

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

VICTOR INADA CRUZ

**AVALIAÇÃO DA FERRAMENTA MIHPT NA INVESTIGAÇÃO DE  
ÁREAS CONTAMINADAS POR HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS, BTEX E ORGANOCLORADOS**

São Paulo  
2020

VICTOR INADA CRUZ

**AVALIAÇÃO DA FERRAMENTA MIHPT NA INVESTIGAÇÃO DE  
ÁREAS CONTAMINADAS POR HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS, BTEX E ORGANOCLORADOS**

**Versão Corrigida**

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Marilda Ramos Vianna

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catálogo-na-publicação

Inada, Victor Cruz

Avaliação da ferramenta MiHPT na investigação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, BTEX e organoclorados. / V. C. Inada -- São Paulo, 2020.

101 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.MIP 2.Investigação Detalhada 3.Investigação de Alta Resolução 4.Hidrocarbonetos Policíclicos 5.Hidrocarbonetos Aromáticos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, à Natália, à minha família e aos meus amigos que me auxiliaram na elaboração deste trabalho.

## RESUMO

INADA, Victor Cruz. Avaliação da ferramenta MiHPT na investigação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, BTEX e organoclorados. 2020. 101 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Este estudo visou a avaliação da ferramenta de alta resolução MiHPT (*Membrane Interface Probe coupled with Hydraulic Profiling Tool*) para a investigação de áreas contaminadas por PAHs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e organoclorados. Foram selecionadas onze sondagens MiHPT de uma *Smart Characterization* em uma indústria siderúrgica e comparadas com resultados analíticos de concentração de contaminantes em amostras de solo e água subterrânea e perfis de OIP (*Optical Image Profiler*). Um método de cálculo de correlação ( $R^2$ ) entre o PID (*Photoionization Detector*), FID (*Flame Ionization Detector*), XSD (*Halogen Specific Detector*) e a concentração em amostras de solo de diferentes grupos de contaminantes (PAHs, monoaromáticos e organoclorados) foi proposto e utilizado para avaliar o uso de cada detector à cada grupo de contaminantes. As concentrações no solo foram comparadas aos valores máximos e médios das leituras dos detectores em  $\mu V$  em um intervalo de 40 cm centrado na profundidade da coleta da amostra. O método se mostrou satisfatório e, em geral, valores médios resultaram em maiores  $R^2$ . O detector XSD apresentou alta sensibilidade e correlação com organoclorados, mesmo quando esses compostos representaram menos de 3% dos contaminantes. Embora o MIP seja conhecido por ser uma ferramenta de triagem de VOC, o detector FID apresentou  $R^2$  com concentrações de PAHs em solo de até 0,94. Os resultados do PID demonstraram sua sensibilidade tanto para VOC (incluindo organoclorados) quanto para PAHs. No entanto, os logs do PID apresentaram importante efeito de *carry-over*, o que resulta em perdas de resolução e da capacidade de delimitar verticalmente a contaminação e, conseqüentemente, em menores  $R^2$ . As principais limitações do MiHPT identificadas: a) não aplicáveis em áreas de baixa concentração devido aos seus Limites de Detecção; b) Dificuldade no delineamento vertical em áreas-fonte com NAPL; c) o efeito de transporte pode superestimar a zona impactada e incapacitar a ferramenta até que sua linha de gás seja limpa; d) a amostragem e a análise laboratorial ainda são necessárias; e) é muito caro no Brasil; f) para manter a integridade da sonda, à medida que a resistência do solo aumenta, esta pode não atingir a profundidade desejada. Os resultados indicam que o MiHPT é uma poderosa ferramenta para caracterização em tempo real da subsuperfície e que o FID é o detector mais indicado para guiar a amostragem do solo em locais contaminados com PAHs, uma vez que é mais resistente aos efeitos de *carry-over* em comparação com o PID, e seus resultados foram compatíveis com logs de OIP, o que resultou em  $R^2$  mais elevadas.

Palavras-chave: MIP. Investigação Detalhada. Investigação de Alta Resolução. Hidrocarbonetos Policíclicos. Hidrocarbonetos Aromáticos.

## ABSTRACT

INADA, Victor Cruz. Evaluation of MiHPT in the investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons, BTEX and organochlorine compounds contaminated sites. 2020. 101 p. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

This study aimed to evaluate the high-resolution tool MiHPT (Membrane Interface Probe coupled with Hydraulic Profiling Tool) for the investigation of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene) and organochlorines contaminated sites. Eleven MiHPT logs from a Smart Characterization at a steel mill were selected and compared with analytical results of contaminant concentration in soil and groundwater samples, and to OIP (Optical Image Profiler) logs. A method for the calculation of correlation ( $R^2$ ) between the PID (Photoionization Detector), FID (Flame Ionization Detector), XSD (Halogen Specific Detector) and the concentration in soil samples of different groups of contaminants (PAHs, monoaromatic and organochlorines) was proposed and applied in order to evaluate the use of each detector to each group of contaminants. Concentrations in soil were compared to maximum and mean values of the detectors' readings in  $\mu V$  of a 40 cm interval centered in the depth of sampling. Satisfactory results from the method were obtained and  $R^2$  were higher using mean values, overall. The XSD detector presented high sensibility and correlation with organochlorines, even when these compounds represented less than 3% of the contaminants. Even though MIP is known to be a VOC screening tool, FID presented  $R^2$  with PAHs concentrations as high as 0,94. PID results demonstrated its sensitivity to both VOC (including organochlorines) and PAHs. However, PID logs exhibited important carry-over effect, increasing with higher concentrations, which makes it lose its resolution and capacity of vertically delineating the contamination, and consequently lower  $R^2$  with concentrations in soil. The MiHPT major limitations identified were: a) not applicable to low concentration areas, because of its Detection Limits; b) Difficulty in vertical delineation in source areas with NAPL; c) carry-over effect might overestimate the extension of the impacted zone and disable the tool until its trunk line is cleaned; d) sampling and laboratory analysis are still necessary; e) it is very expensive in Brazil; f) in order to maintain probe's integrity, it may not reach the desirable depth as soil resistance increases. The results indicate that MiHPT is a powerful tool for subsurface real-time characterization and that FID is the most indicated detector to guide soil sampling in PAH contaminated sites, since it is more resistant to carry-over effects compared to PID, and its results were compatible with OIP logs, which resulted in higher correlations.

Keywords: MIP. Detailed Investigation. High-Resolution Site Characterization. Polycyclic Hydrocarbons. Aromatic Hydrocarbons.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Redução do custo total de um projeto até a remediação com a utilização de métodos de investigação Smart - Return On Investigation.....	14
Figura 2 – Princípios da abordagem Smart Characterization. ....	22
Figura 3 – Ferramentas de investigação <i>smart</i> . ....	23
Figura 4 – (a) Sonda MiHPT. (b) Equipamento em superfície: 1 - Módulo de aquisição de dados; 2 - Controlador do HPT; 3 - Controlador do MIP; 4 – Detectores PID, FID e XSD. 5 – Notebook com perfis registrados em tempo real no software <i>DI Acquisition</i> .....	24
Figura 5 – Sonda OIP .....	28
Figura 6 – Equipamentos OIP. 1 - Interface do OIP; 2 - Módulo de aquisição de dados; .....	30
Figura 7 – Log de resposta de XSD em vermelho e correlação com concentrações de VOC totais em amostras de água subterrânea e solo. Observar o deslocamento vertical da pluma de água subterrânea em relação à resposta de XSD.....	35
Figura 8 – Efeito de “ <i>carry-over</i> ” ou arraste, representado pelos valores altos de PID após o maior pico de PID. Em <b>A</b> é apresentado o pico de concentração na amostra de solo. Entretanto, <b>B</b> ainda apresenta valores altos de PID, ainda que as amostras de solo apresentem concentrações baixas. ....	37
Figura 9 – a) Teste de resposta química. b) Determinação do tempo de resposta e avaliação da intensidade da resposta. ....	40
Figura 10 – a) Amostras padrão utilizadas para o teste de fluorescência; b) Arranjo com as amostras padrão para teste.....	41
Figura 11 – a) Gabarito com material de condutividade elétrica conhecida; b) Execução do teste de condutividade elétrica.....	41
Figura 12– Teste de referência do HPT.....	42
Figura 13 – Método de amostragem <i>piston sampler</i> . ....	44
Figura 14 – Amostragem <i>Vertical Aquifer Profiling</i> com ferramenta <i>Screen Point 22</i> .....	45
Figura 15 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-64, WCSS-14 e VAP-11.....	57
Figura 16 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-58, WCSS-33, OIP-20 e VAP-19. ....	60
Figura 17 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-45, WCSS-25, OIPG-22 e VAP-71. ....	63
Figura 18 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-12, WCSS-67 e VAP-44.....	67
Figura 19 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-09 e WCSS-89.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Guia de limites de detecção de analitos dos detectores do sistema MIP padrão ....	31
Tabela 2 – Métodos analíticos para amostras de solo. ....	46
Tabela 3 – Métodos analíticos para amostras de água subterrânea. ....	46
Tabela 4 – Pontos de MiHPT com picos de resposta que ultrapassaram 500.000 $\mu$ V para PID. .....	48
Tabela 5 – Pontos de MiHPT com picos de resposta que ultrapassaram 500.000 $\mu$ V para FID. .....	49
Tabela 6 – Pontos de MiHPT com picos de XSD e valores de picos de PID correspondentes. .....	49
Tabela 7 – Resultados das sondagens OIP-UV e OIP <i>green</i> . ....	50
Tabela 8 – Resultados de amostras de água coletadas em locais correspondentes às sondagens que pela amostragem de solo tiveram somatória de VOC, PAHs ou TPH $\geq 1$ mg/kg. ....	51
Tabela 9 – Resultados de amostras de solo das sondagens alguma amostra com somatória de VOC, PAHs ou TPH $\geq 1$ mg/kg. ....	52
Tabela 10 – Resultados das correlações dos sensores com os resultados analíticos das amostras de solo. Fonte: Autoria Própria (2020). ....	55
Tabela 11 – Resultados das correlações dos sensores com os resultados analíticos das amostras de solo. Fonte: Autoria própria (2020). ....	72



## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNAPL	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>
EC	Condutividade Elétrica
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
HPT	<i>Hydraulic Profiling Tool</i>
MiHPT	<i>Membrane Interface Probe coupled with Hydraulic Profiling Tool</i>
MIP	<i>Membrane Interface Probe</i>
NA	Nível d'Água
NAPL	<i>Non-Aqueous Phase Liquids</i>
NBR	Norma Brasileira
OIP	<i>Optical Image Profiler</i>
PAH	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
PCE	Tetracloroetano
PID	<i>Photoionization Detector</i>
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação
ROI	<i>Return On Investigation</i>
TCE	Tricloroetano
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
VAP	<i>Vertical Aquifer Profiling</i>
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
VOR	Valor Orientador de Referência
WCSS	<i>Whole Core Soil Sampling</i>
XSD	<i>Halogen Specific Detector</i>

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	17
3.	JUSTIFICATIVA.....	18
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1	Investigação Detalhada.....	20
4.2	Modelo Conceitual e ROI.....	21
4.3	<i>Smart Characterization Arcadis®</i> .....	22
4.4	Ferramentas de alta resolução MiHPT e OIP.....	24
4.4.1	MiHPT.....	24
4.4.1.1	MIP.....	25
4.4.1.2	HPT.....	25
4.4.1.3	EC.....	26
4.4.1.4	Detectores do MIP.....	27
4.4.2	OIP.....	28
4.5	Revisão bibliográfica MIP/MiHPT.....	30
4.5.1	Sensibilidade e Limite de detecção da ferramenta.....	31
4.5.2	Parâmetros que influenciam respostas do MIP.....	32
4.5.3	MIP associado ao HPT - MiHPT.....	33
4.5.4	Síntese.....	37
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
5.1	Testes para validação da qualidade dos dados MiHPT e OIP.....	39
5.2	Sondagens MiHPT e OIP.....	42
5.3	Sondagens para amostragem de solo e água subterrânea.....	43
5.3.1	Amostragem de solo.....	43
5.3.2	Amostragem de água subterrânea.....	44
5.3.3	Análises Laboratoriais.....	45

5.4	Critério de seleção de pontos e ordem de execução das sondagens .....	46
6.	RESULTADOS .....	48
6.1	MIP .....	48
6.2	OIP-UV e OIP <i>green</i> .....	50
6.3	Resultados de solo e água subterrânea.....	50
6.4	Correlação entre resultados de MIP e análises químicas .....	53
7.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	56
7.1	Ponto MiHPT-64 / WCSS-14 / VAP-11 .....	56
7.2	Ponto MiHPT-58 / WCSS-33 / OIP-20 / VAP-19 .....	59
7.3	Ponto MiHPT-45 / WCSS-25 / OIPG-22 / VAP-71 .....	62
7.4	Ponto MiHPT-12 / WCSS-67 / VAP-44 .....	66
7.5	Ponto MiHPT-09 / WCSS-89 .....	69
7.6	Correlação entre os dados de MiHPT e análises químicas .....	71
7.7	Avaliação compilada do uso do MiHPT .....	75
7.7.1	Solventes organoclorados .....	75
7.7.2	VOC monoaromáticos.....	76
7.7.3	PAHs .....	76
7.7.4	Delimitação de fase NAPL .....	76
7.7.5	Distribuição de contaminantes em solo e em água subterrânea.....	77
7.7.6	HPT e EC .....	78
8.	CONCLUSÃO.....	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81
	ANEXO I.....	84

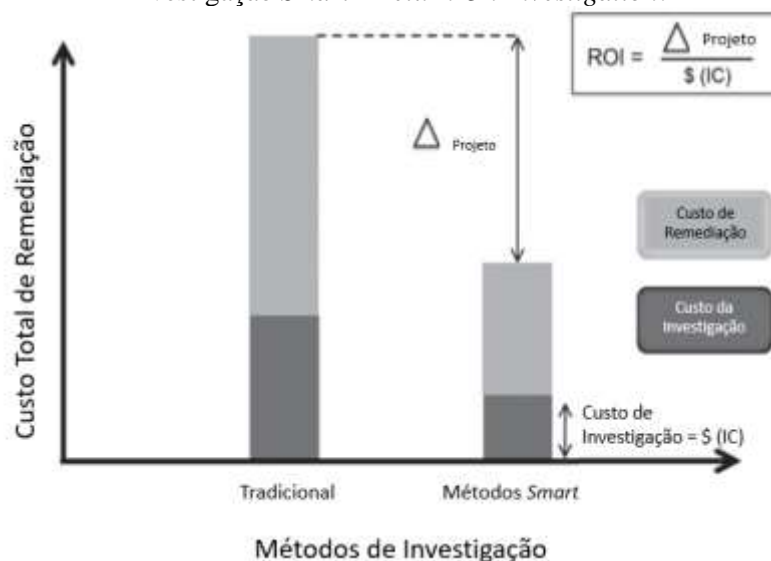
## 1. INTRODUÇÃO

A Gestão de Áreas Contaminadas (GAC) é tratada por empresas, por vezes, apenas como uma despesa necessária para o atendimento às legislações vigentes para a continuidade de suas operações, visto que não é um processo com retorno financeiro direto. Dessa forma, ao mesmo tempo que a GAC é compulsória, exigida pelo órgão ambiental, comumente não é tratada como prioridade do responsável legal, e a aplicação de recursos financeiros à GAC pode ser limitada.

O exposto acima, somado à atual situação econômica do país (2020), representa um desafio crescente às consultorias ambientais para reduzir ao máximo os custos das etapas do GAC, além de melhorar, ou ao menos manter, sua qualidade técnica, eficiência/eficácia e margens de lucro.

A etapa de remediação de uma área contaminada é, em muitos casos, a etapa mais longa e dispendiosa da GAC. Diversos autores (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015; RIYIS et al., 2015) mostram que métodos de remediação aplicados em uma área contaminada sem um modelo conceitual adequado, tendem a ter menor eficácia na redução de massa do(s) contaminante(s) e podem se estender por períodos mais longos do que aquele previsto, ou ainda pode ser necessária uma nova intervenção na área, o que causa um aumento ainda maior no custo dessa etapa. Um modelo conceitual apropriado para remediação deve ter as características geológicas, de transmissividade do meio e de concentração de contaminantes da área mapeadas com uma alta densidade de informações para viabilizar a construção de um modelo de fluxo o mais exato e preciso possível (SUTHERSAN et al., 2016; RIYIS et al., 2015; SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015). Para elaborar tal modelo, é necessário investir nas etapas anteriores à remediação; como é o caso da Investigação Detalhada. Maiores investimentos na etapa de investigação têm se mostrado uma prática da GAC vantajosa financeiramente devido à redução do custo da remediação (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015; RIYIS et al., 2015). Tal retorno financeiro é conhecido como *Return On Investigation* (ROI) (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015). A Figura 1 abaixo demonstra essa redução do custo total da GAC.

Figura 1 – Redução do custo total de um projeto até a remediação com a utilização de métodos de investigação *Smart* - *Return On Investigation*.



Fonte: Suthersan, Quinnan e Welty (2015 p.25).

A abordagem Tríade de investigação se baseia em três pilares: planejamento sistemático, estratégias dinâmicas de trabalho e medições em tempo real (CRUMBLING; GRIFFITH; POWELL, 2003). Essa metodologia tem se mostrado cada vez mais alinhada às necessidades da GAC, que mais do nunca precisa de resultados adquiridos com rapidez e confiabilidade.

A *Smart characterization* é uma abordagem de investigação de solo e água subterrânea adaptativa, que usa diferentes ferramentas para coleta de dados qualitativos e quantitativos que visam o mapeamento em subsuperfície de concentração e permeabilidade. Trata-se de uma investigação em alta resolução, ou seja, com alta densidade de dados (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015).

