

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DE DETALHE DE UM PERFIL VERTICAL
DE CONTAMINAÇÃO AMOSTRADO ATRAVÉS DOS SISTEMAS CMT E
WESTBAY NA REGIÃO DO CANAL DO JURUBATUBA - SÃO PAULO/SP**

César Miyata

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

Coorientador: Msc. Paulo Lojkasek Lima

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2016 / 09)

SÃO PAULO

2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DE DETALHE DE UM PERFIL VERTICAL DE
CONTAMINAÇÃO AMOSTRADO ATRAVÉS DOS SISTEMAS CMT E WESTBAY
NA REGIÃO DO CANAL DO JURUBATUBA - SÃO PAULO/SP**

César Miyata



Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

Coorientador: Msc. Paulo Lojkasek Lima

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2016 / 09)

IGc-Instituto de Geociências



Avaliação hidrogeoquímica de detalhe de um perfil vert
de contaminação amostrado através d

M27128

SÃO PAULO

2016

TF
M685
C.a

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
INSTITUTIONAL REPORT

ANALYSIS OF THE CONTENTS OF THE REPORT
CONTAINING THE RESULTS OF THE TESTS
PERFORMED ON THE SAMPLES SUBMITTED



Prepared by the
Department of Chemistry

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
BERKELEY

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
BERKELEY

SUMÁRIO

RESUMO.....	
ABSTRACT.....	
1 – INTRODUÇÃO.....	8
2 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	9
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 – Localização da área.....	10
3.2 – Geologia Regional.....	11
3.3 – Compostos eteno clorados.....	13
3.4 – Informações de <i>Background</i> da área de estudo.....	16
3.4.1 – Caracterização geológica de detalhe.....	16
3.4.2 – Definição do posicionamento das portas no CMT.....	19
3.4.3 – Definição do posicionamento das portas no Westbay.....	20
3.5 – Método <i>Discrete-Fracture Network (DFN)</i>	21
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 – Instalação dos poços multiníveis tipo CMT.....	23
4.2 – Instalação dos poços multiníveis tipo Westbay.....	25
4.3 – Preparação dos poços multiníveis para a amostragem.....	29
4.4 – Amostragem de água subterrânea.....	31
4.5 – Validação dos dados.....	34
4.6 – Levantamento topográfico.....	34
5 – RESULTADOS, DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES.....	35
5.1 – Discussão geral do funcionamento dos sistemas CMT e Westbay.....	35
5.2 – Análise da carga hidráulica nos poços multiníveis.....	35
5.3 – Perfis verticais unidimensionais.....	38
5.3.1 – Perfil vertical de contaminação - (CMT) (0 a 15 m).....	38
5.3.2 – Perfil vertical de contaminação - (PM11A, PM11B e Westbay).....	39
5.4 – Perfis de fração molar.....	40
5.5 – Parâmetros redox e parâmetros de campo.....	42
5.6 – Modelo conceitual preliminar.....	45
6 – CONCLUSÕES.....	45
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

Agradecimentos

Gostaria de deixar aqui registrado meu profundo agradecimento a todos que estiveram envolvidos no desenvolvimento dessa monografia e de parte de minha vida ao longo desses 5 anos de muito esforço, dedicação, provações e conquistas.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo e ao meu Coorientador Msc. Paulo Lojkasek Lima pela incrível oportunidade de poder participar desse projeto, pela eterna paciência e disposição de ambos em atender minhas dúvidas e pela inestimável amizade.

Sou grato à Universidade de São Paulo e ao Instituto de Geociências da USP por fornecer toda a base necessária para a realização desse projeto. Agradeço a indústria Ergomat por nos receber de portas abertas e por toda a infraestrutura oferecida. Agradeço a FUSP - Fundação de apoio à Universidade de São Paulo pela bolsa de iniciação científica. Agradeço a FINEP e a FAPESP por financiarem o projeto 2013/10311-3: "Estabelecimento do modelo conceitual hidrogeológico e de transporte e destino de compostos organoclorados no aquífero fraturado na região de Jurubatuba", no qual essa monografia pode ser inserida. Agradeço a Universidade de Guelph, Canadá, pela parceria com a USP, a qual possibilitou esse projeto.

Agradeço a Silvia A. M. Ferreira e a Daphne S. Pino por toda a ajuda, conselhos e paciência ao longo desse projeto. Sou muito grato ao Fábio Sartorio pela ajuda nos campos, pela amizade e pelo compartilhamento de informações. Agradeço a Lúcia Helena da Silva (LAQUA - CEPAS/USP) e ao laboratório comercial Anatech pela realização das análises químicas.

Agradeço muito ao Seiji, Paulo (Avatar), Marcelo (Vagi), Lucas (Milani), Thomás (Tomelhe), Jorge (Bukks), Akira, Mari (Geisy), Giselle, Ricardo (Mulan), Marco (Xucrute), Wesley (Welzin) e a todos os outros integrantes da Turma 55 (SEM FREIO!), amigos(as) inestimáveis e companheiros(as) ao longo dessa longa jornada, os quais vou levar sempre no peito e na memória não importando quais caminhos cada um decida seguir daqui em diante.

Sou muito grato a toda a minha família, pais, irmão, tios, tias, primos, primas, avós, etc, por todo apoio, motivação e amor incondicional. Agradeço especialmente ao meu irmão Márcio Takao Miyata por todo apoio e auxílio ao seu estilo e aos meus pais, Maçami Miyata e Sonia Noriko Kakizaki Miyata, por tudo o que já fizeram por min e por me ensinarem a sempre focar em um objetivo e nunca desistir.

RESUMO

A região próxima ao canal do Jurubatuba é considerada uma zona complexa em termos ambientais, possuindo altas concentrações de contaminantes organoclorados em porções profundas do aquífero fraturado associado ao embasamento cristalino. Nesta região, as investigações ambientais e esforços de remediação em áreas fontes de contaminação são usualmente limitados apenas às porções mais próximas da superfície do aquífero contaminado. Assim, massas residuais de contaminantes podem persistir em porções aquíferas mais profundas.

Esse projeto tem como finalidade entender o comportamento dos contaminantes eteno-clorados (tetracloroetano – PCE – e seus produtos de degradação) em um perfil vertical unidimensional, o qual abrange desde unidades sedimentares superficiais, a porções mais profundas do aquífero cristalino sotoposto. Para tanto foram instalados poços de monitoramento multiníveis tipo *CMT* e *Westbay*, os quais foram monitorados para análise do padrão vertical de fluxo e amostrados para análise de parâmetros de interesse ambiental.

O perfil de carga hidráulica confirmou a presença de um potencial fluxo vertical descendente. Os gradientes hidráulicos verticais obtidos são mais influentes que os horizontais. As análises dos parâmetros redox e parâmetros de campo apontaram o predomínio de condições redutoras mais intensas em baixas profundidades em relação ao resto do perfil vertical. O perfil de concentração de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) indicou a presença predominante de compostos eteno-clorados, com concentrações variadas. As análises das proporções molares indicaram uma grande diferença inesperada nas concentrações de VOCs obtidas no sistema *CMT*, com o predomínio de *cis*-1,2-dicloroetano em contraste com o predomínio de tetracloroetano (PCE) detectado nos poços de monitoramento PM11A e PM11B.

Portanto, uma possível hipótese levantada é que a bentonita utilizada na instalação do poço *CMT* poderia ter alterado a geoquímica das porções rasas do perfil vertical a partir da liberação de carbono orgânico total, tornando o ambiente redutor e conseqüentemente promovendo a biodegradação do PCE. Segundo o modelo conceitual preliminar discutido, caso não houvesse essa influência, supõem-se que o PCE seria transportado preferencialmente pela influência do gradiente hidráulico vertical.

Palavras-chaves: eteno-clorados, *CMT*, *Westbay*, carga hidráulica, redox e bentonita.

ABSTRACT

The region near the Jurubatuba channel is considered a complex area in environmental terms, since high concentrations of chlorinated solvents were detected in the deep part of the aquifer, related to the fractured bedrock. Investigation and remedial efforts in contaminant source areas located in the region are mainly limited to the shallow and unconfined zones of the aquifer. Thus, residual mass of contaminants can persist in deep zones.

This project aims to understand the behavior of chlorinated-ethenes contaminants (tetrachloroethene - PCE - and their degradation products) in a one-dimensional vertical profile, which extends from the upper sedimentary units to the deeper portions of the underlain crystalline bedrock aquifer. To achieve that, a CMT and a Westbay multilevel well were installed. A vertical evaluation of the hydraulic head distribution over time and discrete groundwater sampling were performed.

The hydraulic head profile shows the existence of a potential vertical downward flow. The obtained vertical hydraulic gradient is higher than the horizontal hydraulic gradient. The redox and field parameters indicate that more reducing conditions are found to occur at shallow parts of the profile, when compared to other depths. The Volatile Organic Compounds (VOCs) concentration profile has indicated the presence of chlorinated-ethenes, with distinct concentrations. Molar fraction analysis show a large and an unexpected difference in between the CMT results, which indicated the detection of cis-1,2-dichloroethene as a main compound, and wells PM-11A and PM-11B, which indicated the predominance of Tetrachloroethene.

Therefore, it is suggested as a hypothesis, that the bentonite used to install the CMT well has increased the amount of total organic carbon release and therefore enhanced biodegradation, by promoting a more reducing condition, leading to PCE depletion. The preliminary conceptual model discussed in this report, aside from the bias related to the bentonite, would predict that PCE could be vertically transported by the influence of the vertical hydraulic gradient.

Keywords: chlorinated-ethenes, CMT, Westbay, hydraulic head , redox and bentonite.

Índice de figuras

Figura 1 – Localização da área de estudo (fonte: Google Earth).....	10
Figura 2 – Mapa geológico da Bacia de São Paulo e porção Sudoeste da Bacia de Taubaté (Riccomini <i>et al.</i> , 2004).....	12
Figura 3 – Sequência de reações de decloração redutiva (fonte: USEPA, 1998).....	15
Figura 4 – Coluna estratigráfica de detalhe (0 a 15 m de profundidade do poço MP-01) (Lojkasek-Lima, 2016).....	17
Figura 5 – Coluna estratigráfica de detalhe (15 a 60 m de profundidade do poço MP-01) (Lojkasek-Lima, 2016).....	19
Figura 6 – Coluna estratigráfica e perfil de concentração do poço MP-01A até 20 m de profundidade, assim como a posição das portas do sistema CMT (Lojkasek-Lima, 2016).....	20
Figura 7 – Dados estruturais do poço MP-01 (Pino, 2016).....	21
Figura 8 – Sequência de atividades do Método <i>DFN</i> para caracterização do aquífero (modificado de Parker, 2007)	22
Figura 9 – Selamento do canal, notar o orifício por onde foi introduzido o inserto mecânico e onde será instalada a tela de aço inoxidável.....	24
Figura 10 – a) Tela de aço inoxidável instalada, b) Centralizador instalado.	24
Figura 11 - Tubulação do sistema <i>CMT</i> concluído.....	25
Figura 12 – Perfil construtivo do sistema <i>Westbay</i> para o poço MP-01 (modificado do relatório de conclusão do poço MP-01 cujo código é WB923 e foi preparado pela <i>Westbay Instruments</i>).	27
Figura 13 – Seções montadas do sistema <i>Westbay</i> , ordenadas e tendo seus comprimentos medidos.....	28
Figura 14 – a) Dispositivo que controla o sistema <i>Westbay</i> , b) Válvula de injeção da sonda amostradora, notar o orifício acima dela onde o “braço” da sonda fica retido.....	29
Figura 15 - Processo de filtração utilizando seringas e filtros descartáveis.....	32
Figura 16 - a) Sonda com três <i>canisters</i> antes da descontaminação, b) Organização do local para realizar o processo de descontaminação.....	33
Figura 17 – Perfil vertical de valores de carga hidráulica relacionados às profundidades das portas do sistema <i>CMT</i> e <i>WestBay</i>	36
Figura 18 –Perfil vertical de contaminação - <i>CMT</i> (0 a 15 m).....	38
Figura 19 – Perfil vertical de contaminação - (PM11A, PM11B e <i>Westbay</i>).....	39
Figura 20 - Perfis de fração molar dos principais VOC para as portas do <i>CMT</i> (CMT02,03,04,05,06 e 07) e para os poços PM11A e PM11B.....	41
Figura 21 – Perfis de fração molar dos principais VOC para as 16 portas do <i>Westbay</i>	42

Índice de tabelas

Tabela 1 – Tabela dos coeficientes de adsorção ao carbono orgânico dos compostos eteno clorados.....	16
Tabela 2 – Tabela de parâmetros redox e parâmetros de campo para as portas do <i>CMT</i> e os poços PM.....	43
Tabela 3 – Tabela de parâmetros redox e parâmetros de campo para o <i>Westbay</i>	44

Índice de anexos

Anexo 1 - Tabela de concentração dos principais VOC e a soma deles (VOC total) para os PMs e as portas dos sistemas <i>CMT</i> e <i>Westbay</i>	50
---	----

1 – INTRODUÇÃO

A partir das décadas de 50 e 60, o município de São Paulo passou por um intenso processo de expansão industrial. Dentre os distritos ao longo do canal do Jurubatuba que acompanharam esse desenvolvimento estão Socorro, Campo Grande e Santo Amaro, onde se instalaram indústrias de médio e grande porte, as quais fizeram uso de solventes organoclorados ao longo de seus processos produtivos. Atualmente, ocorre uma forte transformação do uso e ocupação do solo nesses distritos para comercial e residencial.

Nesta região, o manuseio não apropriado destas substâncias associado aos fortes potenciais hidráulicos verticais descendentes, provocados pelo intenso bombeamento dos poços de abastecimento existentes ao longo das áreas industriais, permitiram o potencial transporte dos contaminantes para porções profundas do aquífero fraturado na região do Jurubatuba. Em virtude disso, dezenas de poços de abastecimento registrados no Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) apresentaram contaminação, tendo sido interditados pelo Poder Público em meados da década passada. Como consequência, uma zona de restrição do uso da água subterrânea foi estabelecida na região (CBH-AT - Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, 2011).

Esse cenário fez com que a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) classificasse a região do Jurubatuba como uma área crítica no Estado de São Paulo, demandando um processo de gerenciamento diferenciado. Entretanto, o avanço no processo de gerenciamento da contaminação ainda é incipiente na região e feito de forma independente por cada indústria ou empreendimento comercial/residencial.

Usualmente, as investigações ambientais e esforços de remediação em áreas fontes de contaminação são limitados às porções superficiais do aquífero contaminado. Além disso, de forma geral ainda há poucos investimentos por parte dos responsáveis legais pelo passivo ambiental, focados no entendimento e gerenciamento da contaminação em zonas aquíferas mais profundas, principalmente relacionadas ao aquífero fraturado associado ao embasamento cristalino.

Este projeto visa entender o comportamento dos contaminantes em um perfil vertical unidimensional em uma área industrial localizada na região do Jurubatuba, abrangendo verticalmente uma sequência geológica composta desde unidades sedimentares superficiais, a porções mais profundas do aquífero cristalino sotoposto. Este trabalho tem como objetivo enriquecer o modelo conceitual hidrogeológico da área de estudo, assim como fornecer potenciais bases científicas e diretrizes para o gerenciamento da contaminação ao longo de toda região.

2 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

A região do canal do Jurubatuba é uma área complexa em termos ambientais, a qual apresenta problemas de contaminação por compostos organoclorados em porções profundas do aquífero fraturado associado ao embasamento cristalino. O presente projeto tem como objetivo entender o comportamento dos contaminantes em um perfil vertical unidimensional.

Os objetivos específicos do presente projeto são os seguintes:

- Caracterização de detalhe do perfil de contaminação e hidroquímico ao longo do perfil estratigráfico local;
- Determinar a ocorrência e a intensidade do fenômeno de atenuação natural destas substâncias químicas; e
- Criação de um modelo conceitual de detalhe.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Localização da área

A área de estudo (Figura 1) está localizada na Rua Arnaldo Magniccaro, 364, Vila Gea, sendo o local de investigação localizado na porção Sudoeste da indústria Ergomat, em seu corredor externo adjacente à fábrica, onde estão os poços de monitoramento multiníveis CMT - *Continuous Multichannel Tubing* e *Westbay*. Os PM10, PM10A, PM10B, PM11, PM11A e PM11B também se localizam nesse corredor externo, porém os PM18, PM18A e PM18B estão localizados dentro da indústria.

