (PSG e MIP). Fonte: Elaboração própria.

A partir da interpretação em tempo real dos resultados obtidos na investigação com uso de MIP, foi elaborado um plano de investigação complementar, com o objetivo de quantificar/confirmar os impactos observados nas investigações em alta resolução. No plano de investigação complementar foram contempladas: a instalação de nove poços; a coleta de amostras de solo para análises de VOCs; e a coleta de amostras água subterrânea, para análises de VOCs. A Tabela A, apresentada no Anexo B, mostra os detalhes construtivos dos poços instalados (PM-84 a 90, PM-92 e PE-2).

A Tabela 01 apresenta as justificativas para instalação de cada poço, e a correlação dos resultados de PID encontrados na zona vadosa e zona saturada, com os resultados analíticos obtidos nas amostras de solo e água subterrânea, respectivamente. Todas as amostras de solo foram coletadas próximas à franja capilar (entre 1 m e 1,5 m de profundidade). Um monitoramento geral de água subterrânea foi realizado em setembro de 2016.

Tabela 01 - Investigação Complementar - Justificativas e correlações com o resultado do MIP

Poço	Justificativa	Ponto(s) de MIP relacionado(s)	Resultado máximo de PID na Zona Vadosa (V)	Resultado analítico em solo (mg/kg)*1	Resultado máximo de PID na Zona Saturada (V)	Resultado analítico em água subterrânea (μg/L)*²
PM-84	Avaliar a magnitude dos	MIP-02	0,17	0,136	0,19	93,90
PM-85	impactos identificados no limite leste do <i>site</i> , e delimitar	MIP-04	5	0,166	12,73	63.481,40
PM-86	a contaminação.	MIP-54	0,33	5,44	0,32	107490,1
PM-87	_	Entre o MIP-06 e MIP-07	0,58 e 0,19, respectivamente	0,115	0,58 e 0,21, respectivamente	102,7
PM-88	Avaliar uma possível conexão entre a contaminação identificada próxima a CP-02 e a contaminação identificada na borda leste da unidade.	Entre o MIP-24 e MIP-04	7,42 e 5, respectivamente	61,9	50,52 e 12,73, respectivamente	16.353
PM-89	Quantificar os impactos em água subterrânea e uma potencial conexão entre as plumas existentes na área norte a área de interesse.	MIP-11	2,03	159,8	0,58	6.410
PM-90	Verificar potencial migração vertical da contaminação.	MIP-23	0,14	na	1,16	467,7
PM-92	Verificar se existe conexão entre os impactos observados ao sul da CP-02 e ao norte do tanque de etileno.	Entre o MIP-25 e MIP-33	0,16 e 0,88, respectivamente	na	0,20 e 2,25 respectivamente	118,9
PE-27	Quantificar os impactos em água subterrânea.	MIP-24	7,42	165,5	50,52	LNAPL

Notas: (1) O valor orientador para benzeno estabelecido pela Resolução CONAMA nº 420 para solo industrial é de 0,15 mg/kg; (2) O valor de intervenção para benzeno estabelecido pela Resolução CONAMA nº 420 para água subterrânea é de 5 μg/L; *Valores em negrito encontram-se acima dos valores de referência estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420. na = não analisado

V = Volts; mg/kg = micrograma por quilograma; $\mu g/L = microgramas$ por litro.

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados analíticos das amostras de solo coletadas durante as atividades de instalação de poços de monitoramento confirmaram o impacto identificado na zona vadosa, conforme detalhado a seguir:

- Sondagem PM-85 A amostra de solo coletada na sondagem apresentou concentração de benzeno superior ao valor orientador, confirmando os valores elevados de PID encontrados entre 1 m e 1,5 m no MIP-04;
- Sondagem PM-86 A amostra de solo apresentou concentração de benzeno superior ao valor orientador, confirmando os valores significativos de PID encontrados no MIP-54 entre 0,9 m e 1,5 m;
- Sondagens PM-84 e PM-87 As amostras de solo coletadas nas sondagens apresentaram concentrações de benzeno inferiores ao valor orientador, confirmado os valores traços de PID encontrados nos pontos MIP-02 e MIP-07;
- Sondagem PM-88 A amostra de solo apresentou concentração de benzeno duas ordens de grandeza superiores ao valor orientador confirmando os valores elevados de PID encontrados entre 0,8 m e 1,5 m no MIP-24, e entre 1 m e 1,5 m no MIP-04;
- Sondagem PM-89 A amostra de solo apresentou concentração de benzeno mais de 1000 vezes superior ao valor orientador confirmando os valores significativos de PID encontrados no MIP-11 entre 0,5 a 1,5 m; e
- Sondagem PE-27 A amostra de solo apresentou concentração de benzeno três ordens de grandeza superiores ao valor orientador, confirmando os valores elevados de PID encontrados no MIP-24 (ponto no qual foram encontrados os maiores valores de PID).

Também para fins de comparação, os resultados obtidos na investigação com uso de MIP para a zona saturada (maiores leituras do sensor de PID na zona saturada) e os resultados do monitoramento de água subterrânea realizado em setembro de 2016 foram integrados e são apresentados na Figura 29.

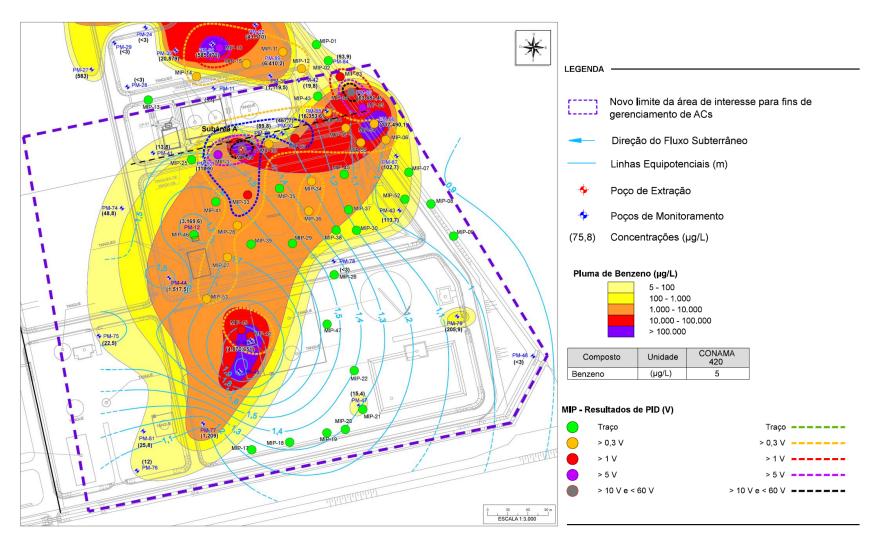


Figura 29 — Distribuição horizontal de benzeno na zona saturada — Integração dos resultados de PID na zona saturada (MIP) e do monitoramento de água subterrânea (Setembro de 2016).

Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser observado na Tabela 01 e na Figura 29, os resultados analíticos das amostras de água subterrânea confirmaram os resultados obtidos pela investigação com uso de MIP e indicaram presença de impacto na zona saturada. Uma avaliação mais detalhada é apresentada a seguir:

- Poços PM-85 e PM-86 (instalados ao lado do MIP-04 e MIP-54, respectivamente): as amostras de água coletadas nos poços apresentaram concentrações de benzeno superiores ao VI. Estas concentrações confirmam os resultados de MIP detectados no limite nordeste da Subárea B, cujas detecções de PID correspondentes foram consideradas como elevadas, por terem sido superiores a 10 V;
- Poços PM-84 e PM-87 (instalados ao lado do MIP-02 e entre o MIP-06 e MIP-07, respectivamente): as amostras de água coletadas nos poços apresentaram concentrações de benzeno superiores ao VI. Estas concentrações confirmam os resultados de MIP detectados no limite nordeste da Subárea B;
- Poço PM-88 (instalado no ponto de MIP-44): a amostra de água subterrânea apresentou concentração de benzeno superior ao VI e compatível com a máxima detecção de PID no ponto de sondagem de MIP-44;
- Poço PM-89 (instalado ao lado do MIP-11): a amostra de água subterrânea apresentou concentração de benzeno superior ao VI e compatível com a máxima detecção de PID no ponto de sondagem de MIP-11;
- Poço PE-27 (instalado ao lado do MIP-24): apresentou produto em fase livre (11 cm de espessura), compatível com os resultados de MIP, uma vez que a sondagem apresentou a detecção de PID mais elevada entre os pontos avaliados;
- Poço PM-90 (próximo ao MIP-23): este poço foi instalado para ser o par multi-nível do PM-80. A amostra de água subterrânea apresentou concentração de benzeno superior ao VI, mostrando que a água subterrânea presente na camada de argila orgânica também apresenta contaminação. Não forma detectados concentrações de compostos mais densos do que a água; e
- Poço PM-92 (instalado entre o MIP-25 e MIP-33): amostra de água subterrânea apresentou concentração de benzeno superior ao VI.