Uma das ferramentas utilizadas na *Smart characterization* é a sonda MiHPT, que é composta pelo MIP (*Membrane Interface Probe*) e o HPT (*Hydraulic Profiling Tool*). A sonda MiHPT possui um sistema de aquecimento acima de 100°C (GEOPROBE®, 2015) para potencializar a volatilização dos compostos voláteis presentes no solo/água subterrânea; e uma membrana semipermeável (hidrofóbica), que transmite o produto dessa volatilização para uma linha pressurizada, que o conduz a três detectores em superfície – o PID (*Photoionization Detector*), o FID (*Flame Ionization Detector*) e o XSD (*Halogen Specific Detector*). Esses detectores fazem medições *in-situ* de compostos orgânicos voláteis (VOC) e, dependendo da resposta obtida em cada detector, pode ser possível distinguir o tipo de contaminante. O MiHPT

também faz a leitura da pressão medida durante a injeção de um fluxo de água conhecido no solo, de modo a estimar a permeabilidade do meio, indicando zonas mais e menos transmissivas. Por último, há o detector de condutividade elétrica (EC), que auxilia na caracterização mineralógica do solo em função dessa propriedade. A sonda é cravada no solo pelo método *direct push* (GEOPROBE®, 2015).

Os resultados são obtidos em tempo real (*real-time acquisition*), o que é de importância já que auxiliam no direcionamento da investigação, na locação de sondagens e profundidades para amostragens de solo e água subterrânea de maneira imediata. Uma vez que o MiHPT coleta dados em tempo real, é possível fazer uma investigação mais completa com as máquinas de perfuração já mobilizadas em campo, desmobilizando-as apenas quando os resultados imediatos indicarem a delimitação da contaminação. Logo, além de uma atualização do modelo conceitual em tempo real e fornecimento de informações para tomadas de decisão em campo, o uso adequado do MiHPT pode gerar economia ao evitar que seja necessária uma nova etapa de investigação.

Em sondagens convencionais, onde o solo é amostrado em *liners* de plástico, é possível que a medição de VOC convencional através do PID (*Photoionization Detector*) resulte em falsos negativos devido à volatilização de parte desses compostos antes da coleta e análise da amostra de solo; ou ainda devido à baixa porosidade de alguns solos. O sistema de aquecimento do MiHPT que potencializa a volatilização dos VOC minimiza a probabilidade desse falso negativo na detecção de compostos fotoionizáveis.

Entretanto, destaca-se que a ferramenta MiHPT possui limitações e não substitui a amostragem de solo, que ainda é essencial para quantificação das concentrações e descrição tátil-visual. Recomenda-se o uso combinado dessas ferramentas durante a investigação. O uso do MiHPT se mostrou aplicável em áreas contaminadas por solventes organoclorados (MCANDREWS; HEINZE; DIGUISEPPI, 2003; ADAMSON et al., 2014) e BTEX (HAIJIAN et al., 2014). Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) prioritários pela USEPA (2020), mais comumente encontrados em contaminações de solo e água subterrânea, possuem energia de ionização menor que 10,6 eV e, portanto, podem ser detectáveis pelo PID; e pelo FID. Entretanto, ainda não existem muitos estudos do uso do MIP para investigação específica dessa família de compostos.

Este trabalho apresenta um estudo de caso voltado para avaliação da eficiência e identificação das limitações da ferramenta MiHPT, para diferentes compostos, em pontos

investigados durante a Investigação Detalhada de uma usina siderúrgica. A avaliação foi realizada a partir da comparação entre os dados obtidos por MiHPT, os dados analíticos de amostras de solo e água subterrânea, coletados, respectivamente, por Sondagem de Perfil Completo do Solo (WCSS), e pela ferramenta VAP – SP-22 para amostragem discreta de água subterrânea; e entre os resultados obtidos pelo OIP (*Optical Image Profiler*).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é avaliar a ferramenta MiHPT com relação à sua aplicabilidade, confiabilidade e limitações quando usado em investigações de áreas contaminadas por Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs), BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xilenos) e organoclorados. A avaliação visa:

- Avaliar a correlação dos resultados obtidos pelos detectores PID, FID e XSD do MiHPT com as concentrações das análises químicas de amostras de solo;
- Avaliar de maneira qualitativa os resultados de MiHPT em comparação com resultados analíticos e obtidos por sondagem OIP (*Optical Image Profiler*);
- Verificar a aplicabilidade na delimitação vertical e horizontal de contaminantes;
- Investigar o arraste de contaminantes pela sonda e o impacto de altas concentrações na linha de gás que conecta a sonda aos detectores;
- Analisar respostas do EC e do HPT com os perfis dos solos e de contaminação;
- Analisar possíveis interferências e limitações da ferramenta.



### 3. JUSTIFICATIVA

Apesar da existência de trabalhos e estudos de caso publicados sobre MiHPT, a grande maioria é estrangeira (MCANDREWS; HEINZE; DIGUISEPPI, 2003; BUMBERGER et al., 2011; ADAMSON et al., 2014). Trata-se de uma ferramenta de investigação nova no Brasil, com uso ainda não muito difundido. Entretanto, conforme referências citadas, seu uso tem se mostrado de grande aplicabilidade, associado com um retorno financeiro (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015) e, em 2017, a Decisão de Diretoria 38 (CETESB, 2017) recomendou o uso de métodos de alta resolução para áreas com sistemas de contaminação complexos. Dessa forma, espera-se que o uso da ferramenta seja mais comum e até mesmo, em certos casos, exigido pelo órgão ambiental. Futuramente, com uma maior procura da ferramenta, é possível que mais empresas de sondagem ofereçam o uso do MiHPT, o que deve ocasionar uma redução do custo da mesma, que ainda é bastante cara no Brasil. Com isso, é necessário que seja encorajada a execução e publicação de estudos de avaliação e orientação do uso adequado da ferramenta no Brasil. Ressalta-se que geologia e clima influenciam diretamente na escolha do método de investigação e abordagem adequada. Desse modo, fica evidente a necessidade da elaboração de estudos de caso brasileiros, com nossas condições climáticas e tecnológicas, além do atendimento às legislações aqui vigentes.

Outro fator ainda passível de exploração está relacionado à avaliação das limitações do MiHPT, e a avaliação de seu uso em conjunto com outras ferramentas de alta resolução para mapeamento e delimitação de contaminações, a partir da orientação das maneiras mais adequadas para realização da amostragem de solo e água subterrânea em função dos resultados do MiHPT e do tipo de contaminante, por exemplo. Ademais, o trabalho apresenta também a aplicação do MiHPT em conjunto com o OIP, e verifica a resposta do equipamento também quando há a presença de NAPL em fase livre e fase residual.

Outro ponto importante e de contribuição do trabalho é que dentre os estudos disponíveis na literatura (majoritariamente estrangeira) a maior parte apresenta aplicação em áreas contaminadas por solventes organoclorados (MCANDREWS; HEINZE; DIGUISEPPI, 2003; ADAMSON, CHAPMAN, et al., 2014). Entretanto, estudos de caso do uso de MiHPT para investigação de BTEX são menos comuns (HAIJIAN et al., 2014), e específicos para PAHs não estão disponíveis, indicando necessidade de maior contribuição científica para ambos, em especial para PAHs.

Por fim, o trabalho aprofunda a avaliação do MiHPT em um estudo de caso prático de uma Investigação Detalhada feita em “condições reais”, ou seja, não é um estudo experimental laboratorial, ou com condições controladas, mas sim um estudo completamente aplicado, com tratamento dos dados obtidos durante a investigação que possui as peculiaridades e imprevistos de trabalhos de campo, e possui a influência de aspectos econômicos que também devem ser levados em consideração.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Investigação Detalhada

Segundo o Parágrafo IX do Artigo 6º do Capítulo I da Resolução nº420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (2009), a Investigação Detalhada é

etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que consiste na aquisição e interpretação de dados em área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso.

Essa definição da etapa de Investigação Detalhada é ampla e correlaciona a aquisição de dados com o intuito de entender a dinâmica da contaminação. Frequentemente, antes da publicação da Decisão de Diretoria 038/2017 da CETESB, a etapa de Investigação Detalhada por métodos tradicionais, por vezes, não era suficiente para o entendimento adequado do subsolo para caracterização da geologia, hidrogeologia, distribuição dos contaminantes e consequentemente da dinâmica de movimentação desses compostos, tanto em fase dissolvida quanto em fase livre. Como consequência disso, muitas áreas já em processo de remediação, ou seja, com um Modelo Conceitual 3 (CETESB, 2017) construído com dados da Investigação Detalhada, tiveram que ter uma etapa de coleta de dados adicional (VILAR, et al., 2018). Em contrapartida, novas metodologias e abordagens de investigação têm se apresentado mais eficientes e, apesar de, por vezes, necessitarem de maiores investimentos iniciais, acabam por gerar um retorno financeiro ao final de todas as etapas da GAC, com a redução dos custos de remediação (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015; RIYIS et al., 2015).