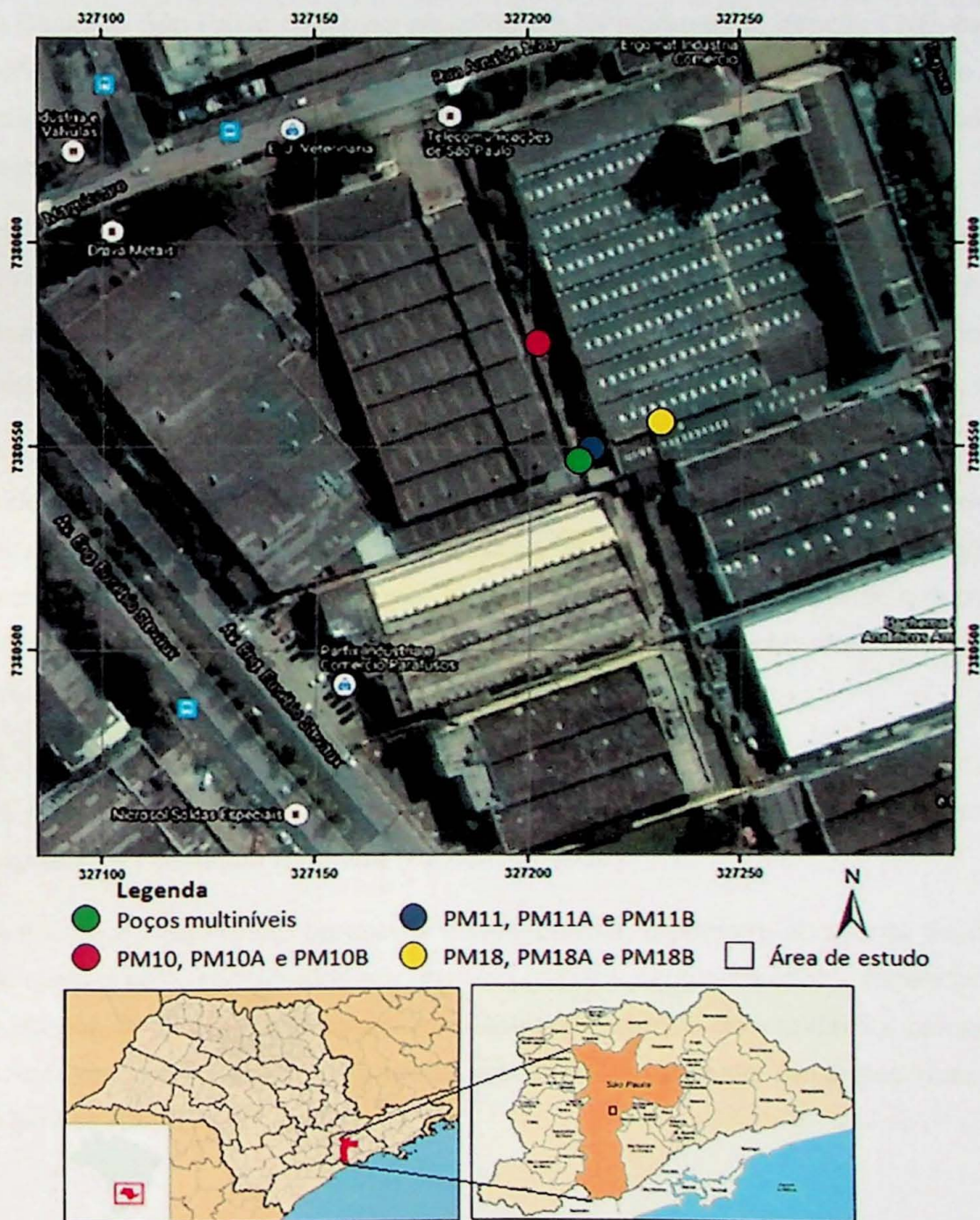


Figura 1 – Localização da área de estudo (fonte: Google Earth).

3.2 – Geologia Regional

A região metropolitana de São Paulo desenvolveu-se sobre terrenos sedimentares cenozóicos da Bacia Sedimentar de São Paulo e terrenos pré-cambrianos do embasamento cristalino. Segundo Riccomini (1989), a Bacia de São Paulo é considerada uma unidade que integra o Rift Continental do Sudeste do Brasil - RCSB, o qual possuiria origem associada à reativação normal de antigas zonas de cisalhamento do embasamento no Terciário (Eoceno-Oligoceno).

Bacia de São Paulo

A Bacia de São Paulo configura-se como um hemigráben de direção ENE, basculado para NNW, no qual a porção Norte é retilínea e a porção Sul irregular. A parte Norte é controlada pelas Zonas de Cisalhamento Taxaquara-Jaguari, já na parte Sul as unidades da Bacia encontram-se sobre o embasamento cristalino.

Os sedimentos da Bacia de São Paulo (Figura 2) estão associados ao Grupo Taubaté (Paleógeno), o qual compreende as Formações Resende, Tremembé e São Paulo, recobertas de maneira discordante pela Formação Itaquaquecetuba, a qual é coberta por sedimentos aluvionares Quaternários.

A formação mais basal é a Formação Resende, a qual apresenta mais de 80% do material de sedimentação da bacia, sendo formada por duas litofácies que gradam entre si. A primeira é composta por seixos a matações líticas em matriz lamítica e arenosa e representa as áreas proximais dos leques aluviais, já a segunda corresponde a depósitos de planícies aluviais de rios entrelaçados e apresenta estratificação cruzada com níveis conglomeráticos mal selecionados.

A Formação Tremembé possui camadas tabulares de argila, ricas em matéria orgânica, de origem lacustre do tipo playa-lake e que gradam lateralmente para o sistema de leques aluviais da Formação Resende (Riccomini, 1989).

A Formação São Paulo apresenta duas litofácies, a primeira apresenta depósitos de um canal meandrante, constituídos por arenitos grossos conglomeráticos, ascendendo para siltitos e lamitos, já a segunda apresenta depósitos de planície de inundação, compostos de arenitos médios a grossos, com granodecrescência ascendente de areias mais finas a siltitos e lamitos (DAEE & IG, 2009).

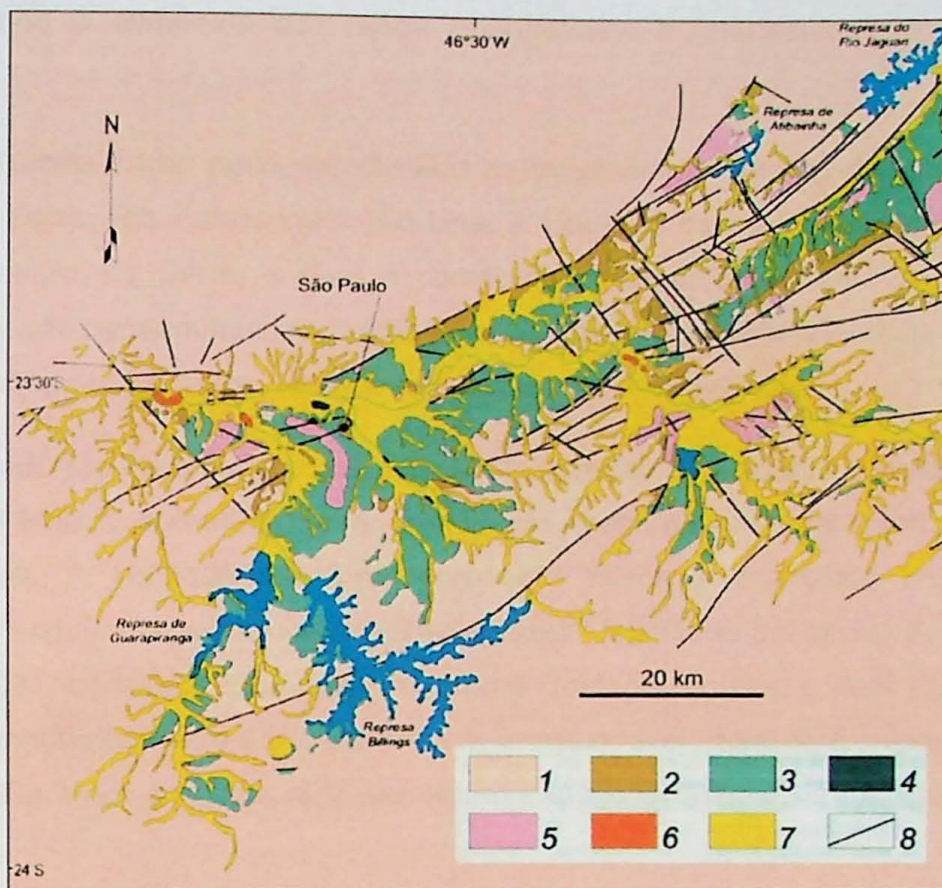


Figura 2 – Mapa geológico da Bacia de São Paulo e porção Sudoeste da Bacia de Taubaté (Riccomini *et al.*, 2004). 1 – Embasamento pré-cambriano; 2 – Formação Resende (sistema de leques aluviais proximais); 3 – Formação Resende (sistema de leques aluviais medianos a distais); 4 – Formação Tremembé; 5 – Formação São Paulo; 6 – Formação Itaquaquecetuba; 7 – Sedimentos quaternários; 8 – falhas cenozóicas, em parte reativadas do embasamento pré-cambriano.

A Formação Itaquaquecetuba possui depósitos de um sistema de canal entrelaçado e inclui quatro litofácies: arenitos médios a grossos com alto grau de estratificação cruzada, conglomerados com seixos rolados e pouca matriz, arenitos médios a finos, maciços e mal selecionados e blocos subangulosos de rochas do embasamento (Riccomini, 1989).

Embasamento Cristalino

O embasamento cristalino, sobre o qual se depositaram sedimentos da Bacia de São Paulo, pode ser situado no contexto geotectônico do Terreno Embu (Heilbron *et al.*, 2004), estando inserido na porção central da Província Mantiqueira. As espessas zonas de cisalhamento destrais de Caucaia - Rio Jaguari e Cubatão limitam a porção Norte e a porção Sul do Terreno Embu, respectivamente. Seguindo a Norte da primeira aflora o Terreno Apiaí-Guaxupé, na porção do Domínio Apiaí - São Roque, já a Sul da segunda ocorrem os Terrenos Curitiba e Costeiro.

O Terreno Embu é constituído predominantemente por rochas metassedimentares do Complexo Embu (Hasui & Sadowski, 1976) e de maneira restrita por rochas gnáissicas migmatizadas do Complexo Rio Capivari segundo Fernandes (1991). O embasamento do

Complexo Embu é composto por esses ortognaisses migmatizados do Complexo Rio Capivari.

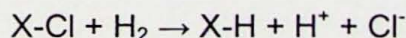
O Complexo Embu pode ser dividido estratigraficamente nas seguintes Unidades: Redenção da Serra, Rio Paraíba e Rio Una. A Unidade de maior extensão em área é a Unidade Redenção da Serra, a qual é composta predominantemente por dois tipos de gnaisses, gnaisses peraluminosos e biotita gnaisses de composição tonalítica-granodiorítica, com intercalações de quartzitos, anfibolitos e rochas cálciossilicáticas.

A Unidade Rio Paraíba possui composição muito semelhante à Unidade Redenção da Serra, entretanto, apresenta uma quantidade mais elevada de quartzitos e rochas cálciossilicáticas. A Unidade Rio Una apresenta xistos e quartzitos impuros que se intercalam em sequência, a qual usualmente aparece delimitada por zonas de cisalhamento. Fernandes (1991) considera a hipótese na qual a Unidade Rio Una é mais jovem do que as Unidades Redenção da Serra e Rio Paraíba, e que o nível basal do Complexo Embu seria constituído por ambas, as quais representariam variações laterais de um mesmo ambiente deposicional.

3.3 - Compostos eteno clorados

Decloração redutiva

Os etenos-clorados são compostos relativamente oxidados devido a presença de constituintes eletronegativos, assim em condições anaeróbicas eles são reduzidos. Nessa reação um átomo de cloro é substituído por um átomo de hidrogênio. Esse processo é chamado de *halorespiration* (ou decloração redutiva) caso o processo seja biológico e o organismo use o substrato para conseguir energia. Nesse processo, o hidrogênio é produzido por fermentação de compostos orgânicos, incluindo carbonos orgânicos naturais e antropogênicos. Esse processo se baseia na reação generalizada de oxi-redução a seguir:



Uma vez que condições redutoras se estabelecem no aquífero, podem ocorrer reações de decloração redutiva em sequência, em que tetracloroetano (PCE) se degrada para tricloroetano (TCE) e TCE se degrada para cis-1-2-dicloroetano (cis-DCE), 1,1-dicloroetano (1,1-DCE) e trans-1-2-dicloroetano (trans-1-2-DCE), sendo o primeiro dos três o que mais predomina. Esses isômeros do DCE podem degradar para cloreto de vinila (CV), o qual pode degradar para produtos não clorados (Bradley, 2000).

Segundo Bradley (2000), essa sequência de reações microbianas de decloração redutiva é influenciada pela disponibilidade de substrato orgânico (receptor de elétron) como substrato primário para crescimento, presença de microorganismos capazes de fermentar

esse substrato, produzindo H_2 que será utilizado nas reações de decloração redutiva e condições redutoras no aquífero.

Em sistemas aquíferos rasos, contaminados por compostos eteno clorados e em condições anóxicas, é relativamente comum à presença de micro-organismos do tipo-*Dehalococcoides*, os quais são capazes de degradar TCE para DCE. Um subconjunto (*Dehalococcoides ethenogens*) desse mesmo tipo de micro-organismos aparentemente é capaz de realizar o processo de decloração redutiva para degradar cloreto de vinila em eteno (Bradley, 2000).

Usualmente, parâmetros redox são utilizados para indicar a ocorrência de biodegradação em estudos de locais contaminados (Christensen *et al.*, 2000), já que podem indicar condições redutoras no aquífero. Um parâmetro típico são íons dissolvidos como: nitrato (baixas concentrações indicam denitrificação), manganês dissolvido (altas concentrações indicam condições de redução de óxidos de manganês), ferro ferroso (altas concentrações indicam condições de redução de óxidos de ferro), sulfeto (baixas concentrações indicam condições de redução do sulfato). Outros parâmetros são os gases dissolvidos, como o metano (altas concentrações indicam condições metanogênicas) e o oxigênio (baixas concentrações indicam condições anaeróbicas).

A sequência de reações de decloração redutiva (Figura 3) possui vários passos e cada um necessita de uma condição redox específica para ocorrer, sendo que usualmente quanto mais leve o composto, mais redutoras são as condições necessárias.

A degradação de PCE para TCE ocorre em qualquer condição anaeróbica, já a degradação de TCE para cis-DCE ocorre em condição de redução do ferro. A degradação de cis-DCE para CV acontece em condição de redução de sulfato e em condição de metanogênese. Usualmente a degradação do CV para eteno está vinculada a condição de metanogênese (Bradley, 2000).

Usualmente para se obter dados sobre estabilidades de plumas e de perda de massa de contaminante em um determinado período de tempo, são avaliados dados de campanhas passadas de monitoramento da água subterrânea na região de interesse, entretanto, esses dados podem não indicar necessariamente que os contaminantes estão sendo degradados, uma vez que outros processos de dispersão e diluição também podem contribuir para a diminuição das concentrações do contaminante (Wiedemeier *et al.*, 1999).

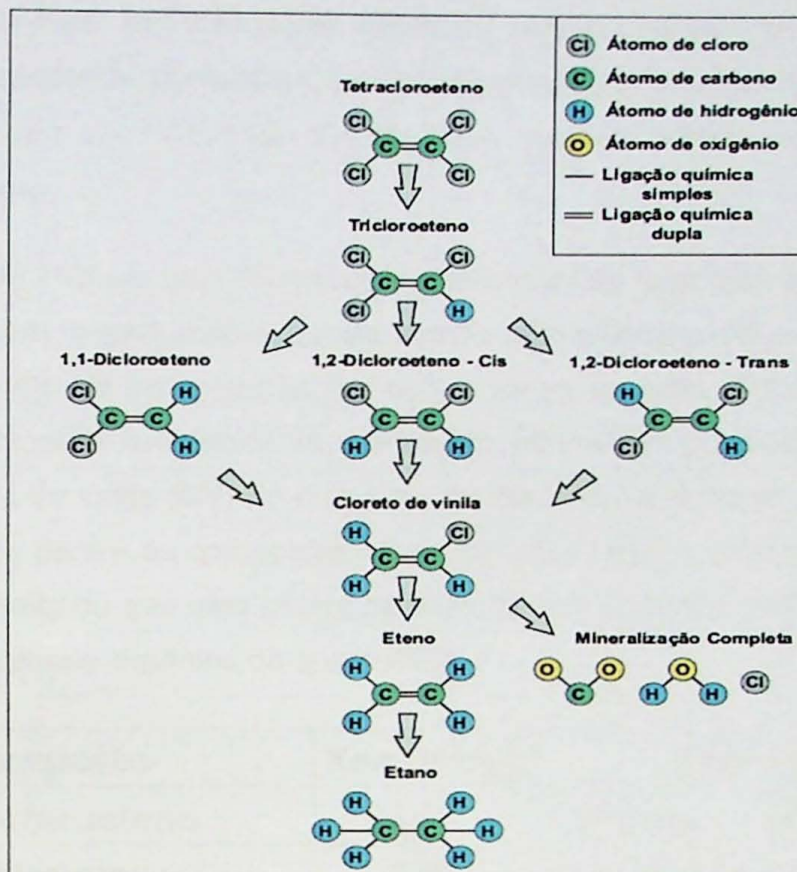


Figura 3 – Sequência de reações de decloração redutiva (fonte: USEPA, 1998).

Processos de degradação abióticos (exemplo: hidrólise), também são conhecidos por degradar solventes clorados em locais onde a biodegradação não ocorre, sendo o processo dominante nesses locais específicos, entretanto, para a maioria dos contaminantes, as taxas de degradação por processos abióticos são geralmente mais lentas em relação as taxas de biodegradação (Wiedemeier *et al.*, 1999).

Propriedades do tetracloroeteno (PCE)

As principais propriedades físicas, químicas e biológicas do composto PCE, o qual representa o principal composto de interesse da área de estudo e que são relevantes para a contaminação da água subterrânea são: densidade, viscosidade, tensão superficial, solubilidade absoluta, degradação, ponto de fusão e a partição do composto no solo (Pankow & Cherry, 1996).

A densidade do PCE ($1,6 \text{ g/cm}^3$) é considerada alta, sendo maior que a da água (1 g/cm^3). Logo, a fase livre densa não aquosa (DNAPL) de PCE pode migrar verticalmente através da zona saturada. A baixa viscosidade do PCE ($0,00900 \text{ g/s.cm}$) é muito próxima a da água subterrânea, o que facilita o espalhamento desse composto. A tensão superficial entre o PCE e a água subterrânea pode formar uma fase residual do produto que tende a ficar aprisionada nos poros da rocha. Devido a baixa solubilidade absoluta do PCE (200 mg/L), um DNAPL de PCE é dissolvido lentamente na água subterrânea. A baixa

degradabilidade do PCE em condições naturais, seja por meios bióticos ou abióticos, permite que esse composto permaneça em subsuperfície por longos períodos de tempo. O baixo ponto de fusão do PCE (-22 °C) faz com que ele esteja em estado líquido à temperatura ambiente.

A partição do PCE no solo depende do coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc) desse composto, o qual pode variar de acordo com a bibliografia consultada. O Koc do PCE é o mais elevado em comparação aos outros eteno-clorados (Tabela 1). Desta forma, uma grande preocupação ambiental da atenuação natural do composto PCE provém da formação do cloreto de vinila (CV) no processo de dechloração reductiva, uma vez que o CV possui o menor Koc dentre os compostos eteno clorados. Assim uma pluma de CV possui mobilidade muito maior do que uma pluma de PCE, já que o CV fica muito menos adsorvido no solo contendo carbono orgânico do que o PCE.