Após as investigações em alta resolução, e uma investigação complementar, que contemplou a instalação de apenas nove poços, é possível afirmar que os resultados obtidos foram determinantes para se obter um CSM mais representativo da área. Os resultados integrados mostram que a distribuição de VOCs em água subterrânea ocorre de forma descontínua ao longo da área de interesse, indicando diferentes fontes de contaminação. Esse resultado foi imprescindível para priorização das próximas ações necessárias em áreas de maior preocupação ambiental, além de priorização de orçamento para os próximos passos.

Vale mencionar novamente que ambas as técnicas não têm o intuito de substituir por completo as investigações tradicionais, mas garantir uma maior exatidão na determinação da localização dos poços de monitoramento a serem instalados, e possibilitar a instalação de um número reduzido de poços. Além disso, como dito anteriormente, cada técnica foi selecionada de forma a aumentar a eficiência da caracterização da área e reduzir os custos finais. A Tabela 02 apresenta as vantagens e limitações identificadas neste estudo das técnicas utilizadas.

Tabela 02 – Vantagens e limitações das técnicas de HRSC utilizadas

Técnica	Vantagens	Limitações			
Amostrador PSG	 Técnica de screening de resposta rápida; Dependendo do site podem ser instalados de 20 a 40 amostradores por dia; Delimita a contaminação horizontalmente; Os resultados representam de forma qualitativa a presença de contaminação em subsuperfície. 	 Aplicável apenas para contaminantes voláteis ou semi-voláteis; Os resultados são leituras indiretas da contaminação, que pode estar presente em solo e/ou água subterrânea; Os resultados não necessariamente refletem a posição exata da pluma em fase dissolvida, visto que a dinâmica de migração dos voláteis na zona não saturada (vadosa) é diferente da dinâmica de migração de contaminantes presentes em água subterrânea. 			
MIP	 Técnica de screening de resposta em tempo real; Detecta VOC em fase gasosa, adsorvida, dissolvida e livre; Pode ser aplicada em zona não saturada e saturada; Delimita a contaminação verticalmente. 	 Aplicável apenas para contaminantes voláteis ou semi-voláteis (clorados e não clorados, além de DNAPL e LNAPL); A resposta do equipamento varia com o tipo de solo e contaminantes presentes e sua volatilidade; Aluguel dos equipamentos ainda tem um custo alto no Brasil. 			

Fonte: Elaboração própria.

Com base nos resultados integrados, foi possível agrupar centros de massas distintos de acordo com as sondagens que apresentaram leituras de PID, bem como suas correlações com os poços de monitoramento instalados, e identificar cinco *hot-spots* e suas respectivas áreas fontes:

- Área da CP-04: Hot-spot 1 MIP-42 e MIP-45 Estas sondagens foram realizadas em uma área muito próxima ao PM-46, que, historicamente, apresentou elevadas concentrações de benzeno. A fonte de contaminação que foi associada a este hot-spot é a CP-04, o qual recebe efluentes derivados de hidrocarbonetos, e deve estar sofrendo vazamentos;
- Área da CP-02: Hot-spot 2 MIP-23, MIP-24, MIP-31 e MIP-32 Estas sondagens foram realizadas na rua ao sul dos tanques de gasolina de pirólise. A fonte de contaminação que foi associada a este hot-spot é a CP-02, que recebe efluentes dos tanques de gasolina de pirólise e deve estar sofrendo vazamentos;
- Porção oeste da bacia de contenção do tanque de etileno: Hot-spot 3 MIP-27, MIP-28 e MIP-33 Estas sondagens foram realizadas dentro da bacia do tanque de etileno. A possível fonte de contaminação é a CP-03, correspondente à caixa de drenagem dos tanques de C9+, e que conecta a parte de fora à parte de dentro da bacia do tanque de etileno. Cabe ressaltar que o poço PM-12, localizado ao lado da CP-03, apresenta histórico de elevadas concentrações de VOCs;
- Porção sul da área adjacente: Hot-spot 4 MIP-10, MIP-11, MIP-12 e MIP-15 Estas sondagens foram realizadas entre a área de interesse e a área adjacente localizada a norte. A fonte de contaminação foi associada às caixas subterrâneas localizadas na região; e
- Limite Leste do site: Hot-spot 5 MIP-03, MIP-04, MIP-05 e MIP-06 Estas sondagens foram realizadas no limite leste da Subárea B. De acordo com as detecções dos pontos de MIP localizados a jusante, a saber: MIP-01, MIP-02, MIP-11, MIP-12, MIP-13, MIP-14, MIP-15 e MIP-43, bem como com os resultados analíticos dos poços de monitoramento existentes e instalados (PM-84), foi possível desconectar as plumas de fase dissolvida localizadas na área de interesse e na área adjacente. A potencial fonte

identificada foi a CP-04, por meio da migração da contaminação encontrada na área, na direção preferencial do fluxo de água subterrâneo.

A hipótese de a contaminação estar seguindo um caminho preferencial a partir da CP-04 foi desenvolvida em função das respostas semelhantes encontradas no MIP-04 e MIP-24. Além disso, próximo aos tanques de gasolina de pirólise, existe uma tubulação suspensa no piperack e que se torna subterrânea ao lado da CP-04. Ela segue em linha reta, passando por baixo da bomba de incêndio até o limite do *site* (próximo ao MIP-04) onde se ramifica. A contaminação pode estar migrando da CP-04 em direção ao limite da unidade pelo espaço anelar (preenchido com areia) existente ao redor da tubulação de incêndio.

Para ilustrar o modelo conceitual refinado, foram elaboradas quatro seções geológicas. As seções foram preparadas combinando os resultados de MIP e os resultados analíticos das amostras de água subterrâneas na amostragem de setembro de 2016.

A seção AA' (Figura 30) apresenta a área do *Hot-spot* 5 (limite leste do *site*). De acordo com os perfis das sondagens MIP que compõem a seção AA', a profundidade da camada de argila varia de 2,70 m a 3,0 m abaixo do nível do solo, e a profundidade das sondagens de MIP/HPT variou de 5,67 m a 7,38 m. Todas as leituras significativas de PID desta seção foram detectadas na camada de areia, delimitando verticalmente os impactos de VOCs.

A seção BB' (Figura 31) apresenta a área do *Hot-spot* 4 (sul da área adjacente a norte). Nesta seção, a profundidade da camada de argila varia de 2,74 m a 3,72 m e a profundidade das sondagens variou de 5,65 m a 7,38 m. Os impactos por VOCs também estão delimitados verticalmente.

A seção CC' (Figura 32) apresenta a área do *Hot-spot* 2 (CP-04). De acordo com os perfis de MIP desta seção, a profundidade da camada de argila inicia-se em 2,59 m, onde os valores da condutividade elétrica (EC) do solo aumentam e a profundidade das sondagens varia de 5,52 m a 8,24 m. Todos os picos de PID das sondagens que compõem esta seção foram detectados na camada de areia, com exceção dos pontos MIP-32 e MIP-23, onde foram detectadas

respostas do sensor PID na camada de argila: 0,5 V (4,47 m) e 1,15 V (4,42 m). Ambas as sondagens foram aprofundadas para delimitação vertical.

A seção DD' (Figura 33) é paralela à seção AA' e as profundidades das sondagens variaram de 5,64 m a 7,16 m. A presença da argila orgânica foi identificada a partir de aproximadamente 3,00 m, onde os foram encontrados maiores valores da EC, correspondente ao início dessa camada. Todos os picos de PID das sondagens que compõem esta seção foram detectados na camada de areia, com exceção do MIP-12, onde o pico de PID (0,9 V) foi encontrado a 5,43 m. A sondagem foi aprofundada até 7,09 m e este foi o único pico de PID observado no perfil. Desta forma, os impactos por VOCs também estão delimitados verticalmente nos pontos desta seção.