Essas novas metodologias de investigação têm em comum o fato de se basearem em uma alta densidade de resultados, que também é conhecida como alta resolução. Além de diversos casos de sucesso (VILAR et al., 2018; COOPER; WISHER; MAZZARESE, 2014), mais um indício de que a investigação em alta resolução se mostra mais adequada para atender os objetivos da etapa de Investigação Detalhada é o de que a Decisão de Diretoria 38 (CETESB, 2017) recomenda em sua primeira observação, localizada no Anexo 2, item 4.1.5 *Investigação Detalhada*, o uso de métodos de alta resolução para área com sistemas de contaminação complexos.

## 4.2 Modelo Conceitual e ROI

O conceito do ROI (*Return on Investigation*) é exemplificado na Figura 1. O ROI corresponde ao retorno financeiro associado diretamente com a aplicação de uma investigação adequada e com alta densidade de informações para elaboração de um Modelo Conceitual robusto. O retorno financeiro pode ocorrer em duas etapas:

1. durante a própria investigação: informações em tempo real e adaptação dinâmica do escopo de amostragem embasam decisões em campo e orientam a investigação de modo a aumentar a probabilidade de atingir a delimitação vertical e horizontal da contaminação, além do devido mapeamento das fontes primárias e secundárias. Desse modo, são economizados custos de mobilização (bastante representativos), além de uma grande redução do tempo do projeto e análise dos dados. Com uma única etapa de coleta de informações na investigação, o tratamento dos dados é mais assertivo e realizado de uma vez. Esse tempo também é monetizado;
2. durante a etapa de remediação, com um modelo conceitual mais robusto e assertivo é possível intervir nos centros de massa de contaminação e fundamentar a intervenção no modelo de fluxo, ocasionando em uma remediação mais eficiente e rápida e, dessa forma, reduzindo o custo e tempo de remediação.

Um modelo conceitual apropriado para remediação deve ter as características geológicas, de transmissividade do meio (hidrogeológicas) e de concentração de contaminantes da área mapeadas com uma alta densidade de informações, para viabilizar a construção de um modelo de fluxo o mais exato e preciso possível (SUTHERSAN et al., 2016; RIYIS et al., 2015; SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015). Segundo Suthersan, Quinnan e Welty (2015), cada dólar investido em técnicas para definição do fluxo pode gerar um ROI de três a cinco vezes, representado pela redução do custo total do processo de remediação de plumas em água subterrânea. Cooper, Wisher e Mazzaresse (2014) apresentam um estudo de caso aplicado a uma área contaminada por BTEX e TPH, onde um projeto de investigação e remediação inicial baseada em uma investigação limitada (que incluía poços de monitoramento com extensas seções filtrantes) foi inicialmente estimado em cerca de \$100.000 e, após uma investigação em alta resolução que incluiu sondagens MIP e testes de injeção, os volumes de injeção estimados diminuíram em 40% no novo projeto, e foi atingida uma redução total de cerca de 35% nos custos totais de remediação.

### 4.3 Smart Characterization Arcadis®

A abordagem Tríade de investigação se baseia em três pilares: planejamento sistemático, estratégias dinâmicas de trabalho e medições em tempo real (CRUMBLING; GRIFFTH; POWELL, 2003). Essa metodologia tem se mostrado cada vez mais alinhada às necessidades da GAC, que mais do nunca precisa de resultados adquiridos com rapidez e confiabilidade. O emprego dessa metodologia com aplicação de investigação de alta resolução bem sucedida pode ser encontrada em Watt et al. (2010), utilizada para mapeamento e delimitação de pluma de diversos compostos, dentre eles organoclorados e benzeno em um aterro municipal; e em Ravella et al. (2008), onde é apresentado um caso de área contaminada com organoclorados em que já havia sido aplicado duas medidas de remediação, mas que não foram bem sucedidas e não levaram o encerramento do caso junto ao órgão ambiental. O uso da metodologia Tríade foi então aplicado, e os autores apontam que a estimativa é de que o encerramento do caso se dê ao menos uma década de antecedência em relação ao cenário anterior, resultando em um ROI na casa de milhões de dólares.

A metodologia *smart* (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015) possui dentro de seus princípios fundamentais os pilares da abordagem Tríade de investigação, que se baseia em: planejamento sistemático, estratégias dinâmicas de trabalho e medições em tempo real (CRUMBLING; GRIFFTH; POWELL, 2003). A investigação *smart* (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015) emprega esses conceitos para alcançar um modelo conceitual robusto e baseado no fluxo. A *smart characterization* é um método de investigação que se baseia em coleta, análise e interpretação de dados em alta resolução com o intuito do entendimento do comportamento da pluma/contaminação e consequentemente do fluxo subterrâneo. A Figura 2 aponta os princípios fundamentais da *smart characterization*.

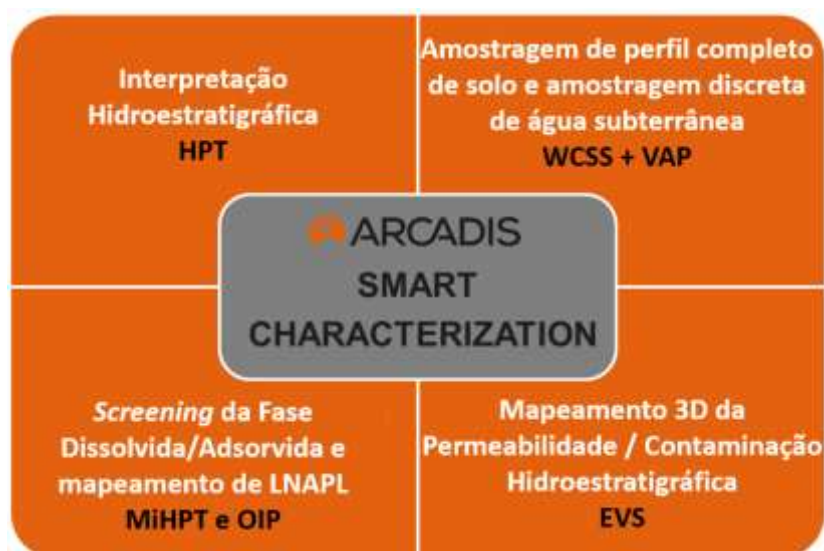
Figura 2 – Princípios da abordagem Smart Characterization.



Fonte: Arcadis (2018).

Para coleta de dados que viabilizem o entendimento do comportamento da contaminação e de como se dá sua mobilidade, é necessário o uso de ferramentas que proporcionem a coleta de dados em alta densidade e sejam mais exatas possíveis. A Figura 3 apresenta algumas das *smart tools*.

Figura 3 – Ferramentas de investigação *smart*.



Fonte: Arcadis (2018).

A ferramenta HPT auxilia no entendimento hidroestratigráfico a partir de leituras de pressão e vazão de injeção de água no solo que servem para estimar a condutividade hidráulica do meio, e da medição da Condutividade Elétrica (EC) que auxilia na caracterização da litologia atravessada pela ferramenta. Desse modo, é possível a distinção em campo de zonas de maior permeabilidade e outras com caráter de armazenamento. A ferramenta pode guiar a amostragem de solo e água subterrânea nas camadas de permeabilidades distintas e sugerir maior densidade de amostras na camada menos transmissivas e em zona saturada (ELLIS, 2014; VILAR et al., 2018). As ferramentas MiHPT e OIP geram dados em tempo real, e viabilizam interpretações em campo e geram dados que aumentam a probabilidade de se obter uma delimitação horizontal e vertical da contaminação, em fases livre, dissolvida e sorvida, em uma única etapa de investigação. Essa delimitação é então baseada nas análises obtidas pela coleta de amostras em alta densidade de solo e água subterrânea das sondagens WCSS (*Whole Core Soil Sampling*) e VAP (*Vertical Aquifer Profiling*). Essa metodologia de trabalho só é aplicável quando o escopo da investigação é dinâmico e continuamente adaptado.