Composto	Koc (ml/g)	Referência
Tetracloroetano	364	Pankow e Cherry (1996)
Tricloroetano	126	Pankow e Cherry (1996)
1,1 - Dicloroetano	65	Pankow e Cherry (1996)
cis - 1,2 - Dicloroetano	86	Pankow e Cherry (1996)
trans - 1,2 - Dicloroetano	59	Pankow e Cherry (1996)
Cloreto de vinila	10	Otten, A. M (1997)

Tabela 1 – Tabela dos coeficientes de adsorção ao carbono orgânico dos compostos eteno clorados.

3.4 - Informações de *Background* da área de estudo

3.4.1 - Caracterização geológica de detalhe

A descrição litológica e mineralógica do perfil do poço MP-01 (Lojkasek-Lima, 2016) permitiu a identificação, do topo para a base, das seguintes unidades geológicas: unidade antropogênica, sedimentos aluvionares, solo residual, rocha alterada dura e rocha sã. As Figuras 4 e 5 ilustram esse perfil.

A unidade antropogênica consiste de uma cobertura de aterro de 0,8 m, a qual é composta por silte argiloso marrom. O horizonte de sedimentos aluvionares possui 2,0 m de espessura (de 0,8 a 2,8 m) e trata-se de uma sequência sedimentar, nessa sequência verifica-se a presença de argila orgânica sobreposta a uma camada de areia fina de matriz argilosa, a qual apresenta porções de areia média-grossa em sua parte basal. Esse horizonte encontra-se sobreposto, em contato erosivo, com o solo residual.

No horizonte de solo residual foram definidas duas unidades: saprolito e rocha alterada mole. Para classificação dos horizontes de intemperismo foi utilizado o trabalho de Vaz (1996), em que o autor apresenta uma proposta de classificação dos horizontes de intemperismo a partir do uso de técnicas de perfuração e escavação, assim como aspectos texturais dos horizontes de classificação. O saprolito possui 4,6 m de espessura (2,8 a 7,4 m) e é composto por camadas métricas de areia fina a média, pouco siltosas, por vezes muito oxidadas, que se intercalam com porções de argila siltosa, ricas em micas e com lentes milimétricas de areia fina.

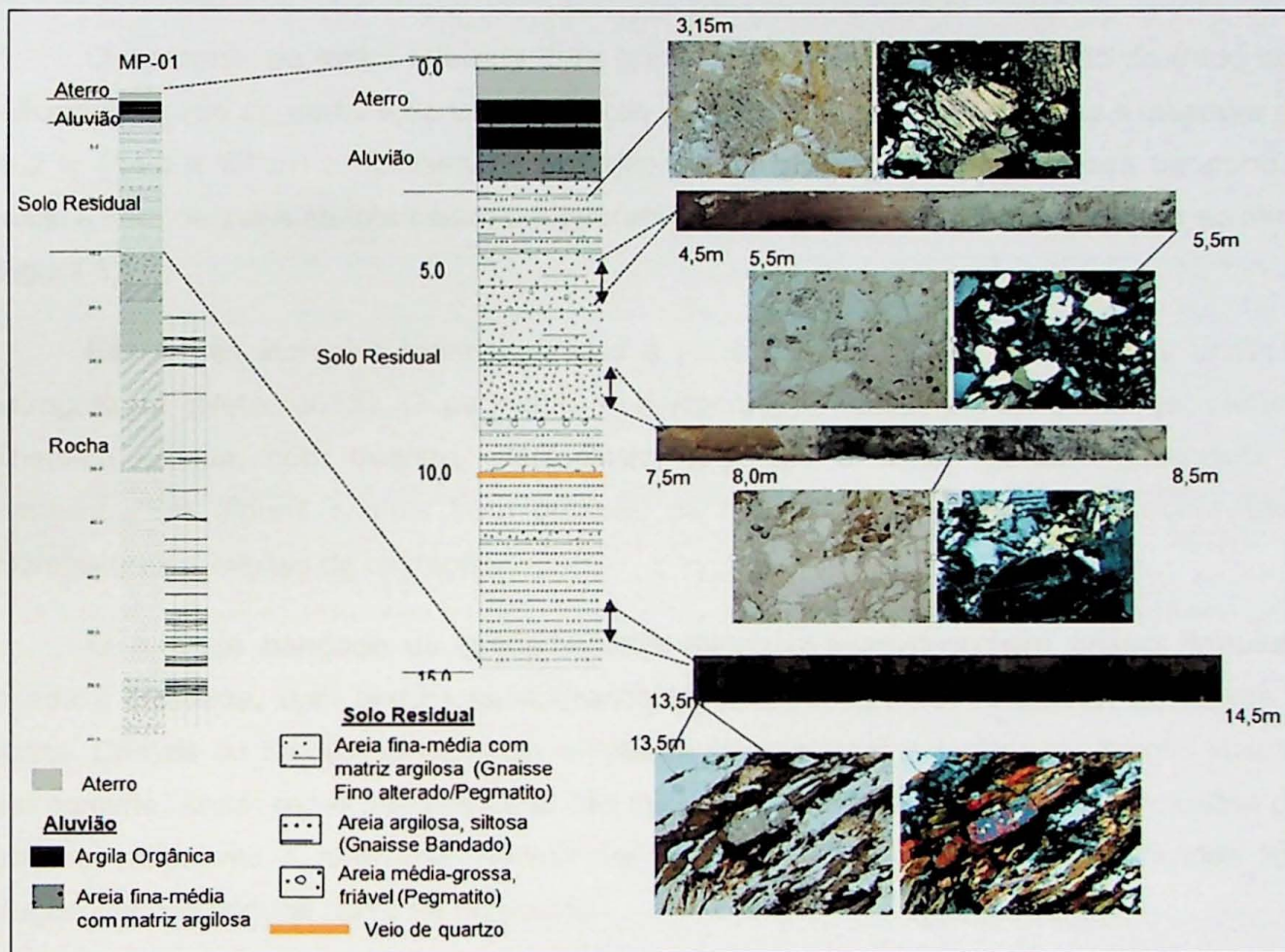


Figura 4 – Coluna estratigráfica de detalhe (0 a 15 m de profundidade do poço MP-01) (Lojkasek-Lima, 2016).

A rocha alterada mole possui uma espessura aproximada de 7,4 m (7,4 a 14,8 m), sendo composta por camadas métricas de areia fina a média, pouco siltosas, com estruturas reliquias (textura lepidogranoblástica), cristais de feldspato alterados, quartzo, óxidos e muscovita. Essas camadas são associadas à alteração da rocha gnáissica fina.

Localmente são observadas porções centimétricas e métricas de areia média argilosa, com muscovita e que são associadas a zonas de alteração do pegmatito, além disso, há um veio bem preservado de quartzo com turmalina (9,7 a 10 m).

Intercalado a esses horizontes, há níveis métricos de argila siltosa rica em micas, que apresentam intercalações milimétricas de lentes de areia fina, com foliação melhor preservada do que no saprolito.

O horizonte de solo residual é muito heterogêneo, apresentando alternância de materiais de maior resistência (veio de quartzo preservado) com materiais de menor resistência, o que se reflete nos seus aspectos geotécnicos, uma vez que houve grande dificuldade no avanço da perfuração nesse horizonte e de garantia de manobras com alta recuperação.

O horizonte de rocha alterada dura (definida pelo limite de perfuração do trado oco helicoidal e início da perfuração usando coroa diamantada) e rocha são possui espessura de 45,2 m (14,8 a 60 m) e apresenta três litotipos principais: pegmatito, gnaisse bandado e gnaisse fino, os quais se intercalam em intervalos de centímetros a metros ao longo do perfil (Figura 5).

Essas três litologias foram definidas a partir das descrições de campo e análises petrográficas (Neto, 2015). O pegmatito é leucocrático, possui estrutura maciça, textura fanerítica grossa, com quartzo, plagioclásio, feldspato alcalino, granada, muscovita e turmalina. Em alguns cristais bem grossos de muscovita e feldspato são observadas microfraturas e feições de oxidação.

O gnaisse bandado ou granada-biotita-feldspato-quartzo-gnaisse possui estrutura foliada a bandada, com textura lepidogranoblástica, com quartzo, feldspato, muscovita e biotita. Cristais de muscovita cortando a foliação marcada pelas biotitas na porção xistosa são comuns, assim como granadas que não raras vezes estão corroídas e com inclusões de quartzo, muscovita e turmalina. Podem ser observados também quartzos estirados tipo "augen", feição textural típica de migmatito.

O gnaisse fino ou também granada-biotita-feldspato-quartzo-gnaisse apresenta estrutura levemente foliada, é predominantemente leucocrático, com textura lepidogranoblástica, sendo composto por quartzo, feldspato, granada e biotita. Os grãos de quartzos quando grossos podem apresentar recristalização em cristais mais finos. Há o predomínio de feldspato alcalino sobre plagioclásio. As granadas ocorrem por vezes corroídas e preenchidas por minerais secundários.

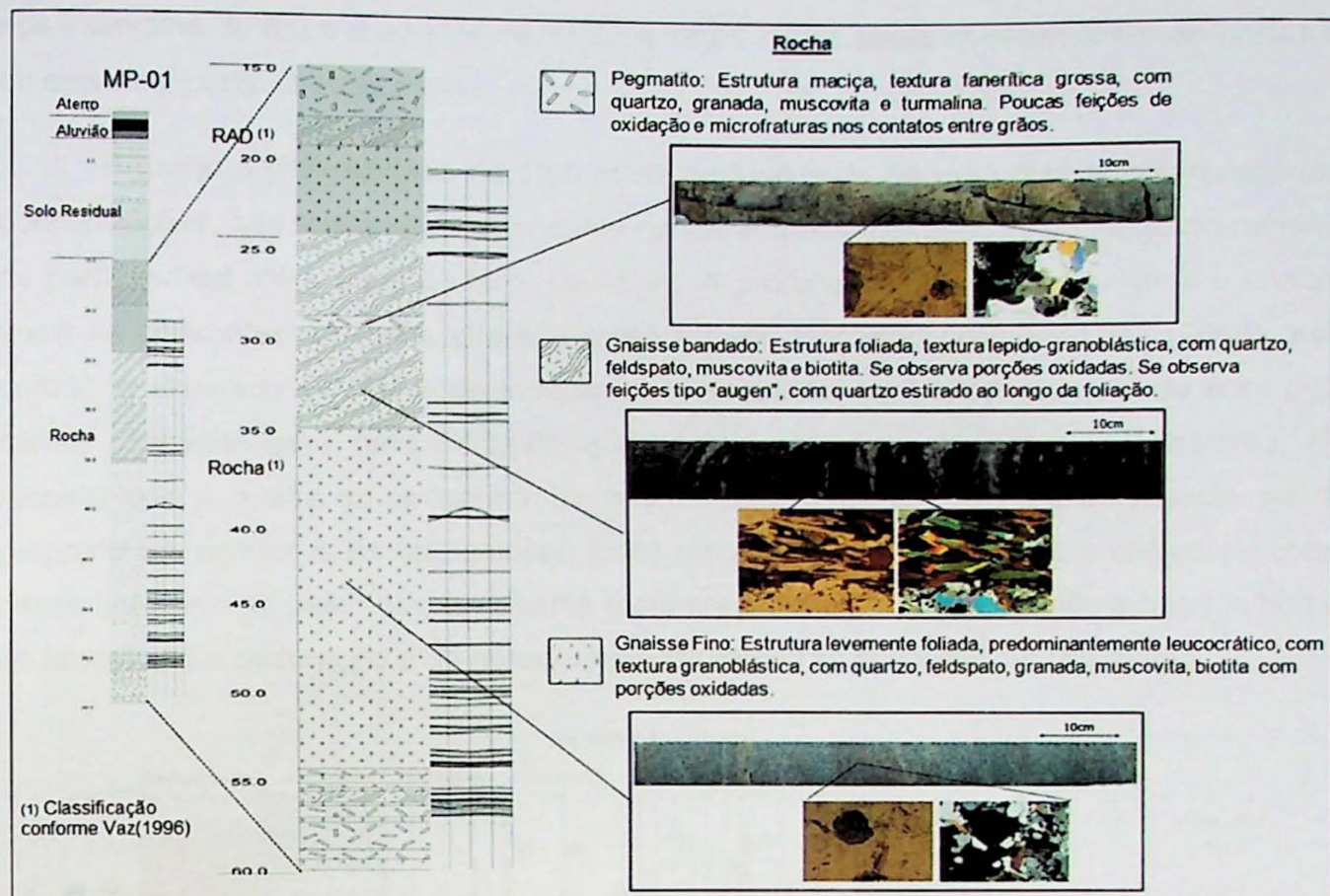


Figura 5 – Coluna estratigráfica de detalhe (15 a 60 m de profundidade do poço MP-01) (Lojkasek-Lima, 2016).

3.4.2 - Definição do posicionamento das portas no CMT

As posições das sete portas do sistema multinível tipo CMT foram definidas com base no perfil geológico e no perfil de concentração de contaminantes etenos clorados do poço MP-01 (Figura 6) obtidos a partir da análise de amostras de rocha. As posições escolhidas foram: 2,3 m; 3,7 m; 6,2 m; 8,8 m; 10,2 m; 12,2 m e 14,5 m, tendo sido escolhidas priorizando as profundidades que apresentam elevadas concentrações dos contaminantes. Além disso, as portas foram distribuídas em diferentes litologias ao longo do perfil visando uma boa abrangência de monitoramento do perfil vertical local.

Conforme apresentado na Figura 6 (Lojkasek-Lima, 2016), que ilustra os resultados integrados da geologia local, do grau de recuperação (%) de cada trecho perfurado e das análises de solo e rocha ($\mu\text{g VOC/g rocha}$), se observa que ao longo do trecho em que ocorrem sedimentos aluvionares e a porção superficial do saprolito predominam concentrações elevadas dos produtos de degradação do tetracloeteno. Esses dados indicam que processos de biodegradação deste composto podem estar ocorrendo nas profundidades mais rasas do perfil. A partir de 5,0 m de profundidade, ocorre um aumento da concentração de PCE e TCE, com picos de elevadas concentrações se intercalando a baixas concentrações desses compostos. Os maiores picos de PCE e TCE encontram-se

nos intervalos de 8,0 a 9,27 m e de 13,83 a 14,01 m, os quais correspondem ao horizonte de saprolito/rocha alterada mole.

Próximo a profundidade de 15,0 m de profundidade há uma grande diminuição das concentrações, não tendo sido observadas concentrações expressivas ao longo do restante do perfil vertical até a base do furo (60,03 m). A profundidade de 15,0 m marca o contato entre os horizontes de rocha alterada mole e dura. Segundo Lojkasek-Lima (2016), este padrão é esperado devido a diminuição da porosidade efetiva ou granular da matriz da rocha, passando para uma porosidade predominantemente de fraturas. Entretanto, ele ressalta que a queda de concentração neste trecho pode não ser tão acentuada, sendo proposto um caráter mais gradacional. Esse mesmo autor observa que o campo amostral nesse horizonte foi baixo devido à baixa recuperação durante a perfuração e que melhorias no processo de perfuração e de recuperação de amostras deveriam ser realizados.

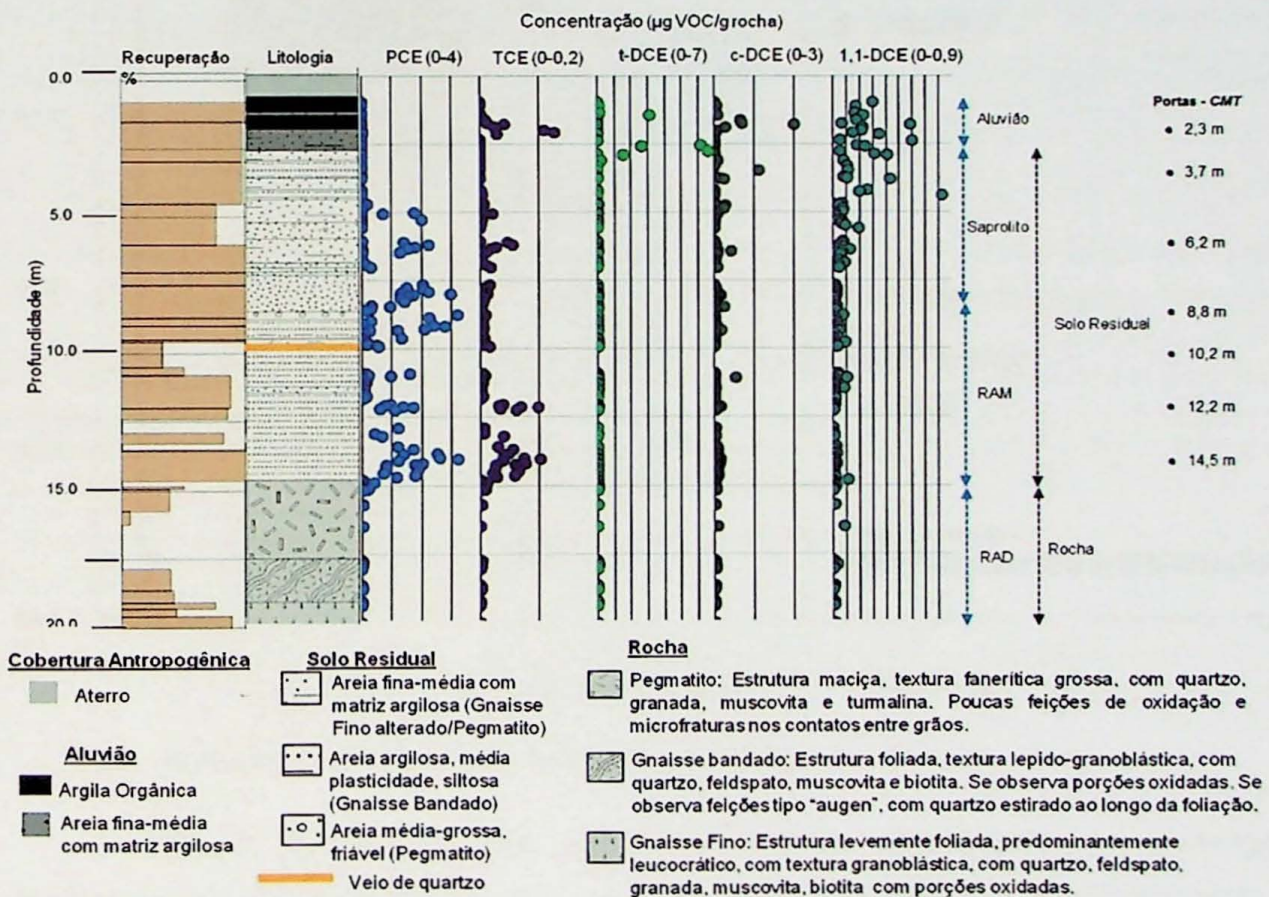


Figura 6 – Coluna estratigráfica e perfil de concentração do poço MP-01A até 20 m de profundidade, assim como a posição das portas do sistema CMT (Lojkasek-Lima, 2016).