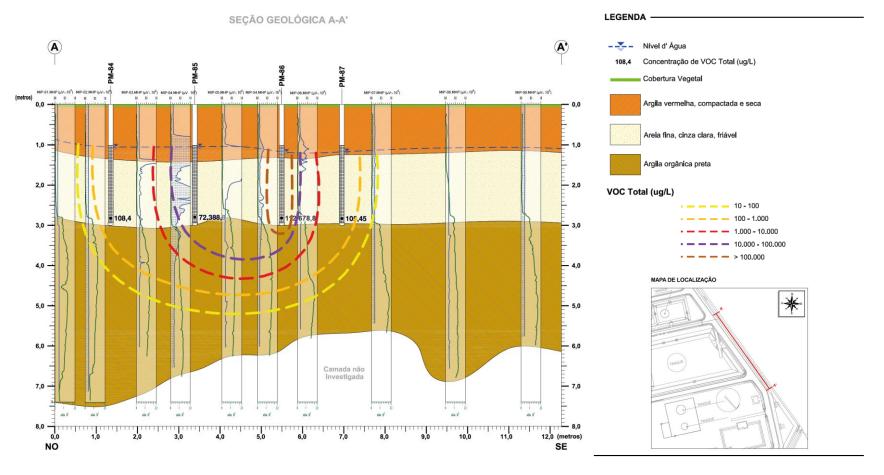


Figura 30 – Distribuição vertical de VOCs – Seção AA'. Fonte: Elaboração própria.

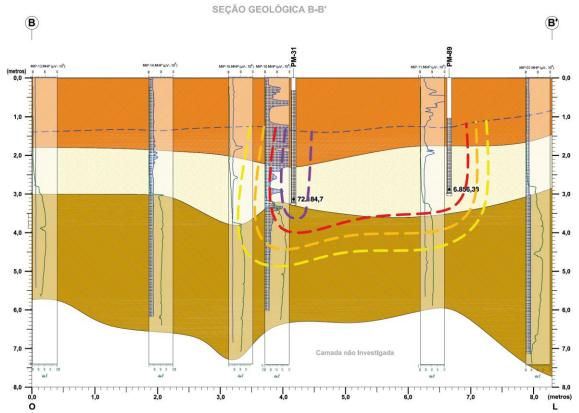
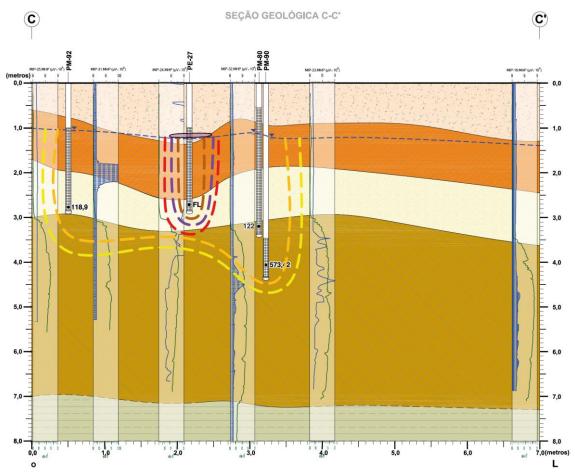
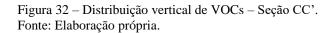
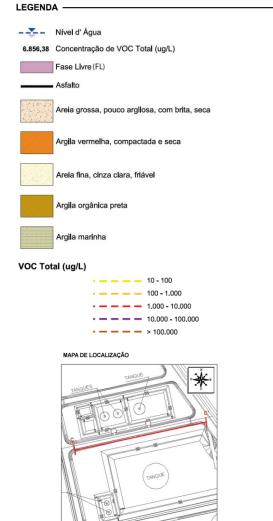


Figura 31 – Distribuição vertical de VOCs – Seção BB'. Fonte: Elaboração própria.

LEGENDA -- - Nível d' Água 6.856,38 Concentração de VOC Total (ug/L) Argila vermelha, compactada e seca Areia fina, cinza clara, friável Argila orgânica preta VOC Total (ug/L) **—** 10.000 - 100.000 **— - > 100.000** MAPA DE LOCALIZAÇÃO







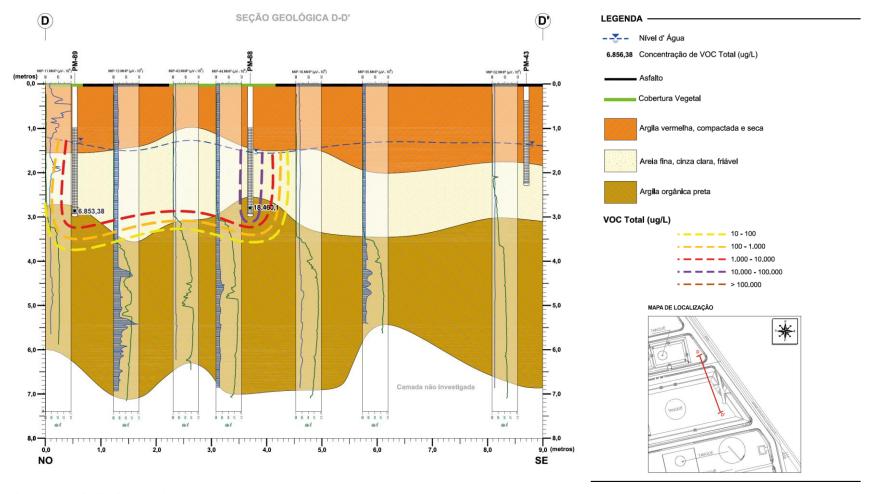


Figura 33 – Distribuição vertical de VOCs – Seção DD'. Fonte: Elaboração própria.

5. Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo principal utilizar diferentes metodologias de investigação para obter um modelo conceitual mais representativo de uma área de interesse, quando comparado com o que é obtido através das técnicas de investigação usualmente adotada no estado do Rio de Janeiro. Os resultados obtidos atendem de forma mais precisa a legislação vigente de gerenciamento de áreas contaminadas.

Duas técnicas de investigação em alta resolução foram escolhidas para se alcançar um modelo conceitual mais representativo da área de interesse que permitisse ações futuras mais eficientes, e de forma a se atender a Resolução CONAMA nº 420/09 e Resolução CONEMA nº 44/12. Cada técnica foi selecionada de forma a aumentar a eficiência da caracterização da área e reduzir os custos finais. Ressalta-se que as técnicas de HRSC ainda são pouco aplicadas no Brasil devido ao baixo nível de exigência dos órgãos ambientais e à falta de conhecimento sobre as tecnologias disponíveis.

Após a investigação passiva de vapores do solo foi possível obter um entendimento geral das posições aproximadas dos *hot-spots* de contaminação, assim como obter um melhor entendimento das prováveis fontes de contaminação. A partir do mapeamento dos resultados obtidos na investigação passiva de vapores do solo obteve-se um delineamento horizontal da contaminação. Ressaltase que as localizações obtidas dos *hot-spots* da contaminação são aproximadas, pois o resultado obtido pelo amostrador PSG não reflete necessariamente a posição exata da contaminação, assim como não identifica verticalmente a localização da contaminação (podendo estar na zona não saturada ou saturada), pois a dinâmica de migração dos voláteis na zona vadosa é diferente da dinâmica de migração de contaminantes presentes na zona saturada.

Com o intuito de complementar os resultados obtidos na investigação passiva de vapores do solo foi conduzida uma investigação com uso de MIP.

Os principais *hot-spots* identificados pela investigação passiva de vapores do solo na zona vadosa também foram identificados e confirmados com o uso de

MIP. Além de complementar e confirmar os resultados obtidos com os amostradores PSG, a investigação com uso de MIP permitiu também a avaliação e delimitação da contaminação verticalmente.

Após as investigações em alta resolução, foi realizada uma investigação complementar que contemplou a instalação de apenas nove poços. Os resultados integrados mostram que a distribuição de VOCs em água subterrânea ocorre de forma descontínua ao longo da área de estudo, indicando diferentes fontes de contaminação. Foi possível agrupar centros de massas distintos de acordo com as sondagens que apresentaram leituras de PID, bem como suas correlações com os poços de monitoramento instalados, e identificar cinco hot-spots, incluindo uma área com presença de LNAPL, que não tinha sido identificado a partir das investigações tradicionais. A detecção de sua presença e delimitação de sua extensão de forma rápida e precisa são primordiais principalmente devido ao fato do LNAPL ser uma fonte de contaminação secundária, que, quando não identificada e removida, permanece contaminando grandes volumes de solo e água subterrânea por longos períodos de tempo. Adicionalmente, foi identificada uma migração off-site da contaminação, de grande preocupação ambiental devido a presença de um canal que, além de ser um bem a se proteger, deságua na Baía de Guanabara.