Por fim, a metodologia *smart* visa a elaboração de um modelo conceitual em três dimensões, com o mapeamento adequado da geologia/hidrogeologia, da contaminação e do

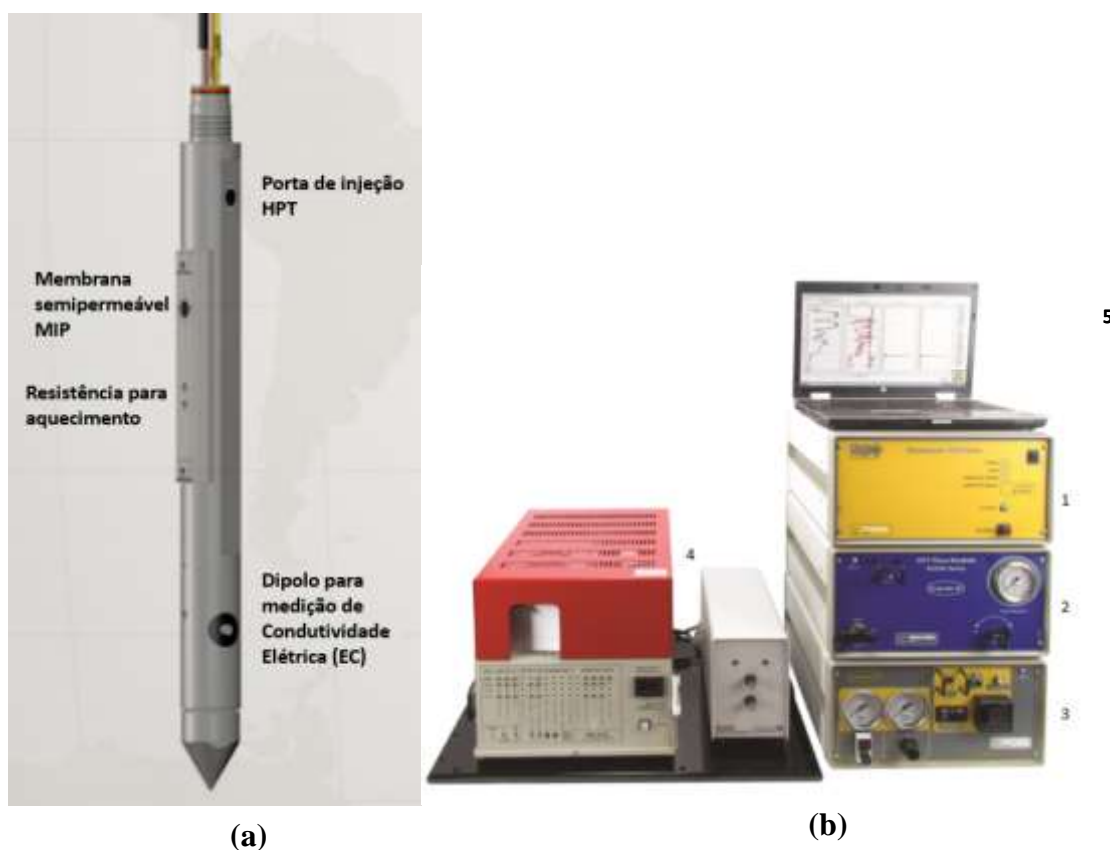
fluxo subterrâneo. A abordagem *smart* usa diferentes ferramentas para coleta de dados qualitativos e quantitativos que visam o mapeamento em subsuperfície de concentração e permeabilidade. Uma importante ferramenta que obtém dados de permeabilidade do solo e de *screening* da contaminação para compostos orgânicos voláteis em tempo real é o MiHPT.

#### 4.4 Ferramentas de alta resolução MiHPT e OIP

##### 4.4.1 MiHPT

O MiHPT combina duas ferramentas de alta resolução, o MIP (*Membrane Interface Probe*) e o HPT (*Hydraulic Profiling Tool*). A Figura 4 apresenta os componentes do MiHPT.

Figura 4 – (a) Sonda MiHPT. (b) Equipamento em superfície: 1 - Módulo de aquisição de dados; 2 - Controlador do HPT; 3 - Controlador do MIP; 4 – Detectores PID, FID e XSD. 5 – Notebook com perfis registrados em tempo real no software *DI Acquisition*.



Fonte: Geoprobe® (2020).

#### 4.4.1.1 MIP

O MIP (*Membrane Interface Probe*) é uma ferramenta de *screening* de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) que fornece medições em tempo real à medida que a sonda é cravada em subsuperfície. Os resultados são registrados um em perfil (*log*) em função da profundidade exata da captação dos VOC presentes no solo.

A sonda (GEOPROBE®, 2015) possui uma membrana semipermeável que visa impedir a entrada de fase líquida. Essa membrana é composta por um polímero específico, e os vapores presentes no solo e na água subterrânea atravessam a membrana por difusão. Imediatamente abaixo da membrana do MIP há uma placa de aço que é acoplada à uma resistência que aquece até 120°C (conferir Figura 4a). Essa placa serve para potencializar a volatilização dos VOC em água subterrânea e na fase adsorvida no solo, de modo a impedir que seja atravessada uma camada impactada sem sua devida detecção, ou até mesmo que haja uma atenuação da resposta devido aos contaminantes estarem fortemente adsorvidos às partículas do solo. Durante a cravação ocorre a volatilização seguida pela difusão dos gases pela membrana, já que a zona de aquecimento se encontra logo abaixo da captação. Para que o gás chegue à superfície e seja analisado pelos detectores, há uma tubulação que conecta um cilindro de N<sub>2</sub> à sonda e aos detectores de VOC. Essa linha de gás se mantém pressurizada e com fluxo durante toda a execução da sondagem MiHPT. O N<sub>2</sub> foi o gás inerte de arraste utilizado que carrega os gases captados na sonda para a superfície (conferir Figura 4b). Os detectores de VOC presentes no MIP são: PID (*Photoionization Detector*), FID (*Flame Ionization Detector*) e o XSD (*Halogen Specific Detector*). Uma apresentação dos detectores é feita na Seção 4.4.1.4.

As respostas obtidas pelos detectores PID, FID e XSD são dadas em microvolts ( $\mu V$ ), e podem variar em função da concentração dos VOC sensíveis a cada um dos detectores, entre outros parâmetros previamente discutidos na Seção 6.4. Ressalta-se que o MIP é uma ferramenta de *screening* e, portanto, os resultados são qualitativos a semi-quantitativos (esse aspecto é explorado na discussão dos resultados).

#### 4.4.1.2 HPT

O HPT (*Hydraulic Profiling Tool*) é uma ferramenta que mede parâmetros que estimam a permeabilidade relativa das camadas atravessadas em subsuperfície. Os dados obtidos também são em tempo real e em função da profundidade exata da porta de injeção HPT (conferir



Figura 4a). Por essa porta, é injetado um fluxo de água. Existe uma fonte de água em superfície que é conectada à sonda por meio de uma linha de água. O controlador do HPT está programado para injetar uma vazão constante de água, que pode ser ajustada de 50 a 500 mL/min, e normalmente é ajustada abaixo de 300 mL/min. Existe um transdutor de pressão para aferição da pressão necessária para uma vazão que também é medida e é programada para se manter constante. Dessa forma, conforme ocorre a cravação da sonda, a vazão e pressão são medidas. Para exemplificação, ao interceptar uma camada com permeabilidade menor, em contraste com a camada superior, é registrado uma imediata resposta de aumento de pressão e redução da vazão. A redução da vazão pode ser momentânea, e voltar a se estabilizar após o aumento da pressão, ou, dependendo da permeabilidade do solo, continuar menor.

A ferramenta HPT também permite o desenvolvimento de testes de dissipação que podem ser realizados para avaliar a pressão hidrostática em diferentes profundidades e determinar o nível de água. Os resultados obtidos pelo HPT podem ser utilizados para estimar a condutividade hidráulica (K) do meio (GEOPROBE®, 2010).

Conforme a Figura 4a, a sonda MiHPT também possui um dipolo que mede a Condutividade Elétrica (EC) absoluta das camadas atravessadas. A condutividade elétrica é medida em mS/m. A condutividade elétrica pode variar por fatores como química da água presente nos poros, presença de metais totais ou dissolvidos e mineralogia. De modo geral, materiais finos – siltosos e argilosos – são constituídos de minerais mais condutivos, e respostas de EC mais altas são esperadas.

#### 4.4.1.3 EC

A sonda é conectada por cabos e linhas de gás e água aos detectores e sensores em superfície. Um notebook com o software de aquisição *DI Acquisition* fornece em tempo real as respostas dos detectores PID, FID e XSD; a vazão e pressão do HPT; a condutividade elétrica; a velocidade de descida da ferramenta em m/min (ROP); a temperatura da sonda; entre outras respostas (valores médios, máximos, mínimos, etc.). A sonda registra com exatidão a profundidade de todas as medições. A Figura 4.1b apresenta os equipamentos do MiHPT que ficam em superfície

O MIP pode indicar zonas ricas em VOC, enquanto a pressão e a condutividade elétrica do HPT podem ser utilizadas para identificar camadas permeáveis, pouco permeáveis e unidades de confinamento, em tempo real em campo. Essas informações auxiliam decisões em

campo e posteriormente são úteis para criar modelos de transporte de contaminantes, e selecionar a localização de poços de monitoramento, intervalos de seção filtrante e zonas de segmentação para remediação.

#### 4.4.1.4 Detectores do MIP

- PID

O PID (*Photoionization Detector*) detecta VOC por fotoionização. Ele utiliza uma lâmpada que emite ondas UV curtas que ilumina a amostra de gás coletada em uma célula. Essa célula possui um ânodo e um cátodo. De modo geral, a lâmpada do PID consegue fotoionizar VOC com Energia de Ionização (IE) menores que a energia de sua lâmpada, que é em torno de 10,6 eV para o MIP (GEOPROBE®, 2020). Quando ocorre essa fotoionização, elétrons são ejetados e são formadas partículas com carga positiva, que são impulsionadas para os eletrodos positivo e negativo, gerando uma corrente elétrica que é proporcional à concentração dos VOC detectáveis (RAE SYSTEMS BY HONEYWELL, 2013). O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> e gases nobres não são detectáveis, pois possuem IE maior que 10,6 eV. Dessa forma, os gases mais comuns na atmosfera não são detectados.