3.4.3 - Definição do posicionamento das portas no Westbay

As profundidades das portas do sistema Westbay (Pino, 2016) foram definidas principalmente com base em dados estruturais (características da fratura ou da família de fraturas em profundidade, assim como suas transmissividades) obtidos a partir de levantamentos geofísicos (televisionamento ótico e acústico), na análise dos testemunhos

de sondagem e por ensaios de transmissividade com o uso de obturadores de pressão (Figura 7), uma vez que não foram observadas concentrações expressivas de compostos etenos clorados ao longo do intervalo de profundidade de 15,0 a 60,03 m. Foram escolhidas as profundidades com fraturas mais transmissivas e com litologias mais propícias a transmitirem água. Logo, o poço MP-01 possui atualmente 16 portas de monitoramento localizadas nas seguintes profundidades: 15,3 m; 16,8 m; 19,3 m; 22,6 m; 24,1 m; 27,2 m; 30,5 m; 35,1 m; 36,6 m; 39,9 m; 41,5 m; 44,9 m; 46,4 m; 50,9 m; 53,9 m; e 55,5 m.

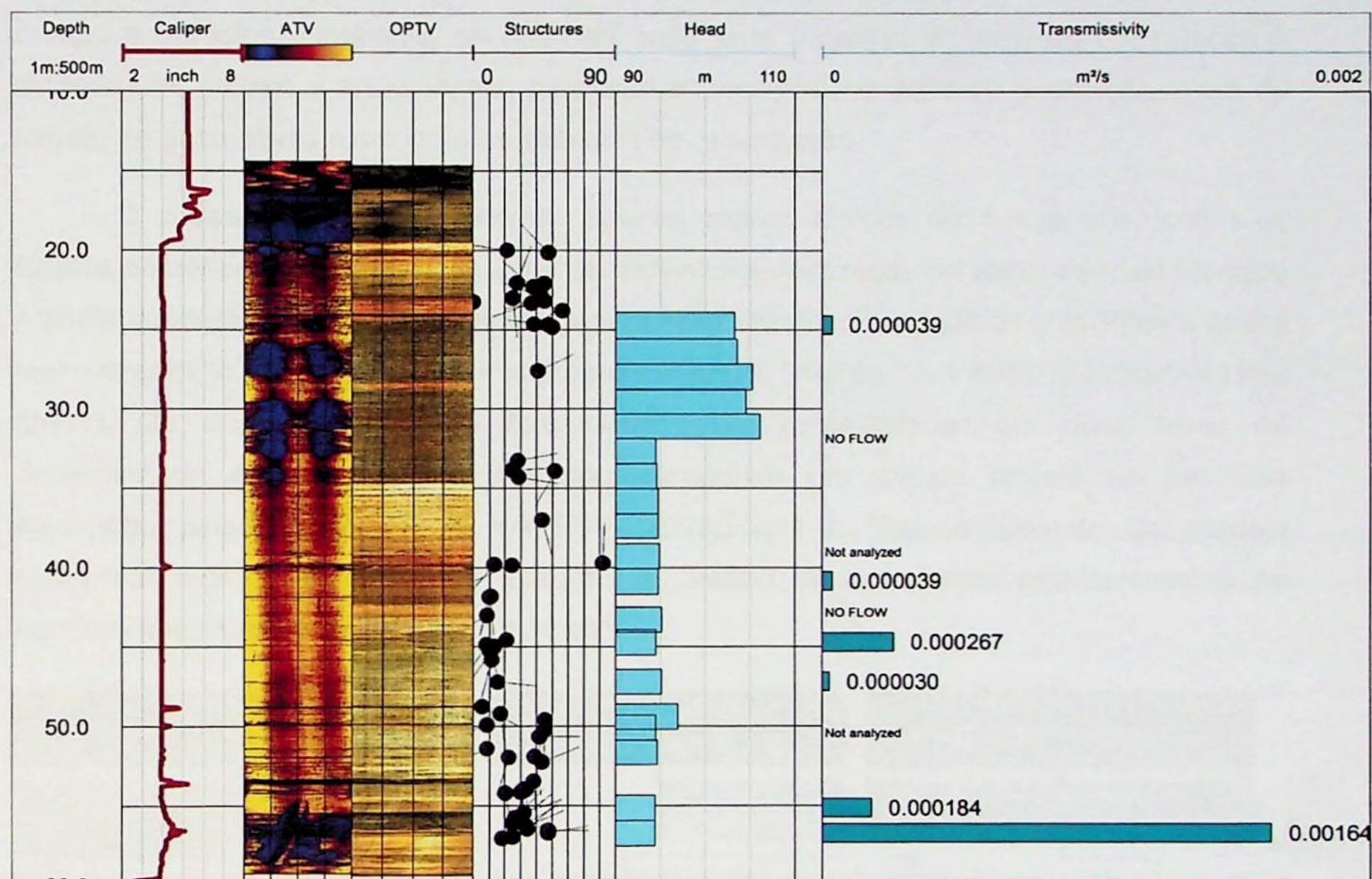


Figura 7 – Dados estruturais do poço MP-01 (Pino, 2016).

3.5 - Método *Discrete-Fracture Network (DFN)*

O método *Discrete-Fracture Network (DFN)* é um método de investigação estabelecido por Parker (2007), o qual visou originalmente melhorar o entendimento das zonas fontes e as plumas de contaminantes orgânicos em rochas sedimentares porosas e fraturadas. A aquisição de dados é focada em redes de fraturas e em fraturas individuais, assim como na matriz dos blocos de rocha entre as fraturas, com a finalidade de entender as características e interações entre esses dois domínios, uma vez que o efeito dessas duas porosidades: de fraturas e granular, favorece o particionamento e o armazenamento de contaminantes na matriz da rocha, principalmente por difusão.

Para a elaboração desse método foram estudados quatro locais que apresentavam contaminação por solventes clorados em rochas sedimentares fraturadas, as quais consistem predominantemente de arenitos e dolomitos. A aplicação desse método é inédita no Brasil, assim como em casos de aquíferos em rochas cristalinas fraturadas e em regiões tropicais com manto de alteração, como é o caso desse trabalho.

Esse método então consiste de uma série de atividades em sequência para caracterização do aquífero (figura 8), o qual combina a utilização de dados adquiridos em campo e modelos numéricos, servindo de base para tomadas de decisão em relação à dinâmica de plumas e áreas fontes, para avaliar possíveis cenários de exposição, além de estudo de alternativas e design para sistemas de remediação.

O presente projeto contemplou apenas alguns tópicos do fluxograma, como os tópicos de concepção de poços e sistemas multiníveis, realização de perfis de nível da água e perfis químicos, assim como amostragem desses sistemas. Os tópicos anteriores a esses mencionados já foram realizados nas etapas iniciais da tese de doutorado de Lojkasek-Lima (2016). Os demais tópicos do fluxograma serão contemplados em duas teses de doutoramento e uma tese de mestrado, compondo um grande projeto de pesquisa financiado pela FINEP e pela FAPESP (2013/10311-3: “Estabelecimento do modelo conceitual hidrogeológico e de transporte e destino de compostos organoclorados no aquífero fraturado na região de Jurubatuba”).

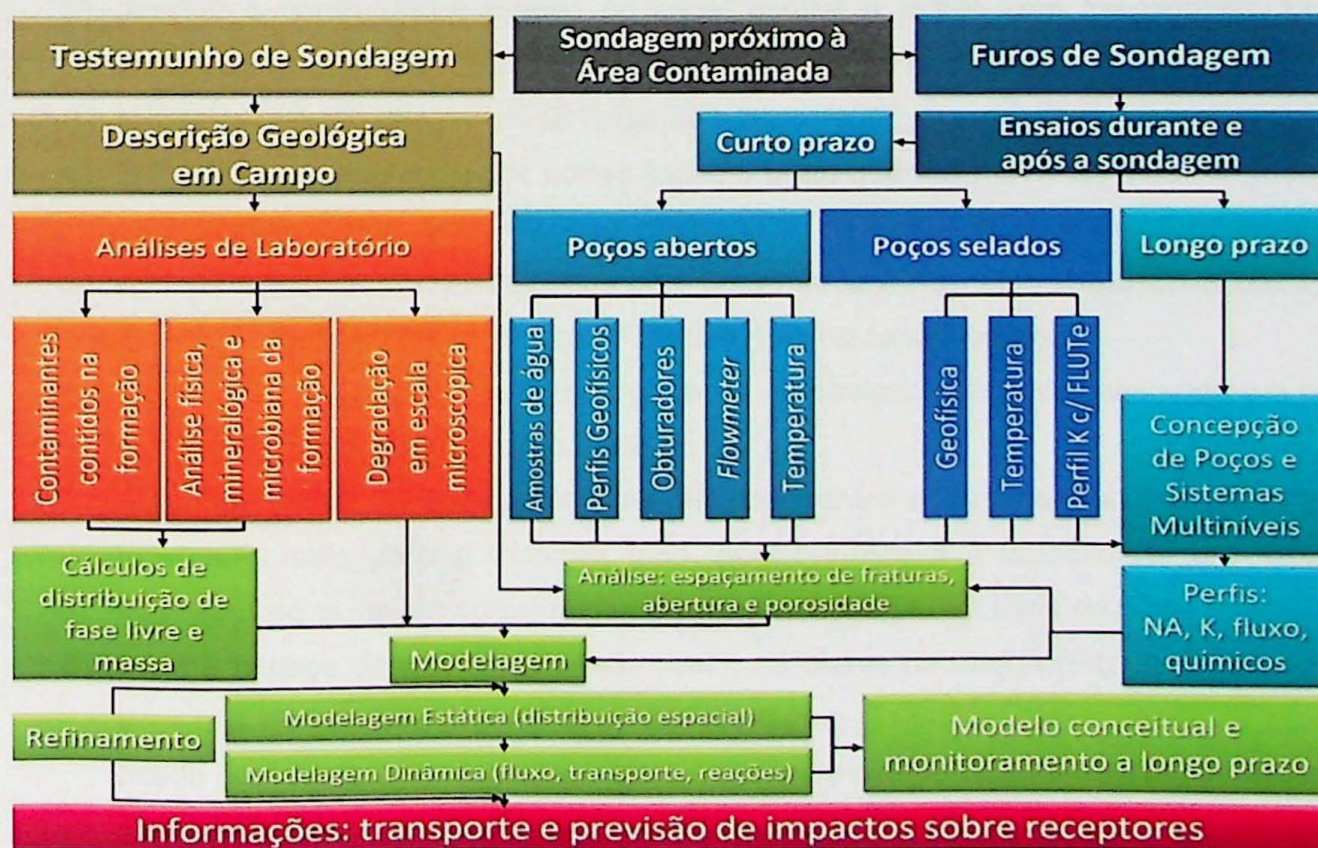


Figura 8 – Sequência de atividades do Método *DFN* para caracterização do aquífero (modificado de Parker, 2007).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Instalação dos poços multiníveis tipo *CMT*

O processo de instalação do sistema *CMT* ocorreu no período de 04 a 06/05/2016. Inicialmente foi feita a perfuração a aproximadamente 1 metro em relação ao furo MP-01A, onde foram feitas as coletas de testemunho e perfuração em rocha.

O furo de sondagem para instalação do poço *CMT* consistiu na utilização de um sistema de trados ocos helicoidais de diâmetro 8 1/4", acoplado a um sistema mecanizado tipo Geoprobe, o qual perfurou dos sedimentos e rocha alterada até o topo da rocha cristalina sã, chegando a 14,8 m de profundidade. Ao término da perfuração, o furo foi continuamente limpo através de um sistema de bomba balde, mantendo-se o trado helicoidal no furo, como revestimento.

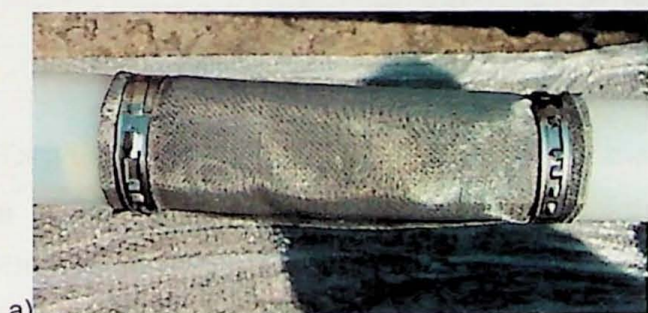
Concomitante a limpeza do furo, foi iniciada a preparação e montagem do *CMT* em superfície. Essa preparação consiste em:

- 1) Selar os seis canais no fim do tubo com insertos mecânicos, deixando livre o canal central. É necessário girar a cabeça desses insertos com uma chave de torque para selar o canal;
- 2) Acoplar o centralizador branco no canal central e fixá-lo com braçadeiras. Esse centralizador já possui uma porta e é a última peça do poço (Figura 11);
- 3) Marcar a posição das portas ao longo do tubo;
- 4) Encaixar o guia de corte das portas (cilindro preto que fica móvel ao redor do tubo) e posicioná-lo na primeira porta a ser realizada;
- 5) Alinhar o guia de corte das portas com uma marcação no tubo (linha cinza claro ao longo de toda a tubulação), posicionando o guia no canal correto;
- 6) Fixar o guia e perfurar três furos pequenos na posição indicada, resultando em três furos alinhados e equidistantes entre si;
- 7) Aumentar o orifício com um alicate de corte entre o furo central e o outro furo localizado mais para o topo do tubo, possibilitando a instalação de um inserto mecânico no canal até aproximadamente o furo mais para a base do tubo;
- 8) Girar a cabeça do inserto colocado com uma chave de torque (Figura 9) e instalar uma tela de aço inoxidável (Figura 10 a) entorno do orifício maior aberto, a qual é fixada com duas braçadeiras, uma em cada extremidade da tela (instalação de uma porta concluída);
- 9) Posicionar o guia na próxima porta e recomeçar do item 5), e assim sucessivamente até que todas as portas estejam instaladas;

- 10) Instalar centralizadores (Figura 10 b) ao longo do tubo nos intervalos entre cada porta, sendo que cada um é fixado com duas braçadeiras, uma em cada extremidade do centralizador (tubo do *CMT* concluído e pronto para ser introduzido no poço);



Figura 9 – Selamento do canal, notar o orifício por onde foi introduzido o inserto mecânico e onde será instalada a tela de aço inoxidável.



a)



b)

Figura 10 – a) Tela de aço inoxidável instalada, b) Centralizador instalado.

Após o término da preparação do tubo do *CMT* (Figura 11) e tendo como premissa a limpeza do furo, foi realizada a introdução de maneira manual, com cerca de sete pessoas carregando a única tubulação e a pessoa segurando a base da tubulação ia inserindo-a manualmente na boca do poço.

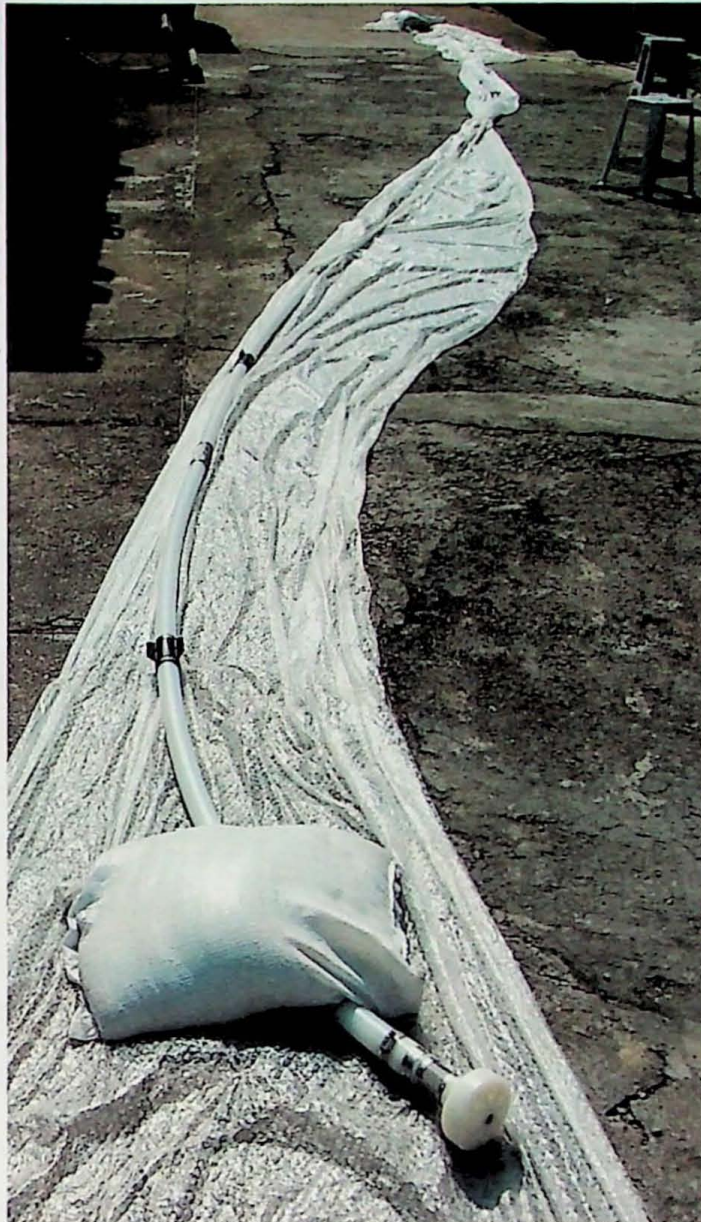


Figura 11 - Tubulação do sistema CMT concluído.