Com base nos dados gerados, é possível afirmar que os resultados obtidos por meio da investigação passiva de vapores de solo em conjunto com os resultados obtidos com a investigação com uso de MIP foram determinantes para se obter um modelo conceitual mais representativo da área de interesse, e permitiram a obtenção de informações primordiais para delimitação horizontal (amostradores PSG e MIP) e vertical (MIP) das plumas de contaminação. Adicionalmente, com o uso do HPT e EC foi possível obter informações sobre a geologia local (determinação de espessura de camadas e determinação dos litotipos) e hidrogeologia local (determinação de diferentes níveis do aquífero e condutividades hidráulicas).

É possível verificar que, neste estudo de caso, as ferramentas de alta resolução permitiram um avanço significativo no entendimento do modelo conceitual do *site*, reduzindo-se a necessidade de eventuais futuras investigações

convencionais, permitindo a visibilidade de um cenário com menos incertezas para próximas etapas do gerenciamento ambiental da área. Seria improvável obter os mesmo resultados a partir de uma investigação tradicional, nos moldes usualmente aplicados (instalando-se um número mínimo necessário de poços de monitoramento). E para se alcançar um resultado semelhante, seria necessária a instalação de um número grande de poços de monitoramento, o que provavelmente seria realizado durante anos de trabalhos de investigação.

Com base nos resultados e na legislação vigente, os próximos passos imediatos recomendados são: (1) Realizar uma Avaliação de Risco á Saúde Humana e Ecológico para verificar os riscos devido exposição à contaminação presente em fase dissolvida por receptores *on-site*, e *off-site* devido a migração da contaminação identificada no limite leste do *site*; (2) Caso sejam encontrados riscos considerados inaceitáveis para o cenário atual, realizar um estudo de viabilidade de técnicas de remediação e implementar as medidas de intervenção de forma a se atingir níveis de riscos aceitáveis; (3) Realizar a delimitação e remoção do LNAPL detectado (pois sabe-se que o mesmo apresenta concentrações altas de BTEX, além de outros VOCs); e (4) Realizar um estudo de viabilidade de técnicas de remediação para o limite do *site* e implementar as medidas de intervenção de forma a conter a migração *off-site* da pluma de contaminação.

Referências bibliográficas

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR); **Toxicological profile for Benzene**. 2007.

ARAÚJO-MOURA, A.A.C.; CAFFARO FILHO, R.A.; **Panorama do gerenciamento de Áreas Contaminadas no Brasil após a Resolução CONAMA 420/09**. Águas Subterrâneas (2015) 29(2): 202-212. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR 15.492** - **Sondagem de Reconhecimento para fins de Qualidade Ambiental**. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR 15.495-1** e **2** - **Poços** de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulados - Parte 1: Projeto e Construção e Parte 2: Desenvolvimento. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR** 15.515-1 - Passivo Ambiental em Solo e Água Subterrânea Parte 1: Avaliação Preliminar. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR** 15.515-2 - Passivo Ambiental em Solo e Água Subterrânea - Parte 2: Investigação Confirmatória. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR** 15.515-3 - Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea – Parte 3: Investigação Detalhada. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR 15.847** - **Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento - Métodos de Purga**. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR 16.209** - **Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR 16.210** - **Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas - procedimento.** 2013.

AZAMBUJA, E.; CANCELIR, D. B.; NANNI, A.S.; Contaminação dos solos por LNAPL: Discussão sobre diagnóstico e remediação. II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul. Rio Grande do Sul – GEOSUL, Porto Alegre, 2000.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Conversão de Moedas.** Disponível em: http://www4.bcb.gov.br/pec/conversao/conversao.asp>. Acessado em: 13/04/2017.

BEACON ENVIRONMENTAL SERVICES, INC.; **Passive Soil Gas Surveys**. Disponível em: http://www.beacon-usa.com/services/passive-soil-gas-surveys/ Acessado em: 28/04/2017.

BRASIL. Lei nº 6.938 de 1981: Política Nacional do Meio Ambiente. 1981.

BRASIL. Constituição (1988); **Constituição da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 1988. 292 p.

BREDARIOL, C. S.; Conflito Ambiental e Negociação, Para uma Política Local de Meio Ambiente. Dissertação - UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro. 2001.

CLAYTON, G.D.; CLAYTON, F.E.; **Patty's Industrial Hygiene and Toxicology**. Volumes 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F: Toxicology. 4th ed. New York, NY: John Wiley & Sons Inc. 1994.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado De São Paulo. Diretoria de Controle de Licenciamento Ambiental. 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); **Decisão de Diretoria nº 038/2017/C**. Diretoria Plena. 2017.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO (CONEMA); **Resolução nº 44**. 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); **Resolução nº 420**. 2009.

CONTAMINATED SITE CLEAN-UP INFORMATION (Clu-in); **High Resolution Site Characterization.** Disponível em: https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/index.cfm>. Acessado em: 25/08/2016.

COUTINHO, B.R.; Caracterização de áreas contaminadas através de ensaios in situ. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil – Programa de Pós-Graduação. PUC-Rio. 2002.

CUNHA, R.C. de A.; Avaliação de Riscos em Áreas Contaminadas por Fontes Industriais Desativadas – Estudo de Caso. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. USP. 1997.

FINK, D.R.; **Legislação Ambiental Aplicada**. In: PHILIPPI Jr., Arlindo. Saneamento Saúde e Ambiente. Editora Manole, 2008.

FREIRIA, R.C.; Aspectos Históricos da legislação Ambiental no Brasil: Ocupação e Exploração Territorial ao Desafio da Sustentabilidade. História e Cultura, Franca, v. 4, n.3, p. 157-179. 2015.

GEOPROBE; **MIP** (**Membrane Interface Probe**). Disponível em: http://geoprobe.com/mip-membrane-interface-probe> Acessado em: 28/04/2017.

HAIDER, K.; JAGNOW, G.; KOHNEN, R.; LIM, S.U.; **Degradation of chlorinated benzenes, phenols and cyclohexane derivatives by benzene and phenol utilizing soil bacteria under aerobic conditions.** Archives of Microbiology 96:183-200. 1974.

HARDMAN, J.G.; LIMBIRD, L.E.; MOLINOFF, P.B.; RUDDON R.W.; GOODMAN A.G. Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. 9th ed. New York, NY: McGraw-Hill. 1996.

HENDGES, A.S.; **O que é passivo ambiental**. 2013. Disponível em: https://www.ecodebate.com.br/2013/09/23/o-que-e-passivo-ambiental-artigo-de-antonio-silvio-hendges/, acessado em: 28/02/2017.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA); Gerenciamento de Áreas Contaminadas do Estado do Rio de Janeiro. Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas – 2ª Edição. 2014.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA); **Gerenciamento de Áreas Contaminadas do Estado do Rio de Janeiro**. Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas – 3ª Edição. Dezembro, 2015a.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA); **Resolução INEA nº 122**. Julho, 2015b.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA); **Avaliação de Áreas Contaminadas**. Disponível em: http://200.20.53.3:8081/Portal/MegaDropDown/Licenciamento/GestaodeRiscoAmbientalTec/AvaliacaodeAreasContaminadas/index.htm&lang=> . Acessado em: 16/01/2017. 2017a.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA); **Instrumentos de Licenciamento**. Disponível em: http://200.20.53.7/IneaPortal/Conteudo.aspx?ID=5FF15BC5-FEB7-4420-834D-79FA5C0B6C3C>. Acessado em: 15/04/2017. 2017b.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA); Gerenciamento de Áreas Contaminadas do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Palestra ministrada pela Renata Matta no 1º Workshop de áreas Contaminadas. Maio de 2017. 2017c.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC); **Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPL**. April, 2009a.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC); Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals. December, 2009b.

INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC); List of classifications. Volume 1-119. 2017.

JACCOUD, C.; Perspectivas Normativas para o Licenciamento Ambiental no Brasil sob o viés dos Projetos de Lei apresentados no Congresso Nacional e de Sistemas de Licenciamento no Âmbito dos Estados. Disponível em: http://www.ambientelegal.com.br/licenca-ambiental-e-os-projetos-em-curso-no-congresso-nacional/>. Acessado em: 19/04/2017.

KIM, J; CORAPCIOGLU, M. Y.; **Modeling dissolution and volatilization of LNAPL sources migrating on the groundwater table**. Journal of Contaminant Hydrology 65, 137-158. 2003.