Segundo RAE SYSTEMS BY HONEYWELL (2013), quanto menor é a energia de fotoionização do VOC, menor é seu fator de correção e maior é sua sensibilidade pelo PID. Compostos aromáticos (e.g. BTEX) são bastante sensíveis ao PID. Aminas orgânicas, cetonas, éteres e olefinas também estão entre os VOC com alta sensibilidade pelo PID. Cloretos e ácidos orgânicos têm baixas sensibilidades. O metano, etano, metanol e clorofórmio são exemplos de VOC não detectados pelo PID. As concentrações mínimas mensuráveis variam entre 0,01 a 10.000 ppm.

- FID

O FID (*Flame Ionization Detector*) detecta compostos orgânicos que estejam em concentração suficiente para serem queimados pela chama do FID (GEOPROBE®, 2015). O mecanismo de funcionamento do FID é semelhante ao do PID, mas a ionização ocorre pela queima dos gases. Existe um compartimento onde o gás amostrado é queimado por uma chama de hidrogênio e produz íons que são impulsionados aos eletrodos e geram corrente. Essa corrente é proporcional à taxa de ionização e consequentemente à concentração dos VOC (JÖRG & KUIPERS, 2012)

O FID é utilizado principalmente para medição de concentrações de hidrocarbonetos, inclusive os alifáticos que o PID não consegue (CHAULYA e PRASED, 2016).

- XSD

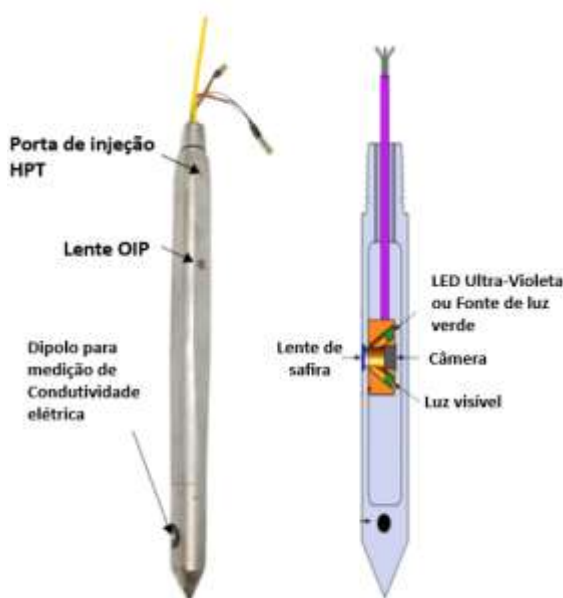
O XSD (*Halogen Specific Detector*) detecta somente moléculas de compostos halogenados, ainda que presentes em uma mistura de VOC. O arranjo do reator presente no detector XSD trabalha em um estado oxidativo que acaba por converter as moléculas de compostos halogenados em átomos. Existe uma superfície de platina ativa no arranjo da sonda do XSD que adsorve os halógenos e causa um aumento na emissão termiônica. A corrente da emissão gera uma voltagem que é proporcional à concentração de halógenos, e então a medição é registrada (GEOPROBE®, 2015).

A análise conjunta da resposta dos três detectores, PID, FID e XSD, indicam a “família” do(s) VOC presente(s) na fase vapor amostrada por difusão pela membrana do MIP. Se há uma resposta apenas no FID, mas não no PID nem no XSD, é provável que os VOC presentes sejam hidrocarbonetos alifáticos; se há resposta no PID e no XSD, e não no FID, trata-se de um composto halogenado, como um eteno clorado, por exemplo.

#### 4.4.2 OIP

A Figura 5 apresenta a sonda OIP.

Figura 5 – Sonda OIP



Fonte: Geoprobe® (2019).

O OIP – *Optical Image Profiler* (GEOPROBE®, 2019) – é uma ferramenta óptica utilizada para mapeamento de fase livre – NAPL (*Non-Aqueous Phase Liquids*) – de óleos compostos por hidrocarbonetos. O OIP também pode detectar fase residual no solo. Assim como a sonda MIP, o OIP possui um HPT acoplado, e um dipolo para medição da condutividade elétrica absoluta da camada interceptada em subsuperfície (conferir Figura 5).

A sonda OIP-UV (GEOPROBE®, 2019) possui uma lente de safira pela qual um LED (*Light Emitting Diode*) emite luz ultravioleta (UV) de até 275 nm no solo ou material em subsuperfície (conferir Figura 5). Quando ocorre a incidência da luz UV em óleos, combustíveis ou produtos carboquímicos ricos em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), as moléculas de PAHs emitem fluorescência. Dentro dessa mesma lente de safira, há uma câmera que capta a imagem do solo e que faz uma análise de pixels e converte a fluorescência obtida em porcentagem de área da imagem. Existe também uma fonte de luz visível que viabiliza a captação de imagens do solo. A análise das imagens “reais”, obtidas pela luz visível, em conjunto com a imagem com a resposta fluorescente, permite a observação de como se dá a interação da fase livre/residual com o solo, além de sua estrutura, textura e talvez, dependendo da nitidez da imagem e tamanho das partículas, de sua composição mineralógica. Caso não haja presença de produtos com PAHs, não haverá fluorescência sob a luz UV, o que resultará em uma imagem preta ou escura.

O OIP *green* é aplicado para óleos mais pesados, como creosoto e alcatrão. O OIP *green* possui o mesmo funcionamento que o OIP-UV. Entretanto, ao invés de possuir um LED UV, existe uma fonte de luz verde que incide no solo, com intensidade máxima de 520 nm. Caso haja fase livre ou residual desses compostos, as moléculas de PAHs emitirão fluorescência. Tanto para o OIP *green* quanto para o UV, é possível comparar a fluorescência obtida com a de compostos puros, para identificar o tipo de produto presente no solo.

Além das imagens, o OIP registra as medições do HPT e EC em função da profundidade exata e em tempo real. Com isso, é possível obter uma perfilagem mais rica em informações e associar os dados de litologia com permeabilidade, o que possibilita não só um mapeamento do NAPL, mas também auxilia no entendimento de como se dá sua mobilidade em subsuperfície. A Figura 6 apresenta os equipamentos que ficam em superfície do OIP.

Figura 6 – Equipamentos OIP. 1 - Interface do OIP; 2 - Módulo de aquisição de dados; 3 - Controlador do HPT



Fonte: Geoprobe® (2019)

O OIP UV e OIP *green* conseguem delimitar verticalmente a fase livre ou fase residual, o que pode não ser possível com sondagens de amostragem de solo convencionais ou com MIP. Isso porque, durante a perfuração, comumente ocorre o arraste da fase livre para camadas inferiores pelo amostrador, ou a retenção de VOC na linha de gás do MIP, o que pode superestimar a área de zona impactada. Essa ferramenta também dá uma imagem real e *in situ* do solo, de sua estrutura, textura e interação com a fase livre e residual.

#### 4.5 Revisão bibliográfica MIP/MiHPT

Durante o levantamento bibliográfico realizado, foram identificados dois grupos de literatura relacionada ao MIP/MiHPT:

- O primeiro apresenta a utilidade da ferramenta no mapeamento e delimitação de contaminação e elaboração de modelos conceituais, e traz impressões e interpretações sobre a utilização e resultados obtidos com a ferramenta.
- O segundo visa uma avaliação da ferramenta em si, ou seja, ainda que em parte deles seja apresentado um estudo de caso, o foco do estudo é o próprio MIP/MiHPT, e inclui questões como limites de detecção, avaliações semi-quantitativas e qualitativas, parâmetros que influenciam o uso da ferramenta, entre outros.

Conforme abordado anteriormente, a grande maioria da bibliografia disponível sobre aplicação do MIP está relacionada com contaminação de solventes organoclorados. São exemplos: Ravella et al. (2008), Rogge, Christy e Weirtdt (2002), Mcandrews, Heinze e Diguisseppi (2003), Mccall et al. (2014).

Assim como esperado, já que a própria fabricante descreve o MIP como uma ferramenta que “não é utilizada para determinar a concentração dos compostos” (GEOPROBE®, 2015), os resultados presentes na literatura confirmam que se trata de uma ferramenta de *screening* de VOC, ainda que algumas considerações sejam feitas em função da concentração, tipo de contaminante, e da matriz na qual ele está presente (solo/vapor ou água subterrânea). O MIP se mostra muito efetivo na delimitação/mapeamento de áreas fonte, ou seja, onde estão localizados os centros de massa dos contaminantes voláteis (RAVELLA et al., 2008; WATT et al., 2010). Watt et al. (2010) faz a ressalva de que a ferramenta deve ser utilizada em áreas com contaminação conhecida, devido à sensibilidade do MIP diminuir em função de menores concentrações de VOC, o que indica, pelo estudo, que não é recomendado o uso do MIP em investigações confirmatórias em que ainda não há fortes indícios de contaminação. MCANDREWS, HEINZE e DIGUISEPPI (2003) discorrem que para que seja feita uma comparação dos logs de MIP com os resultados analíticos de solo e água subterrânea, é necessário que haja altas concentrações de VOC.