Depois do êxito na introdução do sistema, foram colocados manualmente e de maneira alternada níveis de pré-filtro (areia) nas profundidades das portas e níveis de bentonita nos intervalos restantes, à medida que eram sendo realizadas manobras de remoção dos trados helicoidais. A bentonita é uma argila que expande em contato com a água, a qual agiria como selante entre as diferentes profundidades das portas, evitando contribuição de água de um nível a outro. Para esse trabalho e visando evitar problemas na instalação, foi utilizada uma bentonita com retardação no processo de expansão.

4.2 - Instalação dos poços multiníveis tipo *Westbay*

Para a perfuração da sondagem MP-01, onde foi instalado o sistema *Westbay*, utilizou-se inicialmente um sistema de trados ocos helicoidais de diâmetro 10", o qual perfurou dos sedimentos e rocha alterada até o topo da rocha cristalina sã, chegando a 14,8 m de profundidade. Após esse ponto (chamado de impenetrável), mudou-se o sistema de perfuração para o rotativo, utilizando coroas diamantadas e barriletes simples no diâmetro

SWF (6"), perfurando até 16,2 m. Para evitar desmoronamentos e selar a porção sobrejacente do furo foi instalado um revestimento de aço carbono de 5" de diâmetro até 16,1 m. O espaço anelar entre a coluna de revestimento e o furo foi cimentado, e após a cura da calda de cimento, a perfuração foi retomada utilizando barriletes do tipo duplo livre giratório até 60,13 m de profundidade.

Depois disso, em 27/02/2015 foi instalado o sistema FLUTE blank liner (Keller *et al.*, 2004) nesse poço. O *liner*, enquanto instalado, inibiu a circulação natural da água dentro do furo, evitando que contaminantes dissolvidos em determinadas profundidades se espalhem por outras profundidades através do furo. Após a retirada do *liner* em 02/06/2016, o sistema *Westbay* então foi instalado no furo MP-01 em uma atividade de campo realizada no período de 06/06/2016 a 10/06/2016.

O sistema multinível tipo *Westbay* é comprado de maneira pré-montada, havendo a necessidade de estabelecer um design prévio (registro de instalação do poço) junto ao fornecedor, tal design permite que o fornecedor precifique o projeto e encaminhe com antecedência (via exportação) os materiais necessários que serão utilizados na instalação do poço. Levando em consideração a posição das portas e os componentes necessários foi feito um perfil construtivo do poço (Figura 12), o qual mostra a posição de cada componente do sistema *Westbay* ao longo do perfil do poço. Esses componentes são: *couplings*, *packers* e *casings*.

Os *couplings* são acoplamentos que podem possuir portas ou não, essas portas podem ser para medição de carga, coleta de amostras ou para bombeamento. Caso seja necessária apenas a medição da pressão e da coleta de amostras de água, apenas um acoplamento com uma porta de medição é utilizado na zona de interesse, já para a realização de ações de bombeamento são necessários os acoplamentos com porta de bombeamento e com porta de medição em cada uma dessas zonas.

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

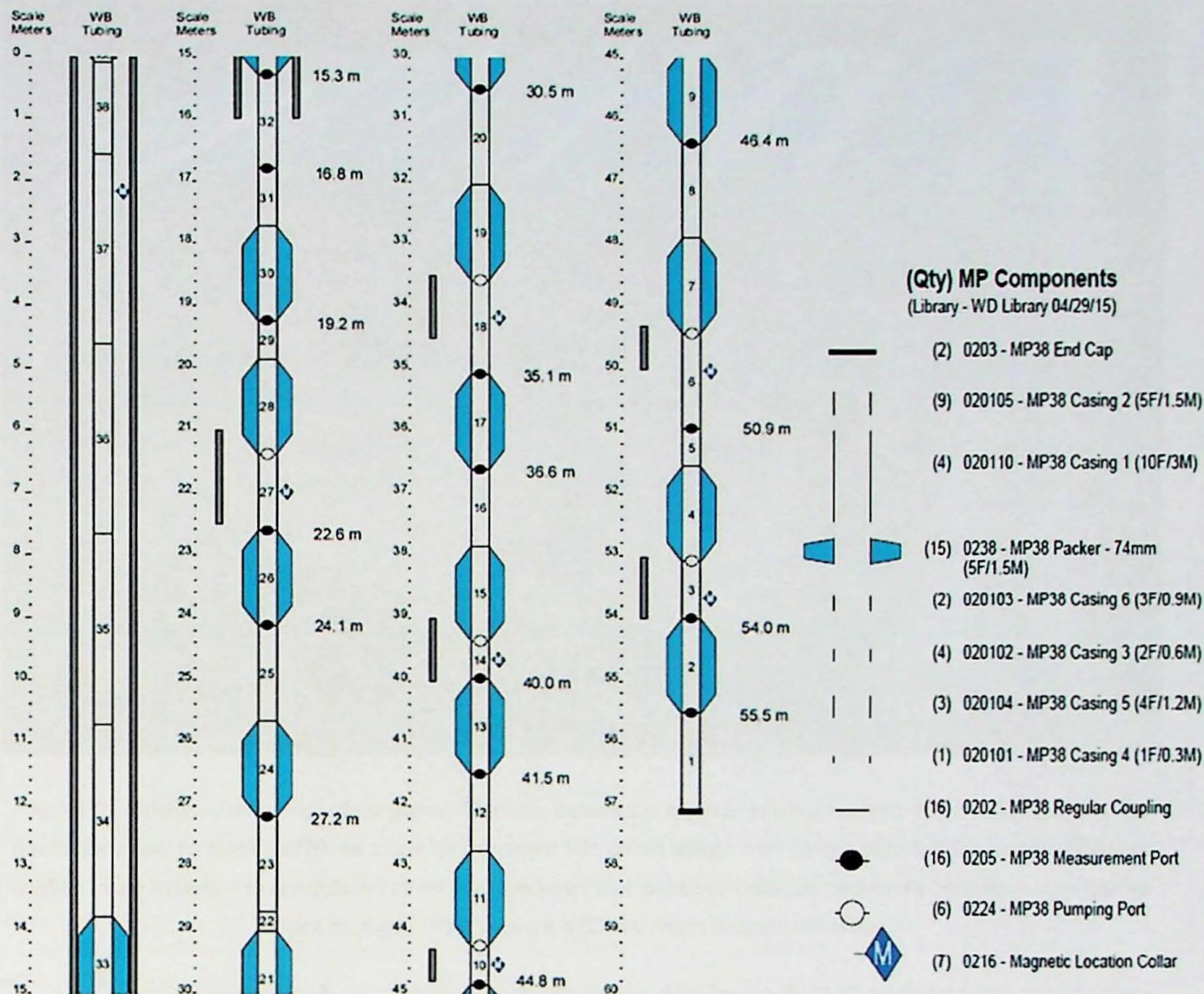


Figura 12 – Perfil construtivo do sistema *Westbay* para o poço MP-01 (modificado do relatório de conclusão do poço MP-01 cujo código é WB923 e foi preparado pela *Westbay Instruments*). O círculo preenchido em preto indica a presença de porta de monitoramento e o círculo sem preenchimento indica a presença de porta de bombeamento.

O processo de instalação começa com o ordenamento de todos os componentes do sistema *Westbay* de acordo com o registro de instalação do poço. Nesse momento ainda é possível fazer algum ajuste de última hora, depois disso os acoplamentos são conectados com os respectivos comprimentos de *casings*. As posições dos componentes são cheçadas novamente através dos seus números de série, os quais são anotados. O comprimento de cada seção montada do sistema (Figura 13) também é medida e anotada no registro de instalação do poço.



Figura 13 – Seções montadas do sistema *Westbay*, ordenadas e tendo seus comprimentos medidos. Os tubos azuis claro são os *packers* (P), os tubos cinza escuro são os *couplings* com portas para bombeamento (PB), as partes azuis escuro são onde estão os magnetômetros (M) e os tubos brancos variam de *couplings* com portas para medição (PM) a *casings* (C) de diversos comprimentos.

O sistema então é montado descendo cada seção no furo e conectando sucessivos segmentos ao anterior, sendo conectado um de cada vez. No momento em que uma seção é instalada, seu número de série é checado e anotado novamente. Em determinados segmentos é colocado um magnetômetro, o qual marca uma profundidade específica e permite melhor controle da descida do equipamento após a instalação, já que quando a sonda amostradora (*Model 2531 Sampler probe*) passa próxima a esse dispositivo, um som pode ser ouvido ao lado do dispositivo (Figura 14 a) (*MAGI controller*) que controla todo o sistema *Westbay*.

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

Após todo o sistema estar colocado no furo, uma ferramenta para encher os *packers* é colocada dentro do sistema montado e é descida na profundidade do *packer* que se deseja inflar. Essa ferramenta é posicionada de maneira correta através do encaixe do “braço” da sonda amostradora (Figura 14 b), colocado posteriormente à ferramenta, em um

acoplamento adjacente ao *packer*. Dois pequenos *packers* da ferramenta são inflados isolando o trecho que contém a válvula por onde o *packer* de interesse será cheio, assim devido à pressão estabelecida previamente na ferramenta, quando sua válvula de injeção é aberta, a água nela é injetada para o *packer* de interesse, inflando-o. Os *packers* são inflados um de cada vez e todo o processo começa na parte inferior do furo até o topo.



Figura 14 – a) Dispositivo que controla o sistema *Westbay*, b) Válvula de injeção da sonda amostradora, notar o orifício acima dela onde o “braço” da sonda fica retido.

4.3 - Preparação dos poços multiníveis para a amostragem de água

A preparação do poço *Westbay* (MP-01) e do poço *CMT* para a amostragem consistiu principalmente no desenvolvimento ou purga desses poços, a qual tinha como finalidade retirar o volume de água estagnada dentro do sistema, já que a estagnação da água poderia comprometer a veracidade das análises químicas.

Para considerar que houve renovação da água no poço através da purga foi utilizado como principal critério a turbidez da água, a qual era muito elevada em algumas profundidades no poço *CMT*. Assim, a diminuição visual da turbidez na água foi o principal fator considerado para a renovação da água do poço.

O volume a ser purgado para uma determinada porta do sistema *CMT* foi calculado segundo a equação:

$$V = \pi \times r^2 \times h \quad (1)$$

Em que (V) é o volume de uma parte da tubulação *CMT*, (π) é a constante PI (3,14), (r) é o raio da tubulação *CMT* e (h) é o valor da posição da porta menos o nível d'água medido antes da purga nessa porta. Esse volume (V) então é dividido por 7, resultando no volume a ser purgado para uma determinada porta, sendo esse volume para a purga recalculado para cada outra porta do sistema *CMT*.

O volume a ser purgado em uma determinada profundidade do sistema *Westbay* também foi calculado utilizando a equação (1), porém nesse caso (V) é o volume a ser purgado em uma determinada profundidade, (r) é o raio do case e (h) é a altura de coluna d'água. A altura de coluna d'água foi adquirida para cada porta baseado na pressão da formação medida em cada uma delas, a qual possui unidade em *psi* (*pound force per square inch*) e era transformada para metros de coluna d'água.

O desenvolvimento no poço tipo *CMT* foi realizado utilizando uma válvula de pé ou inercial feita de aço inox e 7 tubos de polietileno de 1/4", os quais possuem diferentes comprimentos de acordo com a profundidade de cada canal do *CMT*. A válvula então era presa na extremidade de um dos tubos de polietileno e inserida no respectivo canal. Assim, através do movimento manual constante da outra extremidade, a água era purgada para a superfície. Esse processo foi repetido para cada canal do *CMT* até que o volume necessário fosse purgado e caso a turbidez na água continuasse elevada, volumes superiores ao calculado eram purgados para tentar diminuir a turbidez. Uma vez que um canal diferente era purgado, a válvula era lavada com água mineral. O volume de água purgado varia conforme a profundidade, visto que algumas portas do sistema *CMT* são mais transmissivas que outras.

A purga do poço MP-01 foi feita utilizando a sonda amostradora do sistema *Westbay*, à qual foram acoplados 4 *canisters*, cada um de 250 mL, que eram preenchidos com a água de determinada profundidade. O processo consiste em acoplar os 4 *canisters* à sonda amostradora em superfície, tornar a pressão dentro da sonda e dos *canisters* negativa através de uma bomba de vácuo, posicionar a sonda amostradora com os *canisters* na profundidade específica e abrir a válvula da sonda, devido a diferença de pressão ao conectar o interior da sonda com a formação, a água da formação tende a encher os *canister*. Assim, depois da pressão da formação estar novamente próxima à pressão antes da abertura da válvula da sonda, o que indicaria que os *canisters* estão praticamente cheios, eles eram novamente trazidos à superfície e a água dentro dos *canisters* era descartada, sendo todo o processo repetido para uma nova profundidade. A cada nova profundidade purgada, o interior da sonda amostradora era limpa com água mineral.

Na média eram purgados de 800 a 900 mL de água por manobra no poço MP-01, sendo que cada manobra durava em média de 30 a 40 minutos. Esses valores podem variar

de acordo com a transmissividade de cada profundidade, a qual, caso seja alta, permite o rápido preenchimento dos *canisters*, diminuindo o tempo da manobra e aumentando o volume de água purgado.

4.4 - Amostragem de água subterrânea

A amostragem de água subterrânea foi realizada no período de 25/08/16 a 16/09/16. Ao longo dessa atividade de campo foram amostrados seis profundidades do poço tipo CMT: CMT-02, 03, 04, 05, 06 e 07; 16 profundidades do poço tipo *Westbay*: WB-01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16; e oito poços de monitoramento previamente existente na área de estudo: PM-10, 10B, 11, 11A, 11B, 18, 18A e 18B.

Em cada uma dessas profundidades e poços de monitoramento foram coletadas amostras para compostos orgânicos voláteis (VOCs), gases dissolvidos (eteno, etano e metano), metais totais (ferro e manganês), metais dissolvidos (ferro dissolvido e manganês dissolvido), sulfeto, cátions (cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônio), ânions (fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato e sulfato), alcalinidade e parâmetros de campo. Os parâmetros de campo analisados foram: potencial de oxirredução (ORP), pH e condutividade elétrica (CE), os quais foram coletados através de um medidor multi-parâmetro.

As amostras de VOCs e gases foram coletadas em vials de 40 mL, os quais possuíam preservante (HCl) para inibir a precipitação de qualquer composto. Esses vials não poderiam conter bolhas, uma vez que essas poderiam permitir a volatilização de VOCs e gases dissolvidos na água. Ao término da coleta, essas amostras eram envolvidas com plástico-bolha e colocadas em um cooler com gelo.

A água para as amostras de metais dissolvidos e cátions foi filtrada antes da coleta, sendo utilizadas seringas descartáveis de 60 mL com bico tipo luer slip e filtros também descartáveis de 0,45 µm de porosidade. O processo consistia em encaixar o filtro na ponta da seringa, enchê-la com a água a ser coletada e empurrar o êmbolo da seringa para fazer a água passar pelo filtro (figura 15). À medida que o filtro era saturado, este era descartado e trocado por um novo. As seringas também eram descartadas a cada nova profundidade ou novo poço de monitoramento amostrado. Cada vial de 100 mL para metais dissolvidos e cátions possuíam preservante (HNO₃).

As amostras de metais totais foram coletadas em vials de 100 mL preservados com HNO₃, já as amostras de sulfeto foram coletadas em vials de 200 mL preservados com acetato de zinco (ACZN). As amostras de ânions e alcalinidade não precisam de nenhum preservante, assim foram coletadas diretamente em vials de 100 mL. Após a coleta, todas as amostras eram colocadas em coolers com gelo e depois encaminhadas diariamente para o Laboratório de Análises Químicas - LAQUA (CEPAS/USP), em que foram realizadas as

análises de cátions, ânions e alcalinidade, e para o laboratório Anatech - *Analytical Technology*, em que foram realizadas as análises de VOCs, gases dissolvidos, metais totais, metais dissolvidos e sulfeto.

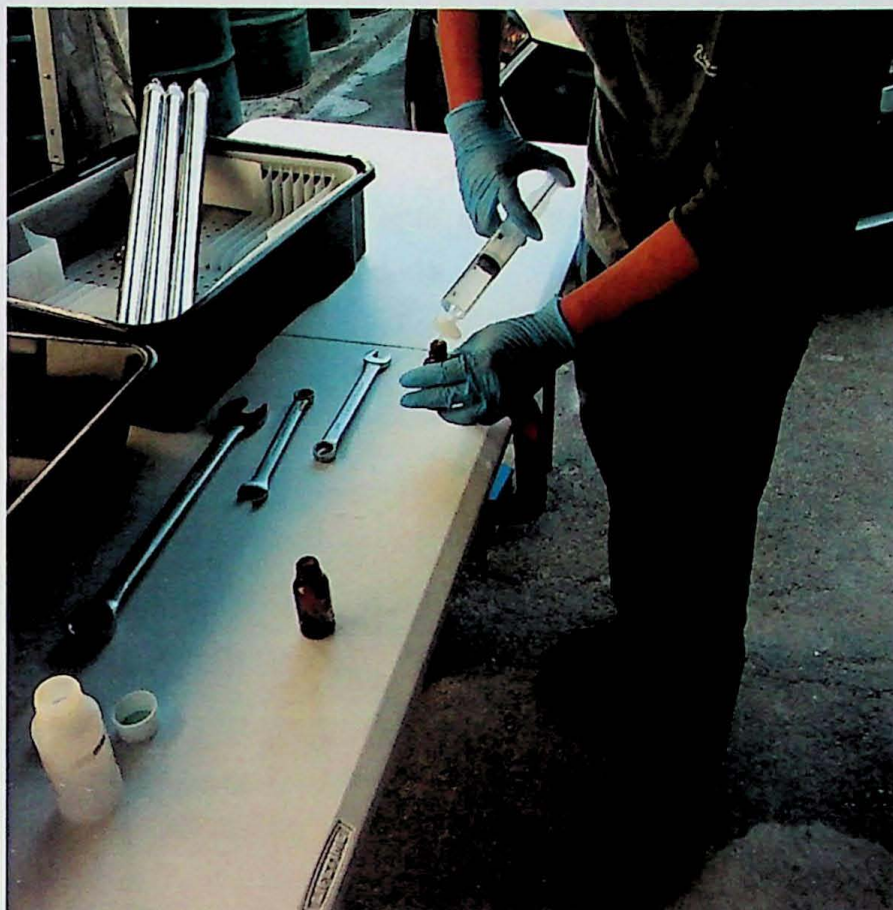


Figura 15 - Processo de filtração utilizando seringas e filtros descartáveis.