MINISTRY OF ENVIRONMENT OF NEW ZEALAND (MOENZ); **What is contaminanted land**. Disponível em: <a href="http://www.mfe.govt.nz/land/risks-contaminated-land/about-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand/what-contaminated-land-new-zealand

MOREIRA, C.A.; DOURADO, J.C.; Análise de Contaminantes de Fase Líquida Não Aquosa (NAPLs) por aplicação de Método Eletromagnético Indutivo (EM). Revista Geofísica (2005) 23(3): 213-229. 2005.

REINHARD, M.; SHANG, S.; KITANIDIS, P.K.; ORWIN, E.; HOPKINS, G.D.; BELLER, H.R.; LEBRON, C.A. In situ BTEX biotransformation under intrinsic and nitrate- and sulfate-reducing conditions. 211th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, Louisiana. 211(1-2). 1999.

REMEDIATION TECHNOLOGIES DEVELOPMENTE FORUM (RTDF); The Basics: Understanding the Behavior of Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPLs) in the Subsurface. February, 2005.

RODRIGUES JR., J.J.; **Proposta Metodológica para Gerenciamento de Áreas Contaminadas: uma Aplicação no Estado do Rio de Janeiro.** 100p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). PPE/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ. 2003.

SALANITRO, J.P.; The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifers. Ground Water Monitoring and Remediation 13: 150-161. 1993.

SÁNCHEZ, L.E.; A Desativação de Empreendimentos Industriais: Um estudo sobre o Passivo Ambiental. Tese de Doutorado (Livre-Docência), 178 pp.; Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.

SANTOS, A.D.DOS; FERREIRA, A. N.; GOBATTO, G.; RIYIS, M. T.; Aprimoramento do modelo conceitual da área através do uso de ferramentas

de investigação em alta resolução. InterfacEHS - Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, Vol. 10 n° 2. Dezembro de 2015.

SILVA, R.F.G.DA.; Gestão de Áreas Contaminadas e Conflitos Ambientais: O Caso da Cidade dos Meninos. Dissertação - UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro. 2007.

SILVA, R.L.B.; Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública) — Departamento de Saneamento Ambiental/Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002.

SMARTDATA. **Smart Data Solutions.** Disponível em: < https://www.smartdata-solutions.com/>. Acessado em: 02/04/2017.

SUTHERSON, S.; KOONS, B.; SCHNOBRICH, M.; **Contemporary Management of sites with Petroleum LNAPL Presence**. Groundwater Monitoring & Remediation 35, no 1. Winter, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA); Light Nonaqueous Phase Liquids. EPA/540/S-95/500. 1995.

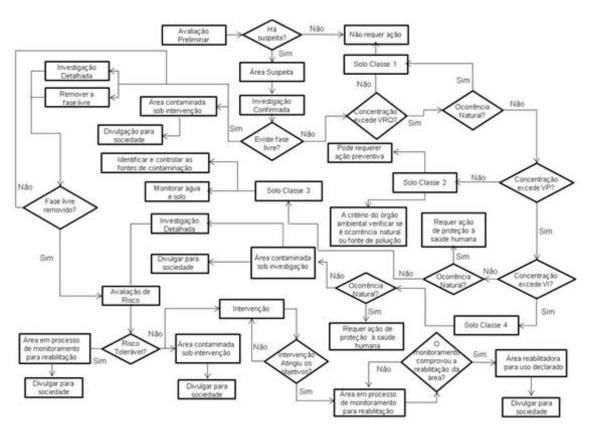
UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA); **Summary of the Triad approach**. March, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA); A Decision-Making Framework for Cleanup of Site Impacted with Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPL). EPA 542-R-04-011. March, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA); **Brownfields and Land Revitalization Highlights**. 2009.

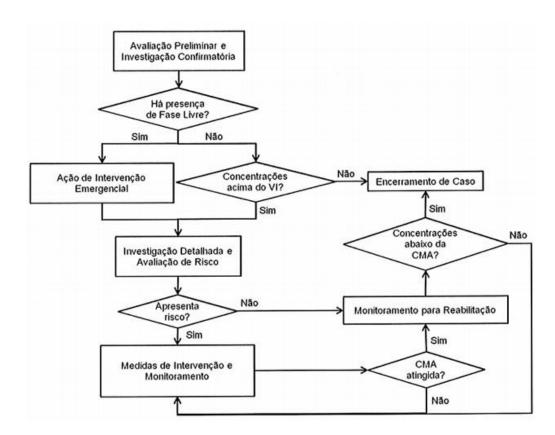
UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA); Best Management Practices: Use of Systematic Project Planning Under a Triad Approach for Site Assessment and Cleanup (EPA-542-F-10-010). 18 p. Estados Unidos da América: 2010.

Anexo A - Fluxogramas de Gerenciamento de Áreas Contaminadas



Fluxograma A – Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas segundo a Resolução CONAMA nº420/09.

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA n°420/09.



Fluxograma B - Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas segundo a Resolução CONEMA n°44/12. Fonte: Adaptado de Resolução CONEMA n°44/12.

Anexo B - Detalhes construtivos dos poços

Tabela A - Detalhes construtivos dos poços instalados

Poço	Ano de	Profundidade	Seção Filtrante (m)			
	instalação	(m)	Торо	Base		
PM-12	2012	3,50	0,50	3,50		
PM-43	2013	2,62	0,62	2,62		
PM-44	2013	3,72	0,72	3,72		
PM-45	2013	2,46	0,46	2,46		
PM-46	2013	2,63	0,63	2,63		
PM-47	2013	3,75	0,75	3,75		
PM-48	2013	2,83	0,83	2,83		
PM-74	2015	3,30	0,30	3,30		
PM-75	2015	3,40	0,40	3,40		
PM-76	2015	3,96	0,96	3,96		
PM-77	2015	3,60	0,60	3,60		
PM-78	2015	3,62	0,62	3,62		
PM-79	2015	3,27	0,27	3,27		
PM-80	2015	3,30	0,30	3,30		
PM-81	2016	3,80	0,80	3,80		
PM-82	2016	3,50	0,50	3,50		
PM-83	2016	3,50	0,50	3,50		
PM-84	2016	3,00	1,00	2,00		
PM-85	2016	3,00	1,00	2,00		
PM-86	2016	3,00	1,00	2,00		
PM-87	2016	3,00	1,00	2,00		
PM-88	2016	3,00	1,00	2,00		
PM-89	2016	3,00	1,00	2,00		
PM-90	2016	3,50	2,50	3,50		
PM-92	2016	3,20	0,20	3,20		

Fonte: Elaboração própria.

Anexo C - Instalação dos amostradores PSG

Este passo-a-passo simplificado da instalação dos amostradores PSG foi elaborado com base nas informações disponíveis pela Beacon Environmental Services Inc. em seu website (http://www.beacon-usa.com/).



Após a realização do furo de sondagem, seguir com a instalação do amostrador PSG. Esticar o arame que envolve o amostrador, que auxiliará no posicionamento e instalação do amostrador.

Figura A: Instalação dos amostradores PSG - Etapa 1 Fonte: Beacon Environmental Services Inc., 2017



Realizar a trocar da tampa de viagem para a tampa de amostragem, que possui uma membrana microporosa metálica que permite o fluxo de vapores.

Figura B: Instalação dos amostradores PSG - Etapa 2 Fonte: Beacon Environmental Services Inc., 2017



Prender uma bola de papel alumínio na ponta do arame que está conectado ao amostrador.

Figura C: Instalação dos amostradores PSG - Etapa 3 Fonte: Beacon Environmental Services Inc., 2017



Inserir o amostrador no furo de sondagem. A bola de alumínio deve cobrir o furo de sondagem.

Figura D: Instalação dos amostradores PSG - Etapa 4 Fonte: Beacon Environmental Services Inc., 2017



Cobrir a sondagem com solo, deixando a ponta do arame posicionada para fora, para facilitar a identificação e remoção do amostrador.