#### 4.5.1 Sensibilidade e Limite de detecção da ferramenta

A questão de sensibilidade da ferramenta é diretamente relacionada com seus limites de detecção. A Tabela 1 abaixo apresenta os limites de detecção de alguns compostos comuns em áreas contaminadas segundo a fabricante do MIP - GEOPROBE® (2020).

Tabela 1 – Guia de limites de detecção de analitos dos detectores do sistema MIP padrão

Detector	BTEX	Gasolina	Diesel	TCE, PCE	CCl <sub>4</sub>	DCE	VC	DCA, TCA	CH <sub>4</sub>
PID	0.5 a 5 ppm	3 a 10+ppm	10 a 25+ppm	0.5 a 3 ppm	ND	1 a 10 ppm	>5 ppm	ND	ND
FID	3 a 25 ppm	3 a 10 ppm	3 a 25 ppm	20 a 50+ ppm <sup>4</sup>	>500 ppm <sup>4</sup>	20 a 50+ ppm	>50 ppm	10 a 50+ ppm	2,500+ ppm
XSD	NA	NA	NA	0.2 a 1.0 ppm	0.2 a 1.0 ppm	0.2 a 1.0 ppm	0.2 a 1.0 ppm	0.2 a 0.5 ppm	ND

Fonte: GEOPROBE® (2020).

A Geoprobe (2020) apresenta as seguintes ressalvas para a comparação com a Tabela 1: os limites devem ser utilizados como guia geral, mas os valores podem variar de maneira significativa a depender da manutenção do sistema; é recomendada pressão na linha de gás de 10 psi (~70 kPa) para detecção ótima; maiores pressões reduzirão os limites de detecção (LD); LD podem variar em função de permeabilidade, proporção de argila, grau de saturação, fração de carbono orgânico, etc.

Bronders et al. (2009) fazem uma avaliação da resposta obtida pelo MIP em função de concentrações conhecidas e analisadas em laboratório. Os autores afirmam que os limites de detecção (LD) do MIP são na verdade maiores do que a fabricante aponta. Os valores de LD em concentração no solo para Tolueno obtidos são: 4 ppm para FID e 10 ppm para PID; e para hidrocarbonetos alifáticos clorados são de 10 ppm para FID e de 4-50 ppm para PID. De fato, o LD obtido de Tolueno para PID é superior ao apresetado pela GEOPROBE® (2020). O mesmo não ocorre com o LD de hidrocarbonetos alifáticos clorados para FID, onde a GEOPROBE® (2020) apresenta valores superiores (de 20 a 50+ ppm). Ressalta-se que valores obtidos de LD são, para alguns compostos, superiores aos Valores Orientadores de Referência (VOR) utilizados no Brasil. Como, por exemplo, o Benzeno (para BTEX, LD de 0,5 a 5 ppm para o PID) em água subterrânea, que possui Limite de Intervenção da CETESB (2016) de 5 ppb, e o Cloreto de Vinila (LD de 0,2 a 1ppm para o XSD), com 2 ppb de VOR (CETESB, 2016). Dessa forma, em termos práticos, a delimitação de plumas ou até mesmo em solo, só é possível com o MIP quando o composto possui VOR maior que o LD para o composto. De qualquer forma, ainda é necessário que sejam realizadas amostragens e análises laboratoriais de solo e/ou água subterrânea para confirmar a delimitação da contaminação.

#### *4.5.2 Parâmetros que influenciam respostas do MIP*

Como já abordado (GEOPROBE®, 2020) na Seção 4.5.1, diversos fatores e parâmetros podem influenciar as respostas obtidas nos detectores do MIP e consequentemente o LD e sua sensibilidade. Watt et al. (2010) indica que em seu estudo, foi necessário manter uma temperatura da sonda acima de 132°C, para garantir a volatilização do clorobenzeno. Rogge, Chtisty e Weirtdt (2002) ainda apontam que os logs obtidos com MIP devem ser avaliados com cuidado, e os parâmetros: temperatura, umidade do solo, porosidade, fluxo de gás de arraste do MIP, e solubilidade dos contaminantes interferem nos resultados e, dessa forma, também indica que as amostragem químicas devem ser realizadas para comprovar os resultados do MIP, e que este funciona muito bem como ferramenta de otimização da amostragem. McAndrews, Heinze e Diguisseppi (2003), dentre suas conclusões, apontam que o MIP é menos eficiente na zona

insaturada do solo, devido à menor pressão causada na membrana durante a amostragem do vapor pela sonda. Constanza et al. (2002) analisam os efeitos da temperatura e pressão durante a coleta realizada pela membrana do MIP:

- Com relação à temperatura, os autores discorrem que a temperatura da membrana é importante para causar a volatilização de compostos, mas que a temperatura externa à ela é ainda mais importante, e não pode ser superior à um valor máximo, que, no caso de contaminação por Tricloroeteno (TCE) é de 80°C (experimentos foram realizados em laboratório com solução de concentração controlada de TCE). Em outras palavras, para áreas com contaminação de TCE, é recomendado que a temperatura da membrana não ultrapasse os 80°C, pois a partir disso, há um aumento no vapor de água condensado na membrana, que acaba por limitar a difusão de TCE. Ressalta-se que, caso haja fase livre (DNAPL) de TCE, é recomendado o aumento de temperatura para 120°C, para potencializar a volatilização do TCE puro;
- Com relação à pressão, a pressão parcial mostrou uma correlação mais forte com a difusão de TCE pela membrana do que a própria concentração de TCE.

A partir das considerações de Constanza et al. (2002), fica ainda mais evidente a necessidade de conhecimento prévio dos tipos de contaminante presentes na área antes da utilização no MIP.

#### 4.5.3 *MIP associado ao HPT - MiHPT*

A amostragem em zona saturada e de menor transmissividade em alta densidade é recomendada (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015; ELLIS, 2014; VILAR et al., 2018), uma vez que podem se encontrar zonas de armazenamento de contaminantes em água subterrânea e em fase adsorvida no solo, e essa fonte secundária muitas vezes é duradoura e mantém as altas concentrações em plumas de água subterrânea. Além disso, devido à baixa permeabilidade, em escala centimétrica, é possível, e até comum, que haja uma variação na concentração de contaminantes de diferentes ordens de grandeza. Dessa forma, o mapeamento e entendimento hidroestratigráfico e consequentemente hidrogeológico se mostra fundamental para elaboração de um modelo conceitual robusto e que embase a remediação de uma área com contaminação complexa. Com isso, o uso do dipolo de Condutividade Elétrica (EC) e o HPT são bastante úteis e recomendados para tal mapeamento das zonas mais transmissivas e as de armazenamento, juntamente com informações litológicas e até mesmo de contaminação obtidas

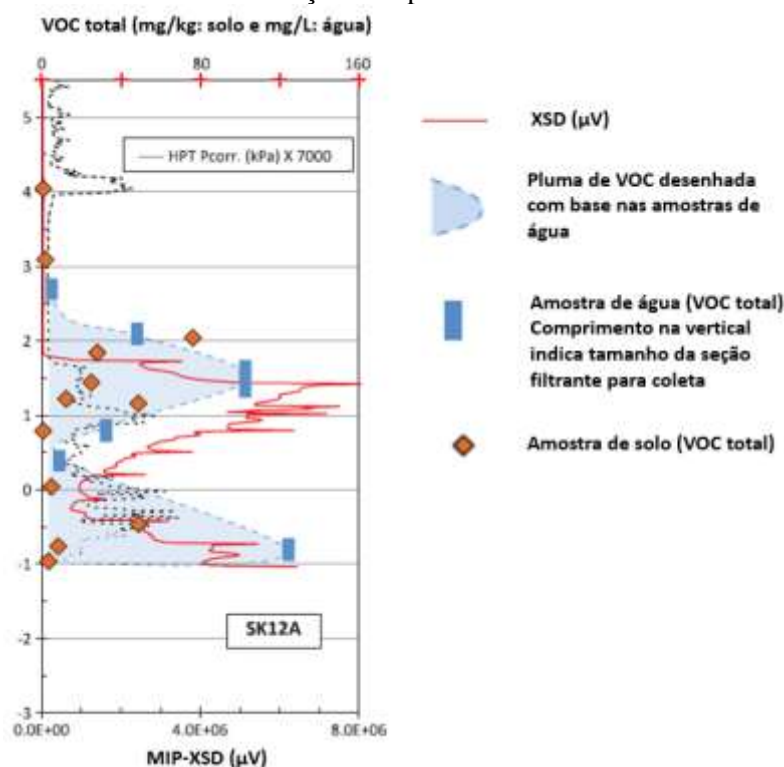


pelo EC. Solos argilosos tendem a ser mais condutivos e a apresentar maiores respostas de EC. Ressalta-se que podem ocorrer falsos positivos devido à mineralogia, à presença de contaminantes e aos parâmetros químicos e físico-químicos da água subterrânea. Já o HPT proporciona a permeabilidade relativa das camadas em função da pressão de injeção de água nas camadas em subsuperfície pela sonda. O MiHPT acopla o MIP ao HPT e EC.