Para a retirada de água do poço tipo *CMT* foi utilizada uma válvula de pé feita de aço inox e 6 tubos de polietileno de 1/4", os quais possuem diferentes comprimentos de acordo com a profundidade de cada canal do *CMT*. O processo consiste em prender a válvula na extremidade de um dos tubos de polietileno e inseri-lo no respectivo canal, assim através do movimento manual constante da outra extremidade, a água ascendia para a superfície. Após a purga do volume necessário e recuperação da porta, a água era coletada.

A amostragem do poço tipo *Westbay* foi feita utilizando a sonda amostradora desse sistema, a qual foi acoplada 4 *canisters* (ou menos dependendo da produtividade da porta), cada um de 250 mL, que eram preenchidos com a água de determinada profundidade. O processo de amostragem é o mesmo da purga, porém, a água em vez de descartada é coletada nos respectivos vials. Dependendo da produtividade da porta eram descidos menos *canisters*, uma vez que nem todos seriam cheios, sendo necessário nesses casos fazer várias manobras para poder coletar todas as amostras.

Antes de começar a amostragem em uma nova profundidade do sistema *Westbay*, a sonda amostradora, todos os *canisters* e todas as conexões são descontaminadas para

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

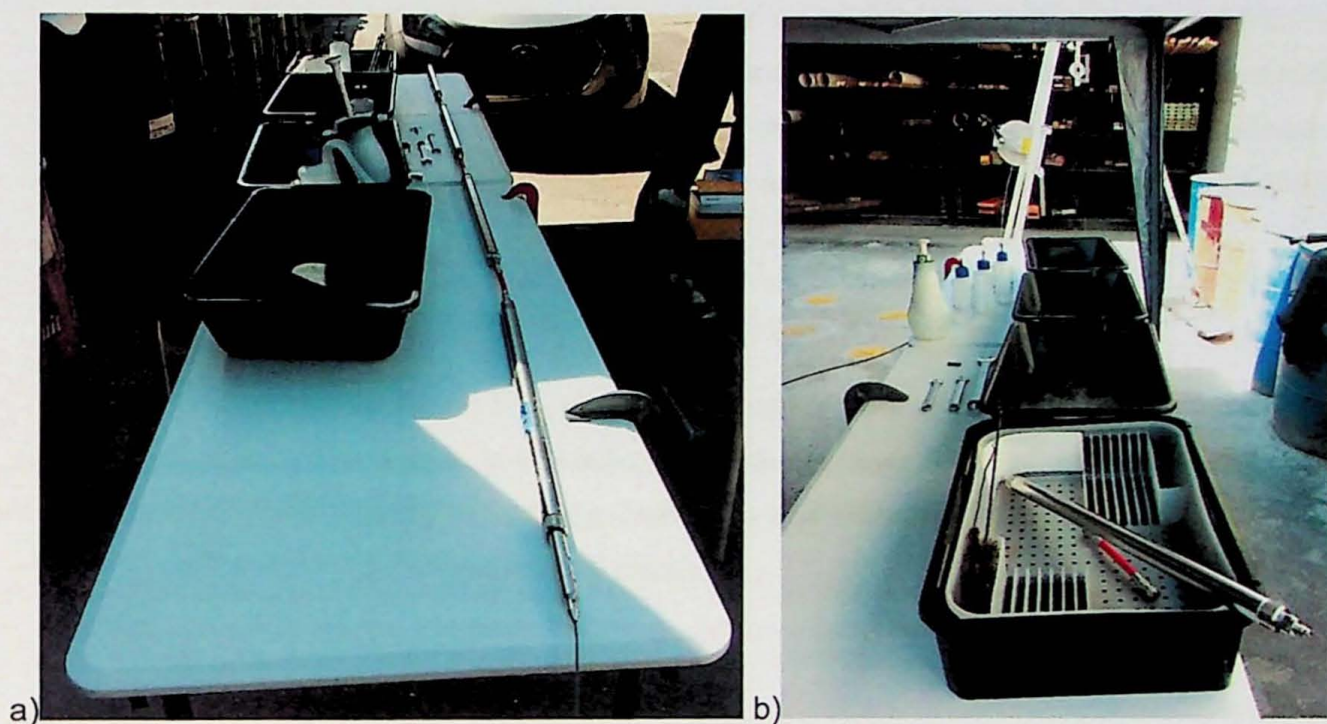


Figura 16 - a) Sonda com três *canisters* antes da descontaminação, b) Organização do local para realizar o processo de descontaminação.

Os poços de monitoramento foram amostrados através do uso de uma bomba peristáltica e tubos de polietileno de 1/4", os quais possuem comprimentos diferentes de acordo com a profundidade de cada poço de monitoramento. Para esses poços foi utilizado o método de baixa vazão, em que utilizando-se da bomba peristáltica foi possível retirar a água do poço a uma vazão suficientemente baixa e constante que permitisse a estabilização do nível da água do poço, o qual era medido com um medidor de nível da água concomitantemente ao bombeamento. A estabilização do nível da água nesse caso garante que está acontecendo renovação da água do poço, uma vez que esta estabilização só ocorre pois a quantidade de água que está sendo bombeada está sendo repostada pela formação. Em alguns poços não foi possível estabilizar o nível da água em virtude de suas baixas produtividades, nesses casos o poço foi purgado até o nível da água do poço chegar a cerca de 20 cm do topo da seção filtrante, sendo amostrado no dia posterior a purga.

4.5 - Validação dos dados

Validação dos laudos analíticos emitidos pela Anatech

Para validar esses dados analíticos foram verificados os laudos de ensaio de cada uma das amostras, atentando-se ao limite de quantificação (LQ) de cada substância, ao seu valor orientador (VOR), a taxa de recuperação (QA/QC) e as concentrações de contaminantes nas duplicatas e nos brancos de análise. Todos os resultados obtidos para cada uma das substâncias são superiores aos seus respectivos limites de quantificação, sendo esse limite inferior ao respectivo valor orientador. As taxas de recuperação dos padrões de controle estavam dentro do intervalo considerado segundo os critérios de aceitação de cada parâmetro. No caso dos brancos de análise, não foram observadas concentrações acima dos limites de quantificação de nenhum dos componentes analisados, o que validaria a análise. Levando em conta todas essas características, os dados analíticos foram considerados válidos.

Validação dos laudos analíticos emitidos pelo LAQUA (CEPAS/USP)

A validação desses dados foi realizada através do balanço iônico. O balanço iônico é um dado que permite avaliar a exatidão do conjunto das análises, de forma que erros maiores do que 10% não são aceitáveis. Nenhuma das amostras apresentou erro superior a 10%, logo os dados foram considerados válidos.

Validação dos métodos de campo

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

4.6 - Levantamento topográfico

No dia 26/10/16 foi realizado o levantamento topográfico dos poços MP-01 (*Westbay*) e do *CMT* utilizando um teodolito eletrônico em um tripé e uma régua própria para realizar a visada. O teodolito é um instrumento ótico usado para medir ângulos horizontais ou verticais e medidas diretas e indiretas de distâncias. A cota dos poços foi calculada subtraindo-se o valor da visada de vante (visada feita para conhecer a cota do ponto) da altura do equipamento (cota do eixo ótico do aparelho). Para o cálculo das cargas hidráulicas foram utilizadas a cota do revestimento do *CMT* (100,323 m) e a cota do piso do poço MP-01 (100,362 m), pois são as referências utilizadas na medição do nível d'água.

5 - RESULTADOS, DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES

5.1 - Discussão geral do funcionamento dos sistemas *CMT* e *Westbay*

A preparação da tubulação *CMT* é relativamente simples, porém há procedimentos como o aumento do orifício para a instalação das portas que exigem atenção, uma vez que as paredes dos canais são relativamente finas e um pequeno corte mais profundo pode comunicar dois canais distintos, inutilizando ambos. A instalação do *CMT* exige muito cuidado em relação a introdução dos níveis de bentonita e de areia (pré-filtro) de maneira precisa, a qual é realizada de maneira manual. A purga e a amostragem foram realizadas com uma válvula inercial e mangueiras de polietileno de 1/4", as quais foram eficazes para a retirada de água, porém esses processos foram demorados devido a baixa produtividade de algumas profundidades como a *CMT03*. A água retirada tinha uma turbidez muito elevada em quase todas as profundidades do *CMT*.

O sistema *Westbay* se mostrou mais complexo em relação ao *CMT*, no que se refere a preparação das tubulações, a instalação e a amostragem, porém mais organizado e preciso. O isolamento das profundidades é feito por *packers* possuindo posições bem definidas. Para a instalação e amostragem há uma série de procedimentos que exigem checagens constantes, o que inibe erros. Entretanto, a amostragem é demorada, pois cada manobra com 4 *canisters* permite coletar no máximo 1 litro de água, além disso para coletá-la de maneira rápida, é necessário desconectar os *canisters* e remontar todo o sistema para uma nova manobra. O processo de descontaminação de todo o sistema para a amostragem de uma nova profundidade também exige tempo. Outro ponto relevante é o cuidado que se deve ter com o "braço" e o "pé" da sonda, pois são relativamente frágeis em comparação as outras partes do sistema e ao mesmo tempo fundamentais para os procedimentos de amostragem.

A utilização desses sistemas conjugados para a amostragem é algo inédito no Brasil sendo suas operações mais complexas que os poços de monitoramento convencionais, principalmente o sistema *Westbay*. Ambos os sistemas são ferramentas de amostragem complexas e muito bem elaboradas, entretanto, devido a seus altos custos e aos motivos discutidos anteriormente podem não se tornar usuais no mercado, sendo sua aplicação mais restrita à pesquisa.

5.2 - Análise da carga hidráulica nos poços multiníveis

Através da análise da figura 17 é possível identificar seis unidades hidrogeológicas separadas por cinco inflexões nas curvas de carga hidráulica, assim como um aumento da carga hidráulica com o aumento da profundidade. Este cenário é indicativo de um gradiente hidráulico vertical predominantemente descendente.

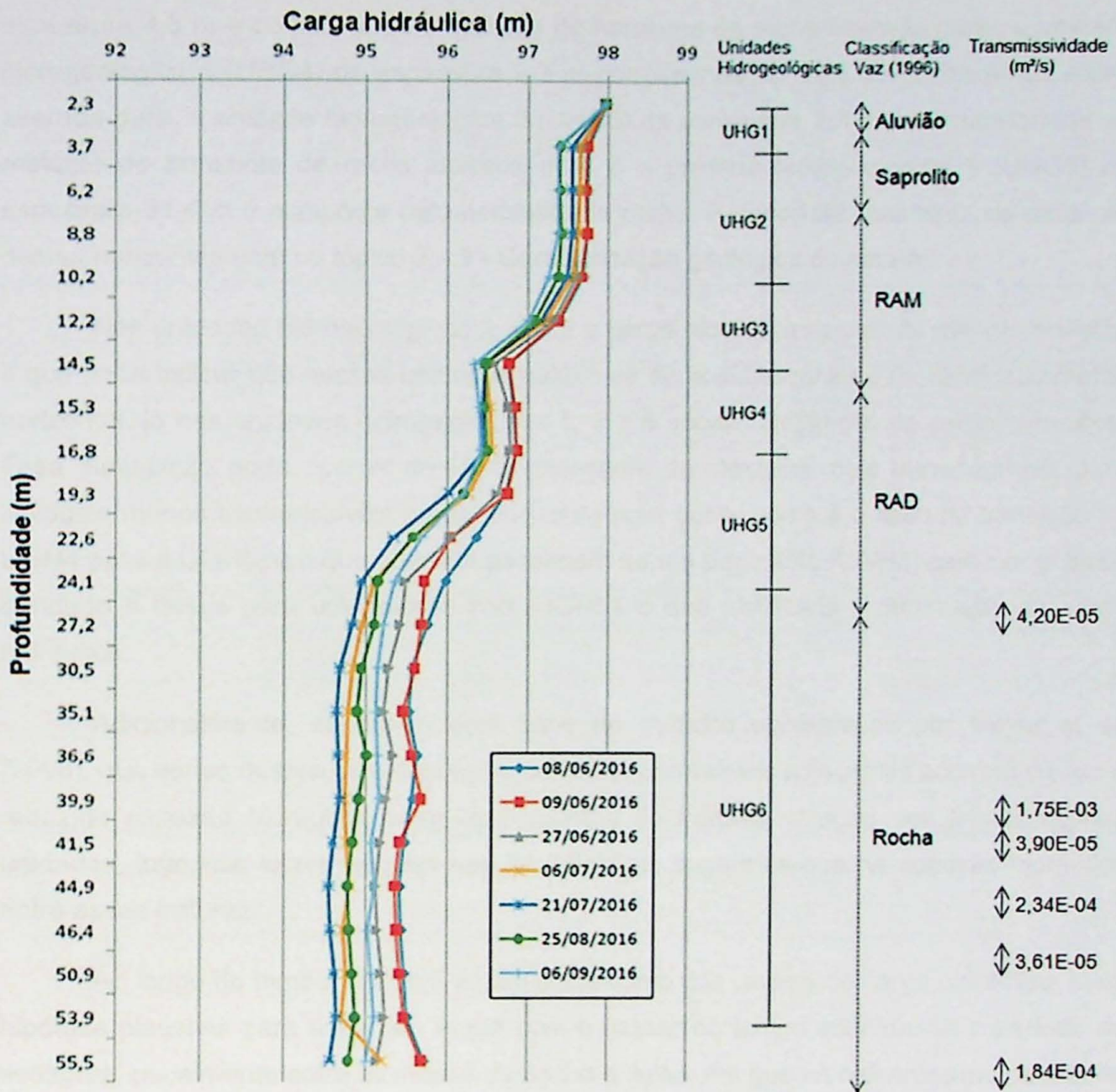


Figura 17 – Perfil vertical de valores de carga hidráulica relacionados às profundidades das portas do sistema CMT e WestBay.

Nos intervalos de 2,3 a 3,7 m; 8,8 a 14,5 m e 16,8 a 24,1 m, locais com as maiores diferenças de carga hidráulica ao longo do perfil vertical, foram calculados gradientes hidráulicos de valores 43%, 18% e 14%, respectivamente, utilizando dados de 06/09/16. Esses valores são uma ou até três ordens de grandeza superiores a valores de gradientes hidráulicos calculados em Novembro de 2012, entre os poços PM11A e PM19B, de valor 0,032% e entre os poços PM11B e PM18B, de valor 1,23% (Servmar - Serviços Técnicos Ambientais Ltda., 2013), indicando a maior influência do fluxo vertical em relação ao fluxo horizontal nesse local.

A unidade hidrogeológica 1 (UHG1) de espessura 1,4 m é correlacionada à base do aluvião, a unidade hidrogeológica 2 (UHG2) de espessura 6,5 m corresponde ao saprolito até o topo do horizonte de rocha alterada mole, a unidade hidrogeológica 3 (UHG3) de

espessura 4,3 m é composta pelo restante do horizonte de rocha alterada mole, a unidade hidrogeológica 4 (UHG4) de espessura 2,3 m corresponde ao topo do horizonte de rocha alterada dura, a unidade hidrogeológica 5 (UHG5) de espessura 7,3 m é correlacionada ao restante do horizonte de rocha alterada dura e a unidade hidrogeológica 6 (UHG6) de espessura 31,4 m é composta pelo horizonte de rocha. A descrição detalhada de cada um destes horizontes está no tópico 3.4.1 - Caracterização geológica de detalhe.

Nas unidades hidrogeológicas 2, 4 e 6 a carga hidráulica apresenta menor variação, o que pode indicar que nessas unidades o fluxo da água subterrânea é predominantemente horizontal, já nas unidades hidrogeológicas 1, 3 e 5 ocorre diminuição da carga hidráulica. Essa diminuição pode ocorrer devido à passagem de litologias mais transmissíveis para litologias menos transmissíveis de um horizonte para outro, como é o caso da transição da UGH4 para a UGH5, em que ocorre a passagem de um pegmatito (UGH4) para um gnaisse bandado e desse para um gnaisse fino (UGH5), o que justificaria a diminuição da carga hidráulica.

Adicionalmente, sugere-se com base no trabalho apresentado por Meyer *et al.* (2008), que várias dessas inflexões entre unidades permeáveis adjacentes ocorrem devido à reduzida conexão hidráulica entre os conjuntos de fraturas verticais nos limites dessas unidades, logo nos locais em que não há inflexões, sugere-se que há conexão hidráulica entre essas fraturas.

Ao longo do tempo, observa-se um decréscimo dos valores de carga hidráulica. Uma hipótese plausível para esse fato é que com o passar do tempo adentrou-se o período de estiagem, usualmente entre os meses de Junho e Julho, em que há o decréscimo natural da carga hidráulica.