Figura E: Instalação dos amostradores PSG - Etapa 5 Fonte: Beacon Environmental Services Inc., 2017

Anexo D - Tabela de Resultados do MIP

Tabela B - Principais Resultados das Sondagens de MIP

Sondagem	Profundidade total	Nível d'água inferido	Sensor FID		Sensor PID		Sensor XSD	
	(m)	(m)	Resultado (V)	Profundidade (m)	Resultado (V)	Profundidade (m)	Resultado (V)	Profundidade (m)
MIP-01	7,38	0,8	0,205	3,54	0,206	4,88	0,00618	3,35
MIP-02	7,36	-	1,183	2,68	0,189	4,25	0,00549	2,67
MIP-03	6,26	0,5	0,910	1,42	1,482	1,43	0,00404	6,02
MIP-04	6,77	1,2	4,171	1,14	12,728	1,43	0,03450	5,36
MIP-05	6,26	-	2,414	1,55	9,076	1,58	0,00420	6,02
MIP-06	5,82	-	0,129	3,63	0,576	1,10	0,01801	3,03
MIP-07	5,67	-	0,080	2,56	0,213	1,49	0,00450	1,84
MIP-08	6,8	-	1,792	3,15	0,272	3,26	0,00656	6,04
MIP-09	5,99	-	0,481	2,96	0,194	0,14	0,00427	5,75
MIP-10	6,25	-	5,000	1,48	9,509	1,34	0,00572	0,88
MIP-11	5,88	1,2	5,000	0,49	2,029	0,56	0,00543	4,77
MIP-12	7,16	-	2,265	4,33	0,967	5,43	0,00877	5,43
MIP-13	5,65	1,4	0,046	1,94	0,134	3,37	0,00488	3,61
MIP-14	6,4	1,3	0,549	0,70	0,363	2,06	0,00580	5,56
MIP-15	7,07	1,20	2,641	0,72	0,573	1,78	0,00610	0,85
MIP-16	7,10	1,45	0,234	2,04	0,313	4,77	0,00481	2,35
MIP-17	5,67	-	0,770	3,37	0,160	0,73	0,00420	3,41
MIP-18	5,61	1,40	0,279	2,29	0,198	0,87	0,00511	2,38
MIP-19	5,58	1,40	1,747	1,02	0,190	1,51	0,00343	2,39
MIP-20	6,31	-	0,114	1,78	0,210	2,07	0,00351	1,51
MIP-21	5,59	1,30	3,165	1,42	0,169	2,01	0,00496	1,42
MIP-22	6,75	-	3,678	3,05	0,268	3,58	0,02709	4,92
MIP-23	7,07	1,40	0,974	3,46	1,160	4,42	0,00923	4,42
MIP-24	6,89	-	7,911	1,62	50,520	1,62	0,00565	3,84
MIP-25	5,56	1,30	0,121	2,39	0,199	2,35	0,00572	2,56

Sondagem	Profundidade total	Nível d'água inferido	Senso	or FID	Sensor PID		Sensor XSD	
	(m)	(m)	Resultado	Profundidade	Resultado	Profundidade	Resultado	Profundidade
			(V)	(m)	(V)	(m)	(V)	(m)
MIP-26	5,40	1,20	3,765	1,75	0,231	1,89	0,00641	2,44
MIP-27	7,10	1,35	0,302	1,26	0,623	4,72	0,00595	6,87
MIP-28	5,61	1,50	1,734	3,58	0,751	2,35	0,00534	3,70
MIP-29	5,58	1,40	0,310	1,20	0,260	2,10	0,00572	2,39
MIP-30	5,59	1,50	3,175	4,48	0,176	0,50	0,00435	0,99
MIP-31	5,52	0,90	0,664	2,33	5,873	1,92	0,00542	2,33
MIP-32	8,24	-	2,011	4,22	0,555	4,47	0,00549	6,20
MIP-33	5,59	1,50	4,448	1,83	2,249	2,10	0,00435	0,99
MIP-34	7,13	1,35	1,391	3,76	0,443	3,66	0,00679	3,70
MIP-35	5,55	-	0,863	3,43	0,255	3,49	0,00588	3,43
MIP-36	7,10	-	0,323	4,88	0,402	4,50	0,00435	4,89
MIP-37	5,56	1,40	0,067	5,12	0,135	1,23	0,00572	5,00
MIP-38	7,10	1,50	4,875	1,19	0,248	1,23	0,00504	4,51
MIP-39	5,58	1,30	4,172	1,30	0,178	0,75	0,00481	0,00
MIP-40	7,42	0,50	5,000	3,64	0,165	3,93	0,00671	1,36
MIP-41	5,52	0,90	1,073	2,42	0,194	0,96	0,00427	5,17
MIP-42	6,25	1,50	0,495	1,68	4,302	1,68	0,00496	5,14
MIP-43	6,46	1,30	1,022	0,87	0,166	5,46	0,00458	0,87
MIP-44	7,09	1,40	0,295	3,54	0,335	4,54	0,00366	5,44
MIP-45	5,24	1,30	4,648	1,66	3,947	1,66	0,00412	4,89
MIP-46	5,62	1,25	0,046	2,70	0,143	2,88	0,00656	5,00
MIP-47	5,41	-	0,069	2,51	0,153	3,73	0,00603	4,77
MIP-52	7,10	1,50	3,737	2,58	0,124	2,62	0,00465	4,33
MIP-53	5,53	-	1,214	3,32	0,298	2,68	0,00374	4,75
MIP-54	6,25	1,00	0,093	1,10	0,332	1,13	0,00435	1,78
MIP-55	5,64	1,40	2,481	3,61	0,376	4,28	0,00565	3,95

Fonte: Elaboração própria.

Notas:

"-" teste de dissipação não realizado m – metro V - Volts

Anexo E - Gráficos de saída do MIP/HPT/EC

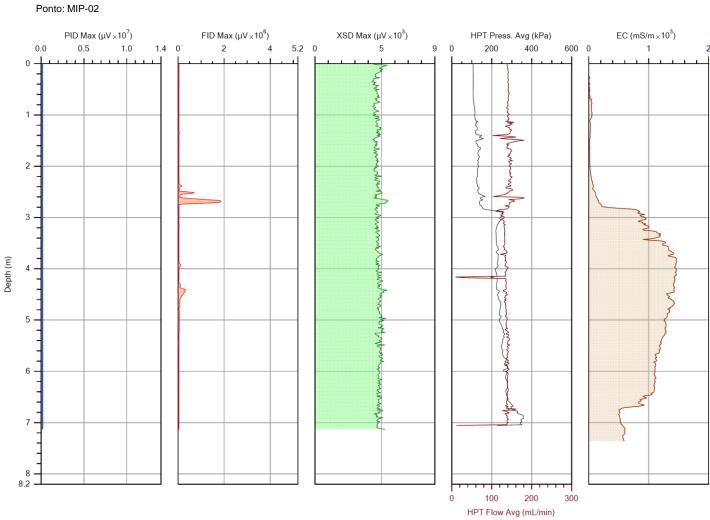


Gráfico A: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-02. Fonte: SmartData, 2017.

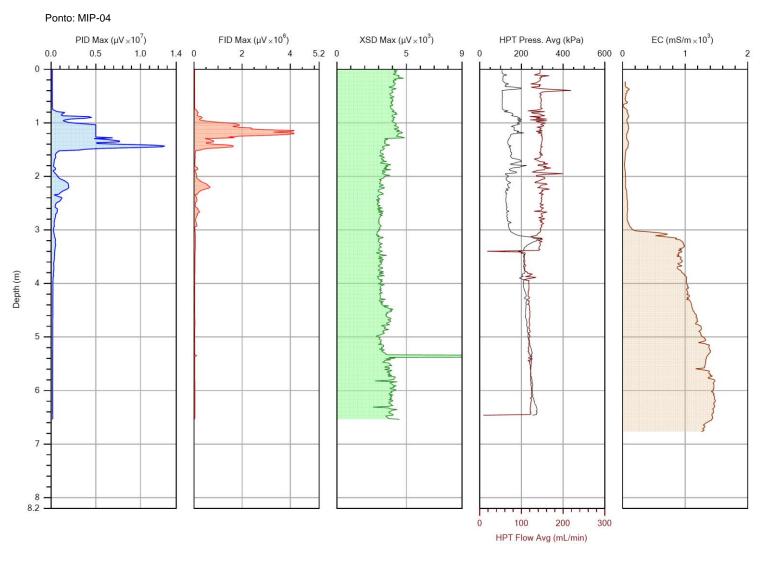


Gráfico B: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-04. Fonte: SmartData, 2017.