Entretanto, observa-se que o padrão de queda ou variação não é homogêneo ao longo do perfil. É possível notar também uma amplitude de variação muito maior nos horizontes de rocha alterada dura (RAD) e de rocha, em relação aos horizontes de saprolito e rocha alterada mole. Portanto, adiciona-se à hipótese acima apresentada que tal variação tenha também potencial influência de bombeamento de outros poços da região em níveis aquíferos profundos. Porém, vale ressaltar que a resolução de leituras realizadas ainda é baixa para se comprovar o efeito do bombeamento, sendo necessário, portanto, um aumento da resolução do monitoramento dos níveis da água ao longo do tempo.

Através dos dados de transmissividade (figura 17) em alguns intervalos de profundidades disponibilizados por Sartório (2016) e considerando o fluxo predominantemente descendente do perfil, é possível que o intervalo de 38,5 a 40 m de profundidade seja a principal saída de água do poço, uma vez que apresenta o maior valor

de transmissividade ($1,75E-03$ m²/s) e um valor de carga hidráulica baixa em relação às partes intermediária e superior do perfil.

5.3 - Perfil vertical unidimensional

5.3.1 - Perfil vertical de contaminação - (CMT) (0 a 15 m).

Os perfis verticais unidimensionais de concentração dos contaminantes x profundidade foram feitos através do software WellCAD, desenvolvido pela empresa *ALT - Advanced Logic Technology*. Esse software permite exibir, editar e analisar dados de poços, além de compará-los de maneira muito prática, entretanto, sua utilização no Brasil é rara em virtude de seu alto preço.

O perfil vertical de concentração para as portas do sistema CMT (figura 18) indica que o contaminante predominante em profundidades rasas (0 a 15 m) é o cis-1,2-dicloroeteno, seguido do cloreto de vinila (CV). Os maiores picos de concentração do cis-1,2-dicloroeteno verificam-se em 8,8 m (CMT04) e 10,2 m (CMT05), no horizonte de rocha alterada mole.

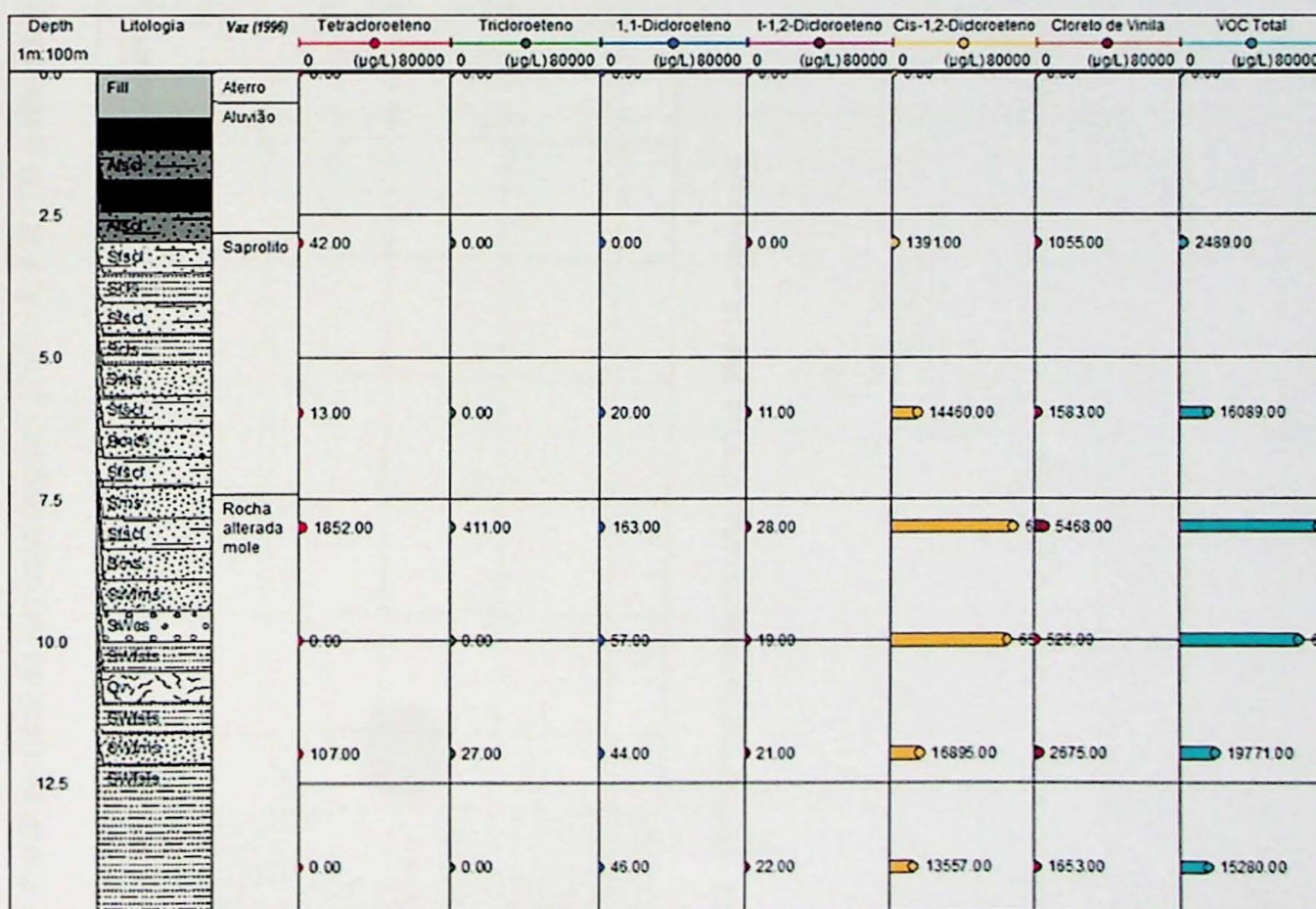


Figura 18 - Perfil vertical de contaminação - CMT (0 a 15 m).

Um fato intrigante é que ao comparar o perfil vertical de concentração para as portas do sistema *CMT* em água subterrânea, com o perfil de concentração de contaminantes no *CMT* em rocha (figura 6), fica evidente que houve uma mudança muito grande no padrão de distribuição dos contaminantes em profundidades rasas.

No perfil de contaminantes em rocha, de 0 a 5 m de profundidade (aluvião e topo do saprolito) predominam maiores concentrações de trans-1,2-dicloroetano e cis-1,2-dicloroetano, porém, de 5 a 15 m de profundidade (saprolito até a rocha alterada mole) predomina PCE, intervalo em que estão os maiores picos de concentração de cis-1,2-dicloroetano no perfil vertical de concentração do *CMT* em água subterrânea.

Para explicar esse fato foi levantada a hipótese de que algum produto usado no tratamento da superfície das pelotas de bentonita, utilizada para selar as diferentes profundidades do sistema *CMT*, poderia ter propiciado substrato orgânico em abundância para os microorganismos aeróbicos e anaeróbicos se multiplicassem, tornando a condição do meio redutor em profundidades rasas ao consumir receptores de elétrons disponíveis nesse meio, como o oxigênio, nitrato, óxidos de ferro e manganês, sulfato e gás carbônico, sendo o oxigênio o primeiro receptor e o que mais rapidamente é consumido. Vale a pena salientar que a possível influência da bentonita foi observada apenas depois de ela ter sido toda utilizada na instalação do *CMT*.

O perfil vertical de concentração completo (figura 19, folha A3 avulsa) seria realizado integrando-se os dados de ambos os sistemas multiníveis, porém, devido a provável influência da bentonita no *CMT*, foram utilizados dados do sistema *WestBay* e dados dos poços PM11A e PM11B, os quais estão próximos dos poços multiníveis (cerca de 3 m) e possuem seções filtrantes em profundidades rasas (0 a 15 m).

Analisando a figura 19 é possível perceber que de uma maneira geral, o contaminante predominante em porções rasas é o tetracloroetano (PCE), porém em profundidades intermediárias (15 a 30 m) e altas (30 a 55 m) é o cis-1,2-dicloroetano.

Os maiores picos de concentração do PCE ocorrem nas profundidades de 8,3 m (PM11A) e 13,8 m (PM11B). O maior pico de concentração do cis-1,2-dicloroetano aparece na profundidade de 16,8 m (WB15).

5.4 - Perfis de fração molar

Os perfis de fração molar de VOC (figura 20 e 21) apresentam a % de cada um dos principais compostos etenos clorados em cada uma das portas do sistema *CMT*, *Westbay* e nos poços PM11A e PM11B.

Através dos gráficos na figura 20 é possível observar o mesmo padrão de concentração dos VOCs observados na comparação das figuras 18 e 6, com o predomínio dos isômeros cis (maioria) e trans-1,2-Dicloroeteno seguido do CV nas portas do CMT, em contraste com o predomínio do PCE nos poços PM11A e 11B, apesar desses poços estarem próximos (menos de 3 m de distância um do outro), o que ajuda a embasar a hipótese da influência da bentonita, pois o mesmo padrão é novamente observado.

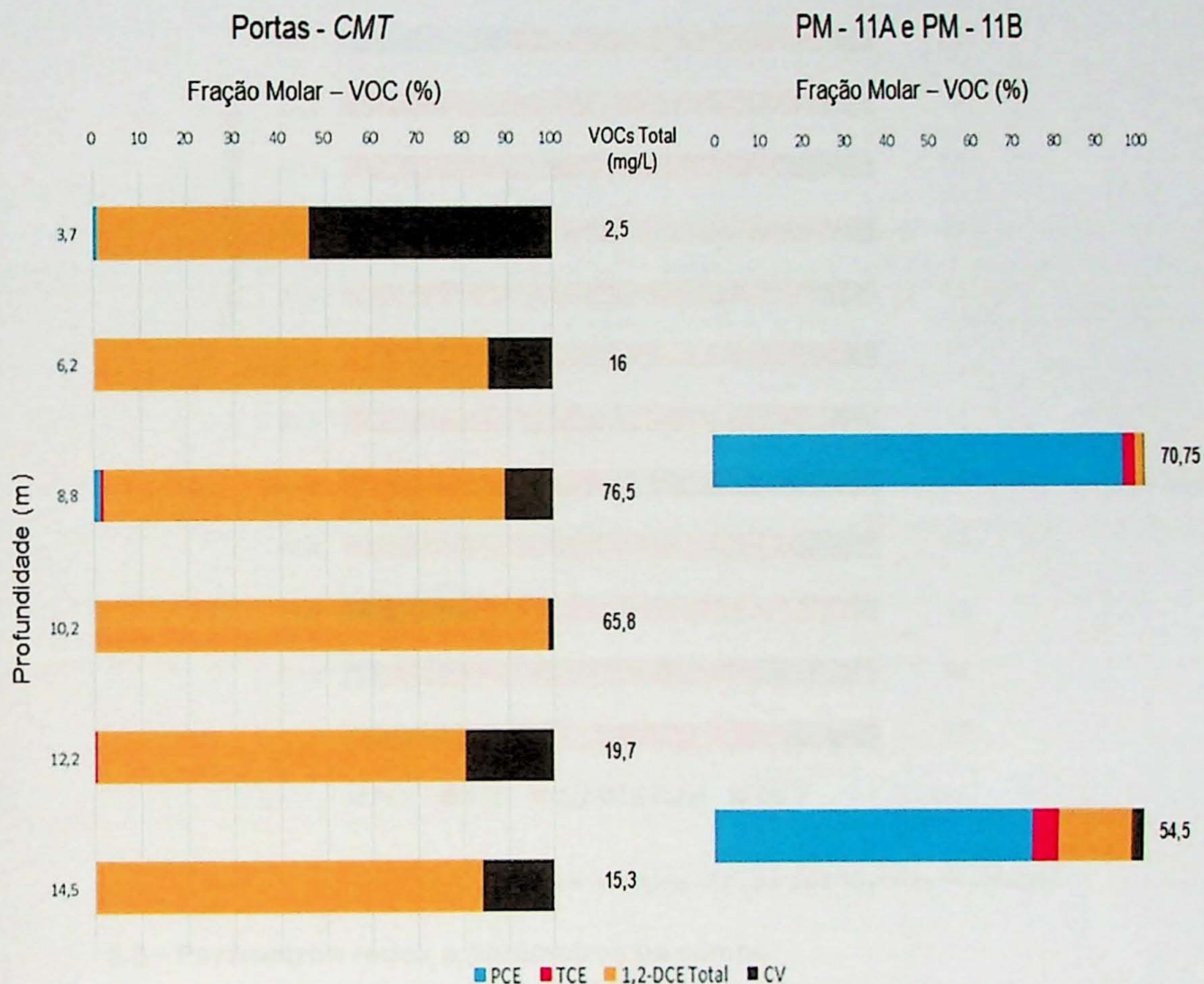


Figura 20 – Perfis de fração molar dos principais VOC para as portas do CMT (CMT02,03,04,05,06 e 07) e para os poços PM11A e PM11B.

Segundo o perfil de fração molar de VOC para as portas do sistema Westbay (figura 21), nas porções intermediárias e profundas do perfil vertical há o predomínio dos isômeros cis (maioria) e trans-1,2-Dicloroeteno seguido do CV, porém em algumas profundidades como 24,1 m; 50,9 m e 55,5 m o segundo composto com maior concentração é o PCE.

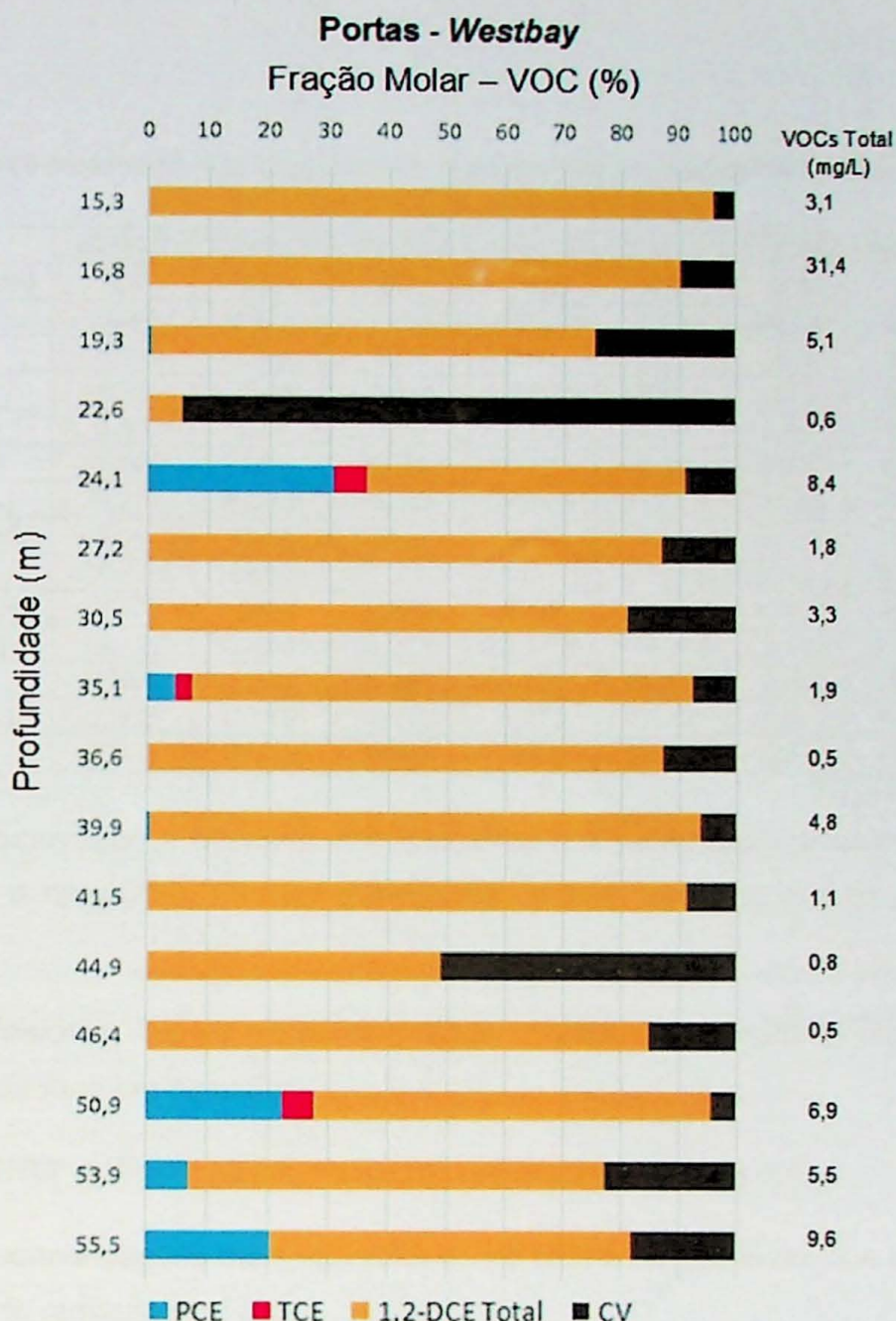


Figura 21 – Perfis de fração molar dos principais VOC para as 16 portas do Westbay.

5.5 - Parâmetros redox e parâmetros de campo

A tabela 2 compara os parâmetros redox e parâmetros de campo (condutividade elétrica, pH e ORP) das 6 portas do CMT (colunas em laranja na tabela) e dos poços PM11A e PM11B. Foram utilizados apenas esses dois poços de monitoramento convencionais, pois são os poços mais próximos (menos de 3 m) dos poços multiníveis e possuem suas seções filtrantes em profundidades rasas, logo são os poços PM que melhor refletiriam as condições naturais das porções rasas do poço em que está instalado o CMT. Analisando essa tabela observa-se que profundidades rasas do sistema CMT apresentam condições mais redutoras em relação as profundidades rasas dos poços PM11A e PM11B.

Tabela 2 – Tabela de parâmetros redox e parâmetros de campo para as portas do CMT e os poços PM.

	CMT02	CMT03	CMT04	CMT05	CMT06	CMT07	PM11A	PM11B
Profundidade (m)	3,7	6,2	8,8	10,2	12,2	14,5	8,3	13,8
CE (µs/cm)	2031	4371	1405	2001	2357	2637	0,12	511
pH	6,26	7,28	6,55	6,44	6,73	6,96	3,05	5,77
ORP (mV)	-63,3	-51,4	-95,4	-70,3	-109,3	-113	5,49	62,7
NO ₃ - (mg/L)	0,33	0,84	0,14	7,37	0,05	0,88	0,03	0,06
NH ₄ ⁺ (mg/L)	7,68	0,50	0,21	0,57	0,68	0,71	0,05	0,03
Mn total (µg/L)	772,5	2061,6	3250	2924,2	2133,2	3069,7	173,7	688,4
Mn dissolv. (µg/L)	704	1284	2911	4052	96,9	<10,0	134	492
Fe total (µg/L)	99642,5	129604	87777,3	48427,1	47201,2	88813,1	11850,2	68315,2
Fe dissolv. (µg/L)	87632	12237	33678	5299	109	<30,0	8699	45902
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1,6122	62,4891	18,2764	92,9406	114,713	48,779	0,1377	0,9603
S- (mg/L)	0,026	1,6	0,068	0,021	0,186	1,89	< 0,005	< 0,005
Metano (mg/L)	0,566	0,149	<0,060	0,273	<0,060	<0,060	0,089	<0,060
TOC (mg/L)	124,5	313,2	124,3	149,9	200,2	248,5	40,85	68,4

Essa observação é baseada principalmente nos parâmetros: condutividade elétrica, ORP, Mn total e dissolvido, Fe total e dissolvido, e TOC, uma vez que as portas do CMT apresentam:

- maiores valores de condutividade elétrica, o que indicaria maior quantidade de íons em solução;
- ORP mais negativos, indicando um ambiente mais redutor;
- concentrações mais elevadas de Fe total e Fe dissolvido, que indica condição de redução do Fe;
- concentrações mais elevadas de Mn total e Mn dissolvido, indicando condição de redução do Mn;
- e maiores concentrações de TOC (Carbono orgânico total), dado disponibilizado por Ferreira (2016) e que analisa o quanto de C orgânico está disponível no meio, logo altas concentrações de TOC indicam ambientes mais redutores, uma vez que devido à abundância de matéria orgânica, ocorre a proliferação de microorganismos que consomem oxigênio do meio, resultando em um ambiente redutor.

Essas constatações, até certo ponto, ajudam a embasar a hipótese de influência da bentonita nos dados do CMT, uma vez que apontam um ambiente mais redutor para as profundidades do CMT, apesar de tanto essas portas, quanto os poços PM11A e PM11B estarem em profundidades rasas (0 a 15 m). Vale a pena ressaltar que a tendência

geoquímica da água é voltar às suas condições originais com o tempo, à medida que o carbono orgânico em excesso for sendo consumido.

Também são observadas elevadas concentrações de sulfato, até três ordens de grandeza maior, nas portas do CMT em relação aos outros dois poços. O PM-10A não foi amostrado em função de sua baixíssima recuperação, de sua seção filtrante estar em uma argila pouco arenosa e pelo tempo que seria necessário para realizar sua amostragem.

A tabela 3 apresenta os parâmetros redox e parâmetros de campo para as 15 portas (WB08 ausente) do sistema *Westbay*, as quais contemplam o restante do perfil vertical, de 15 a 55 m de profundidade. Analisando essa tabela é possível observar o predomínio de condições ferro redutoras ao longo do restante do perfil vertical e secundariamente condições manganês redutoras.

Tabela 3 – Tabela de parâmetros redox e parâmetros de campo para o *Westbay*.

	WB16	WB15	WB14	WB13	WB12	WB11	WB10	WB09	WB07	WB06	WB05	WB04	WB03	WB02	WB01
Profundidade (m)	15,3	16,8	19,3	22,6	24,1	27,2	30,5	35,1	39,9	41,5	44,9	46,4	50,9	53,9	55,5
CE (µs/cm)	583	707	702	677,2	325,3	316,2	265,2	319,2	865	253,4	299,5	97,4	546	791	668
pH	6,87	6,8	6,53	6,55	6,1	6,07	6,73	6,22	6,03	7,03	7,13	6,58	6,68	6,88	6,63
ORP (mV)	-61,1	-94,2	-76,5	-71,4	-5,5	-34	-48,6	-43,3	-32,2	-50,1	-74,2	-56,6	-24,5	-22,4	-43,2
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,04	0,05	0,19	0,08	0,20	0,06	0,19	0,04	0,08	0,05	0,09	0,04	0,05	0,09	0,03
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0,87	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,18	0,12	0,15	0,04	0,21	0,23	0,12
Mn total (µg/L)	233,8	3504,2	4557,6	3455,4	1659	914,6	950,8	1043,2	1021,3	716,4	608,9	240,2	1074,7	903,3	1321,7
Mn dissolv. (µg/L)	219	2668	4525	3419	1362	763	670	780	1016	495	452	183	823	724	1089
Fe total (µg/L)	11042,4	134021,7	50673,9	36652,2	8585,9	3892,4	3422,8	13301,6	13033,6	5413,9	4062,7	1644,6	5378,9	18315,2	4689,1
Fe dissolv. (µg/L)	1460	81630	25145	20136	6725	3422	2625	4496	12770	3889	3097	1274	4402	17197	3994
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,10	0,22	0,76	0,27	2,13	3,18	1,82	2,26	82,34	30,99	42,54	4,53	54,29	79,75	114,49
S ⁻ (mg/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Metano (mg/L)	<0,060	0,286	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060	<0,060
TOC (mg/L)	19,62	6,794	68,63	54,01	32,47	26,78	25,71	23,33	24,8	20,66	27,94	13,05	34,94	36,23	56,5

Os maiores picos de concentração de Fe e Mn totais e dissolvidos nessa parte do perfil ocorrem nas profundidades: 16,8 m (WB15), 19,3 m (WB14) e 22,6 m (WB13), concentrações que podem ser até uma ordem de grandeza maior que as outras concentrações no resto do perfil. Elevadas concentrações de sulfato também são observadas no intervalo de 39,9 a 55,5 m, contemplando as portas WB07 a WB01. A porta WB08 foi amostrada normalmente, entretanto, algumas análises foram descartadas por apresentarem valores errôneos (concentrações de Fe dissolvido e Mn dissolvidos estavam maiores que os respectivos valores de Fe total e Mn total).

A presença de condições ferro redutoras ao longo de praticamente todo o perfil vertical estão vinculadas ao predomínio de cis-1,2-dicloroetano, uma vez que a degradação de TCE para cis-1,2-dicloroetano ocorre usualmente nessas condições. As baixas concentrações do PCE ao longo de todo o sistema *CMT* e *Westbay* também estão atreladas ao predomínio de condições redutoras nesse perfil, pois a degradação de PCE para TCE pode ocorrer em qualquer condição anaeróbica (Bradley 2000).

5.6 - Modelo conceitual preliminar

Por meio da integração parcial e discussão dos dados obtidos foi possível desenvolver um modelo conceitual preliminar do comportamento dos contaminantes no perfil vertical unidimensional elaborado. Nesse modelo há ou houve uma fonte de PCE, com potencial indício de fase residual no intervalo de 8 a 14 m de profundidade.

Em virtude do fluxo predominantemente descendente, evidenciado pelo perfil vertical de carga hidráulica e a maior influência do fluxo vertical em relação ao fluxo horizontal, evidenciado pela comparação dos gradientes hidráulicos verticais e horizontais, a pluma de PCE desceria preferencialmente pela maior influência desse gradiente.

A provável influência da bentonita nos dados geoquímicos dificultou a confrontação desses com os dados do modelo hidráulico para complementar o modelo conceitual preliminar, entretanto, caso não houvesse essa influência, supõem-se que o PCE sofreria muito menos degradação e poderia ser encontrado ao longo do perfil vertical, possivelmente na interface de rocha alterada mole e rocha alterada dura, em que há uma queda abrupta da carga hidráulica, o que indica uma menor conexão hidráulica vertical entre esses dois horizontes, sendo um dos locais propícios para o acúmulo de PCE.

6 - CONCLUSÕES

Através da realização desse projeto foi possível verificar a aplicação dos sistemas *CMT* e *Westbay*, desde a preparação das tubulações, instalação, purga dos poços, até a amostragem. Os dados obtidos pela amostragem foram tratados e analisados através de um perfil de carga hidráulica, de perfis de concentração de VOC elaborados no software *WellCAD*, gráficos de fração molar e tabelas.

O perfil de carga hidráulica evidenciou uma diminuição da carga hidráulica com o aumento da profundidade, indicando um potencial de fluxo vertical predominantemente descendente. Ainda através dele foi possível identificar seis unidades hidrogeológicas, individualizadas por inflexões nas curvas de carga hidráulica e observar uma amplitude de variação das cargas muito maior nos horizontes de rocha alterada dura (RAD) e de rocha, em comparação aos horizontes de saprolito e rocha alterada mole.

Tal variação não poderia ser explicada apenas pela entrada no período de estiagem, assim pode ser adicionado a essa hipótese uma possível influência de bombeamento de outros poços da região em níveis aquíferos profundos, entretanto, a resolução de leituras realizadas ainda é baixa para comprovar tal efeito. A comparação de gradientes hidráulicos verticais com gradientes hidráulicos horizontais permitiu constatar que o fluxo vertical é mais influente que o fluxo horizontal no transporte dos contaminantes nessa escala de detalhe.

Os gráficos de fração molar indicaram uma grande diferença nas concentrações de VOC no sistema CMT, com o predomínio de cis-1,2-dicloroetano nesse sistema em contraste com o predomínio de tetracloroetano (PCE) nos poços PM11A e PM11B, apesar desses poços estarem instalados em profundidades rasas e estarem próximos entre si. O perfil de concentração dos principais VOC em rocha também indica o predomínio de PCE em profundidades rasas.

Para explicar essa discrepância foi levantada a hipótese que a bentonita utilizada no sistema CMT poderia ter alterado a geoquímica do meio, já que o tratamento químico aplicado na superfície de seus grãos pode ter servido de substrato orgânico para que os microorganismos que utilizam receptores de elétrons do aquífero em suas reações metabólicas prosperassem, o que tornou o ambiente ainda mais redutor e promoveu uma aceleração na degradação do PCE. Através da análise das tabelas de parâmetros redox e parâmetros de campo foi observado que a condição redox predominante no perfil com influência da bentonita é a condição de redução do ferro, assim como a degradação de PCE para TCE ocorre em qualquer condição anaeróbica e a degradação do TCE para cis-1,2-dicloroetano acontece justamente em condições ferro redutoras, esse composto é o que predomina no perfil dos sistemas multiníveis.

Através da integração dos dados foi criado um modelo conceitual preliminar, no qual há uma fonte de PCE no intervalo de 8 a 14 m de profundidade. O perfil de carga hidráulica associado aos maiores gradientes hidráulicos verticais em comparação aos horizontais indica uma maior influência do fluxo vertical em relação ao horizontal, sendo esse fluxo vertical descendente. A possível influência da bentonita dificulta a comparação dos dados geoquímicos com os hidráulicos para complementar o modelo conceitual preliminar, porém, caso não houvesse essa provável influência, pode-se supor que o PCE sofreria menos degradação e poderia ser identificado no decorrer do perfil, possivelmente no limite entre rocha alterada mole e rocha alterada dura, pois nesse local há uma queda brusca na carga hidráulica, indicando uma menor conexão hidráulica vertical entre esses dois horizontes, sendo um local propício para o acúmulo de PCE.

Miguel
Cim. Muzita

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bradley, P. M., (2000). Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeology Journal*, 8, 104-111.

CNH-AT- Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. (2011). *Áreas de restrição e controle para captação e uso das águas subterrâneas no município de São Paulo, na região do Jurubatuba*. São Paulo.

Christensen, T. H., P. L. Bjerg, S. A. Banwart, R. Jakobsen, G. H., Albrechtsen H. J. (2000). Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 165-241.

DAEE – Departamento de águas e energia elétrica, IG – Instituto Geológico. (2009). Projeto Jurubatuba – Restrição e controle de uso da água subterrânea. São Paulo: Cadernos do Projeto Estratégico Aquíferos.

Fernandes, A. J. (1991). O Complexo Embu no Leste do estado de São Paulo: contribuição ao conhecimento da litoestratigrafia e da evolução estrutural e metamórfica. Dissertação (mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 120p.

Ferreira, M. A. S. (2016). Processos microbiológicos associados à degradação de solventes halogenados na água subterrânea - Biogeoquímica na área do Jurubatuba - São Paulo - SP. Exame de qualificação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Hasui, Y. SADOWSKI, G.R. (1976). Evolução geológica do Pré-Cambriano na região sudeste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 6(3): 180-200.

Heilbron, M.; Pedrosa-Soares, A.C.; Carlos, L.; Allard, R.; Trouw, J. (2004). Província Mantiqueira. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito-Neves, B.B. (Eds.) *Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, p. 203-234.

Keller, C. E., Cherry, J. A., Parker, B. L. (2004). New method for continuous transmissivity profiling in fractured rock. *Ground Water*, 52 (3): 352-67.

Lojkasek-Lima, P. (2016). *Caracterização de detalhe do perfil vertical de contaminação em aquífero cristalino alterado – aplicação da metodologia “Discrete Fracture Network (DFN)” – Jurubatuba – São Paulo*. Exame de qualificação (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Meyer, J. R; Parker, B. L. & Cherry, J. A. (2008). Detailed hydraulic head profiles as essential data for defining hydrogeologic units in layered fractured sedimentary rock. *Environmental Geology*, 56(1), 27-44.

Neto, M.S. de Andrade, (2015). Avaliação do Perfil Vertical do Aquífero Fraturado na Região do Canal Jurubatuba (SP) – Análise de Compostos Orgânicos Voláteis e Caracterização Mineralógica. Monografia de Trabalho de Formatura - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 52pp.

Otten, A. M. (1997). *In situ soil remediation* (Vol. 6). Springer Science & Business Media.

Pankow, J.F., and Cherry, J.A. (1996). Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater. Waterloo Press, pp. 522.

Parker, B.L. (2007). Investigating Contaminated Sites on Fractured Rock Using the DFN Approach. In Proceedings at the U.S. EPA/NGWA Fractured Rock Conference: State of the Science and Measuring Success in Remediation. Portland, Maine. September 24-6.

Pino, D.S. (2016). Tese de Doutorado em Andamento. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Riccomini, C. (1989). *O rift continental do sudeste do Brasil*. Dissertação (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Riccomini, C; Sant'Anna, L.G.; Ferrari, A.L. (2004). Evolução geológica do rift continental do Sudeste do Brasil. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito-Neves, B.B. (Eds.) *Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, p. 383-405.

Sartorio, F. (2016). Técnicas e ferramentas para determinação de propriedades hidráulicas em aquíferos fraturados. Monografia de Trabalho de Formatura - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Servmar - Serviços Técnicos Ambientais Ltda. (2013). Relatório de investigação detalhada complementar. Ergomat indústria e comércio Ltda.

United States Environmental Protection Agency– USEPA (1998). *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*. Ada, Oklahoma. EPA 600/R-98/128. 248 p.

Vaz, L. F. (1996). Classificação Genética dos Solos e dos Horizontes de Alteração de Rocha em Regiões Tropicais. *Solos e Rochas* 19 (2): 117-136.

Wiedemeier, T.H.; Rifai, H.S.; Wilson, J.T.; Newell, C. (1999). Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface, Wiley, pp.632.

Anexo 1 - Tabela de concentração dos principais VOC e a soma deles (VOC total) para os PMs e as portas dos sistemas CMT e Westbay.

Portas/Poços	Profundidade	PCE	TCE	1,1-DCE	t-1,2-DCE	c-1,2-DCE	CV	VOC Total
	(m)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
CMT02	3,7	42,1	< 3,00	< 3,00	< 3,00	1391,2	1055,7	2489
CMT03	6,2	13,6	< 3,00	20,9	11,2	14460,4	1583,1	16089,2
CMT04	8,8	1852,2	411,9	163,5	28,6	68731,1	5468,8	76656,1
CMT05	10,2	< 3,00	< 3,00	57,6	19	65223,1	526,2	65825,9
CMT06	12,2	107,9	27,5	44,2	21,7	16895	2675	76656,1
CMT07	14,5	< 3,00	< 3,00	46,5	22,6	13557,9	1653,3	15280,3
WB16	15,3	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	2972,1	128,6	3100,7
WB15	16,8	< 3,00	< 3,00	28,3	103,6	29264,4	2066	31462,3
WB14	19,3	24,6	< 3,00	< 3,00	11,3	4146,7	886,9	5069,5
WB13	22,6	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	56,8	626,2	683
WB12	24,1	3657,9	533,5	< 3,00	< 3,00	3810,3	403,6	8405,3
WB11	27,2	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	1613,5	154,7	1768,2
WB10	30,5	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	2873,1	434,5	3307,6
WB09	35,1	148,4	75,4	< 3,00	< 3,00	1663,1	96,1	1983
WB08	36,6	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	482,8	45,5	528,3
WB07	39,9	21,3	< 3,00	< 3,00	< 3,00	4538,2	199,5	4759
WB06	41,5	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	1065,7	64,4	1130,1
WB05	44,9	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	493,2	332,1	825,3
WB04	46,4	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	514,2	58,8	573
WB03	50,9	2264,4	416,7	< 3,00	< 3,00	4030,5	162,4	6874
WB02	53,9	683,1	< 3,00	< 3,00	< 3,00	3988,9	833,2	5505,2
WB01	55,5	3144,3	< 3,00	18,8	< 3,00	5495,8	1043,2	9702,1
PM10	2,8	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 1,50	-
PM10B	9,6	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	74,5	230,5	305
PM11	3	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 1,50	-
PM11A	8,3	68083,1	1713	< 3,00	< 3,00	920,9	14	70731
PM11B	13,8	44664,5	3018,4	40,2	32,9	6143,5	692,4	54591,9
PM18	2,5	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 1,50	-
PM18A	6,5	< 3,00	< 3,00	< 3,00	< 3,00	45,8	17	62,8
PM18B	9,7	419,7	104,1	< 3,00	< 3,00	286,7	< 1,50	810,5

DOAÇÃO *Graduação*
IGc
Data: 20/03/18