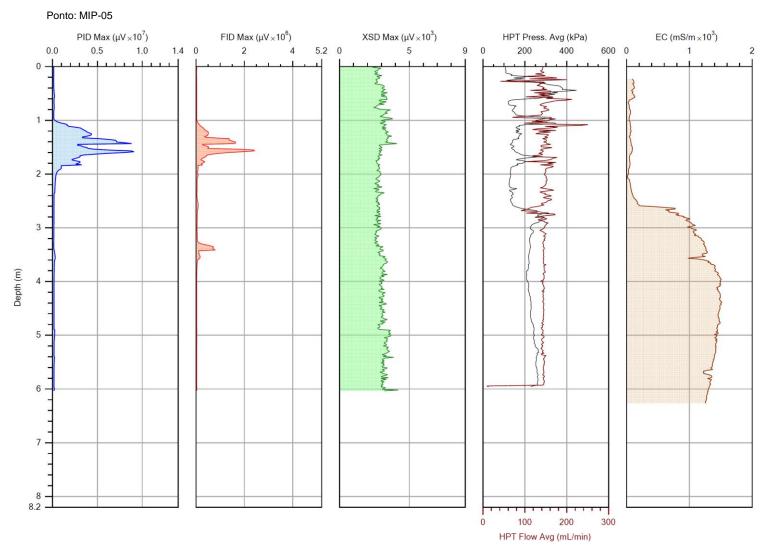


Gráfico C: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-05. Fonte: SmartData, 2017.

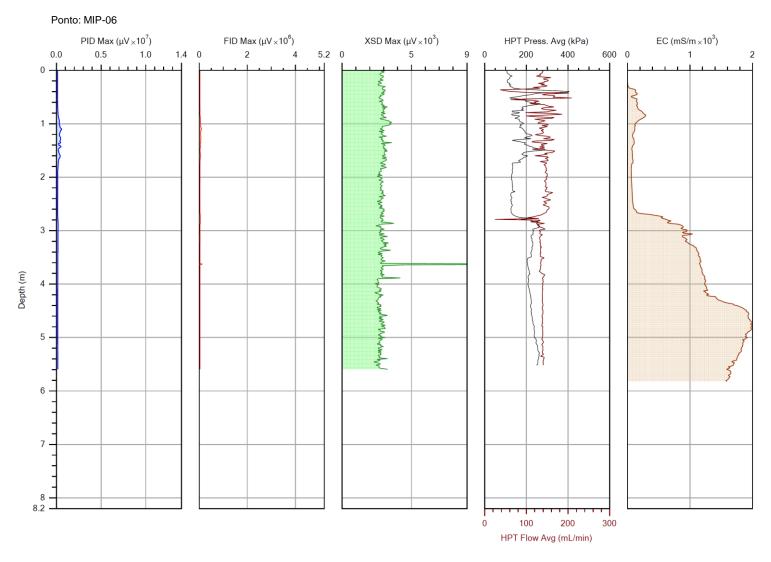


Gráfico D: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-06. Fonte: SmartData, 2017.

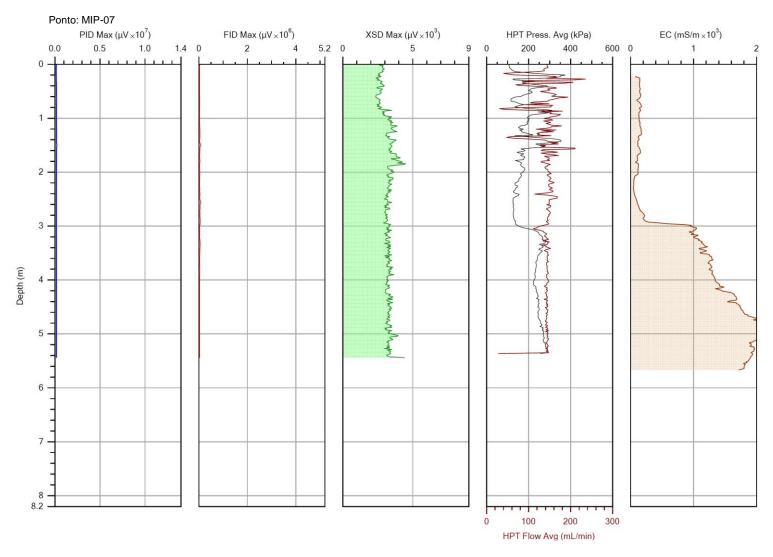


Gráfico E: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-07. Fonte: SmartData, 2017.

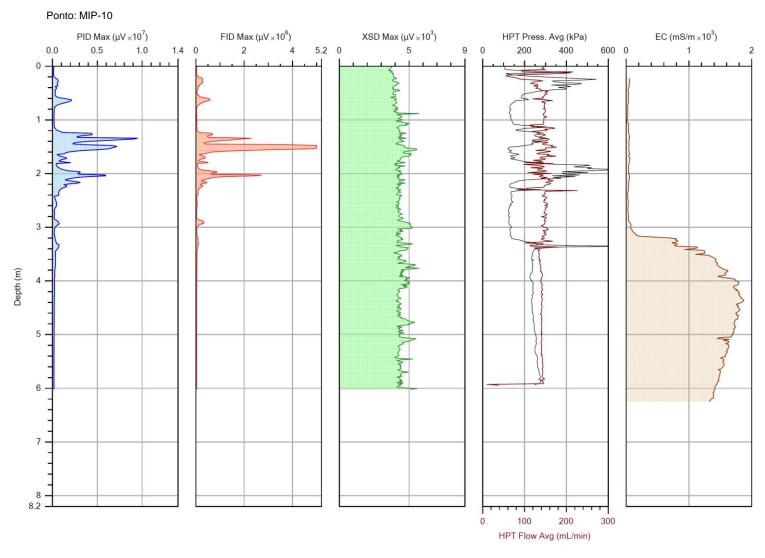


Gráfico F: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-10. Fonte: SmartData, 2017.

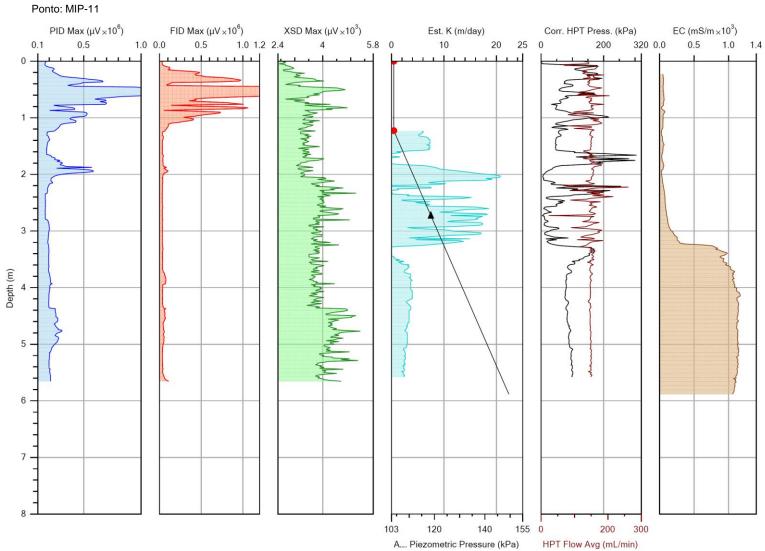


Gráfico G: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-11. Fonte: SmartData, 2017.

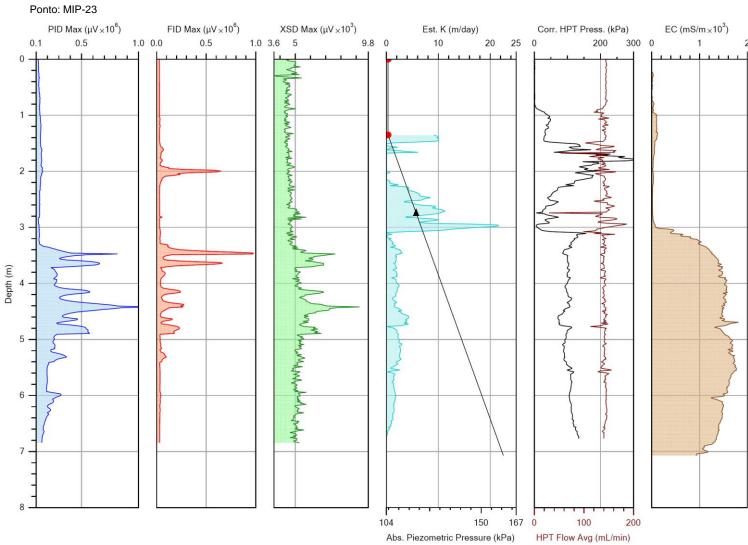


Gráfico H: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-23. Fonte: SmartData, 2017.

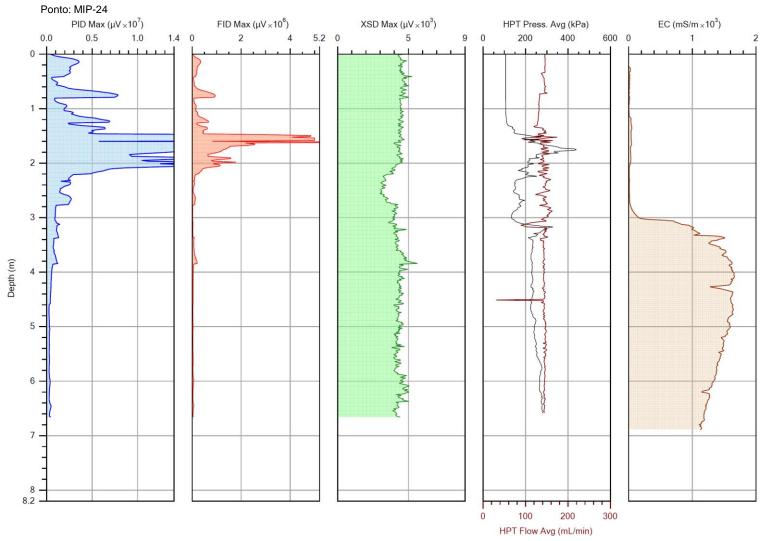


Gráfico I: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-24. Fonte: SmartData, 2017.

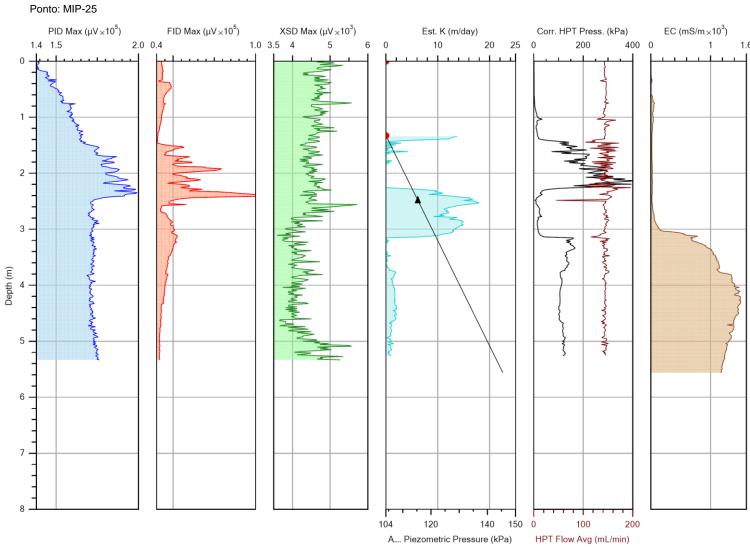


Gráfico J: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-25. Fonte: SmartData, 2017.

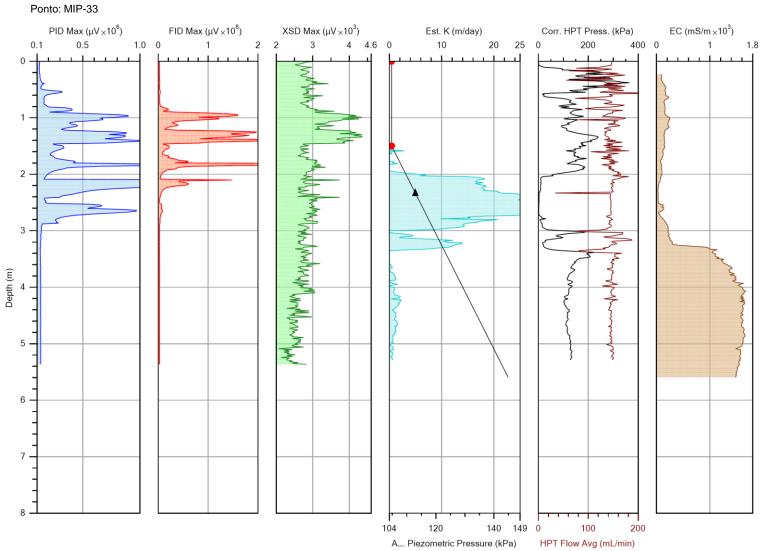


Gráfico L: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-33. Fonte: SmartData, 2017.

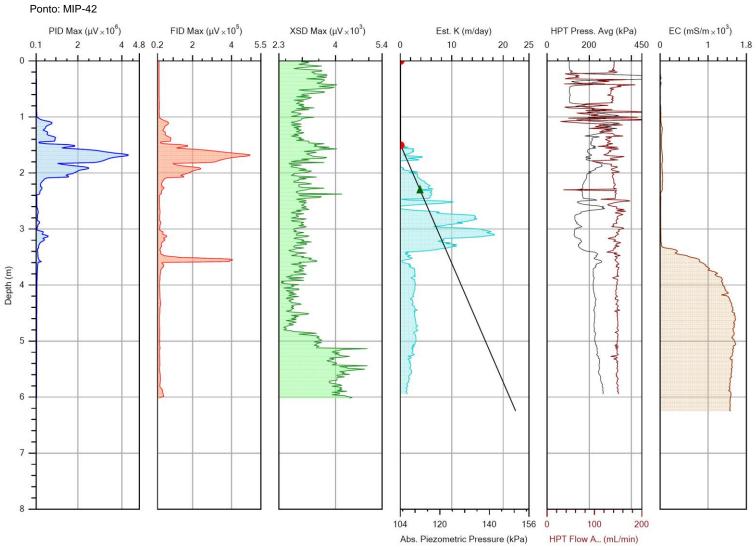


Gráfico M: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-42. Fonte: SmartData, 2017.

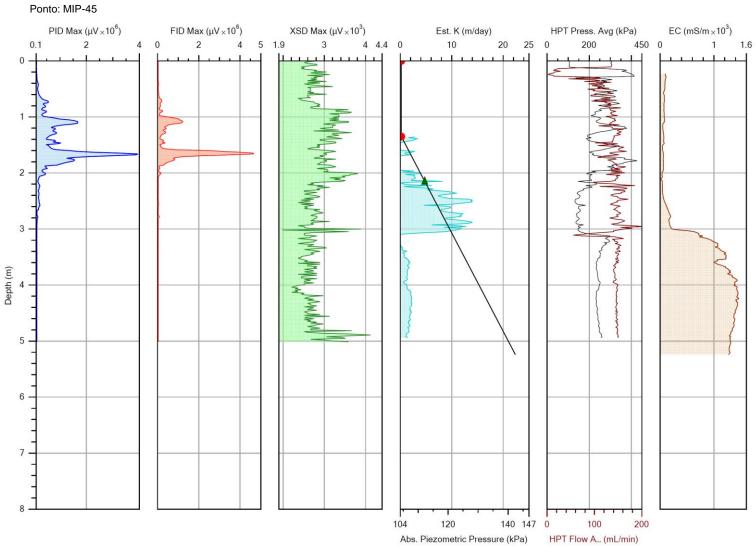


Gráfico N: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-45. Fonte: SmartData, 2017.

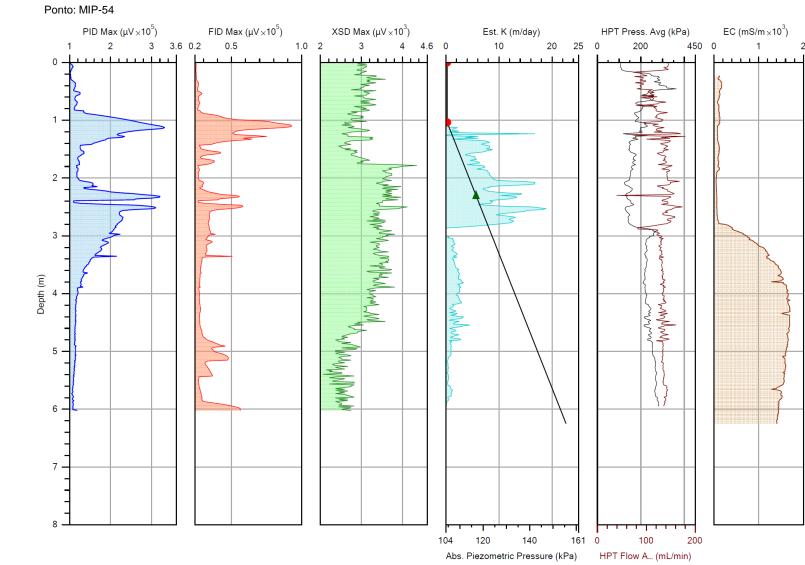


Gráfico O: Resultados do MIP/HPT/EC – Ponto: MIP-54. Fonte: SmartData, 2017.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1513185/CA