O estudo de McCall et al (2014) mais se assemelha com o trabalho aqui apresentado. Os autores utilizaram o MiHPT (MIP associado ao HPT) em um site contaminado por organoclorados (Skuldelev, Dinamarca) para avaliação da ferramenta. A resposta obtida pelo HPT foi compatível com o observado em litologia, e foi possível distinguir as duas camadas hidroestratigráficas da área, uma com material mais grosso e transmissivo, e a outra, mais profunda, com material mais fino e menos transmissivo. Entretanto, a resposta de EC não foi compatível com a litologia, também devido à presença de persulfato na área, injetado para promover remediação por oxidação.

Ainda no estudo de McCall et al (2014) foi feita uma comparação da concentração obtida em amostra de solo e água subterrânea com as respostas de XSD em  $\mu\text{V}$ . O centro de massa da contaminação de organoclorados foi identificado na camada mais rasa e transmissiva, onde também ocorreram respostas mais homogêneas, quando comparado com a zona menos transmissiva. As concentrações em água tiveram alta correlação com o log de resposta de XSD, enquanto o solo teve grande variabilidade em sua concentração tanto em relação ao log de XSD quanto à água subterrânea. O solo apresentou variabilidade até mesmo em relação às suas amostras duplicatas e replicatas – oito de dezessete amostras (duplicatas e replicatas) apresentaram variação maior que 100%. Ressalta-se ainda, que alguns compostos, como o cloreto de vinila, foram quantificados em água, mas não no solo, indicando que houve perda de VOC no solo, possivelmente pela expulsão de água durante a cravação e amostragem de solo. Por fim, apesar de os resultados de água terem o mesmo comportamento da curva do log de XSD, houve um deslocamento da profundidade. A Figura 7 apresenta o log de MiHPT com as respostas de XSD e os resultados de água e solo.

Figura 7 – Log de resposta de XSD em vermelho e correlação com concentrações de VOC totais em amostras de água subterrânea e solo. Observar o deslocamento vertical da pluma de água subterrânea em relação à resposta de XSD.



Fonte: McCall et al. (2014).

O deslocamento em profundidade apresentado pela pluma em água subterrânea foi associado à duas possibilidades que podem agir em conjunto:

1. diminuição da carga hidráulica ao redor da seção filtrante de amostragem, de aproximadamente 30 cm, que pode resultar numa coleta de água mais profunda do que a pretendida, causando o deslocamento mostrado na Figura 7.
2. aumento do tempo de viagem dos analitos – da membrana, passando pela linha de gás até chegar aos detectores – em relação à descida da sonda, causando então o *delay* dos picos de XSD;

Adamson et al. (2014) fazem uma análise detalhada das influências dos diferentes parâmetros que influenciam a resposta do MIP em zonas de baixa permeabilidade, ao utilizar sondagens MIP em locais de altas e baixas concentrações de contaminantes (organoclorados), a partir da variação dos parâmetros de operação do MIP e avaliação da resposta obtida, de modo a produzir um SOP – *Standard Operating Procedure* para a aplicação de MIP em zonas de baixas permeabilidades. Os parâmetros de operação variados e analisados foram: linha de gás (aquecida ou não aquecida); sentido do log (da superfície para baixo, ou do ponto mais profundo

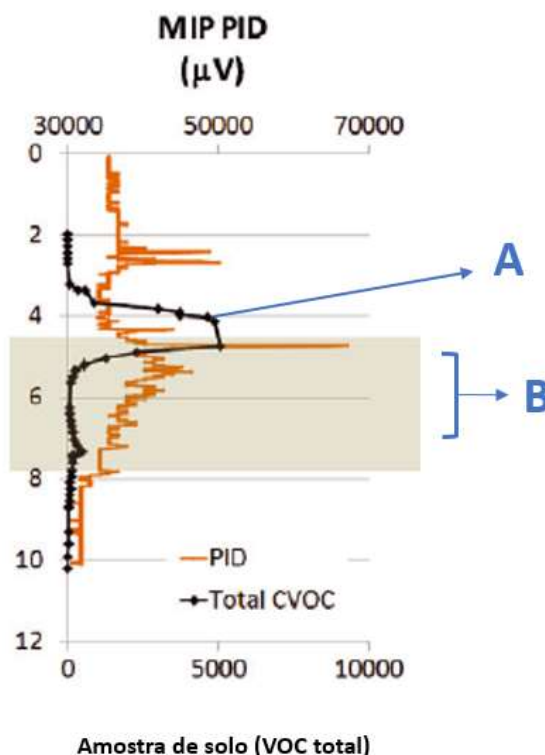
à superfície); fluxo de gás da linha (maior ou menor); temperatura da resistência da sonda (maior ou menor); velocidade de descida ou subida da sonda (maior ou menor). Para análise dos resultados foram comparados os logs de respostas em  $\mu\text{V}$  dos detectores PID e ECD (*Electron Capture Detector*) com os resultados de VOC totais de amostras de solo, a partir da análise de correlação  $R^2$ . As recomendações obtidas foram:

- para zonas com maiores concentrações de contaminantes: (1) uso do PID; (2) combinar captura dos dados da superfície para baixo e debaixo para superfície para minimizar os efeitos de retenção de contaminantes pela sonda e linha de gás; (3) fluxo de gás de arraste mais elevado, para otimizar a “limpeza” da linha;
- para zonas com menores concentrações de contaminantes: (1) uso do ECD; (2) combinar captura dos dados da superfície para baixo e debaixo para superfície para minimizar os efeitos de arraste de contaminantes pela sonda; (3) fluxo de arraste de gás padrão do SOP da fabricante (GEOPROBE®, 2015).

Os resultados apresentaram maiores correlações nos pontos de maior concentração de VOC, como esperado. Ressalta-se que para controle de qualidade, foram coletadas amostras de solo em sondagens com menos de 1,0 m de distância, e a correlação entre elas foi  $R^2 \geq 0,88$ , que representa a heterogeneidade dos contaminantes em subsuperfície e dificulta as previsões de concentração com base na resposta dos detectores do MIP.

Os efeitos de saturação de arraste de contaminantes de uma área fonte com altas concentrações e até mesmo fase livre de produto (NAPL) dificultam ou até mesmo impedem a delimitação vertical de fontes por sondagens MIP. Bumberger et al. (2011) fazem um estudo específico sobre os efeitos de “*carry-over*” que seria a ocorrência de “arraste” da contaminação para zonas menos contaminadas devido à retenção causada por compostos específicos na linha de gás (especialmente as não aquecidas). O efeito de “*carry-over*” aqui tratado como “arraste” é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Efeito de “*carry-over*” ou arraste, representado pelos valores altos de PID após o maior pico de PID. Em **A** é apresentado o pico de concentração na amostra de solo. Entretanto, **B** ainda apresenta valores altos de PID, ainda que as amostras de solo apresentem concentrações baixas.



Fonte: Adaptado de Adamson et al. (2014).

Para lidar com o problema de arraste e atingir a delimitação vertical de fontes, é possível utilizar alguns métodos de delimitação vertical da fonte: caso haja fase livre, utilizar o MIP acoplado ao LIF, UVOST ou OIP (UV ou *green*); utilizar o MIP acoplado com espectrômetro de massa; realizar a manobra de coletar informações para o log da superfície para baixo, e debaixo para a superfície, de modo a mapear devidamente as altas concentrações.

#### 4.5.4 Síntese

A bibliografia aponta que o MiHPT não é indicado para áreas com baixas concentrações de contaminantes. Ainda que as concentrações estejam acima dos limites de detecção, existem muitas variáveis que podem influenciar na resposta e limite de detecção da ferramenta, de modo que ela perca sua eficiência e confiabilidade.

Em contrapartida, a eficiência do MiHPT para mapear áreas fonte de contaminação e a sua alta resolução de dados em função da profundidade é fundamental para basear a remediação (conforme já abordado em 6.2 e 6.3), a partir da indicação dos locais e profundidades mais

adequados para instalação de poços para bombeamento, injeção de produtos para remediação e monitoramento de água subterrânea. Ravella et al. (2008) apontam o uso do MIP em um site complexo para definição dos locais de instalação de poços de injeção de oxidantes. Estima-se que cerca de 10 anos de aceleração na remediação e redução de milhões de dólares ocorreram devido à exatidão e à precisão da profundidade das intervenções na contaminação, e ao entendimento do comportamento da mesma. O uso acoplado de MIP com HPT (e EC) traz alta densidade de informações para elaboração do Modelo Coneitual, não só de contaminantes, mas também de camadas hidroestratigráficas, ainda que seu uso para delimitação vertical em áreas com fase livre ou concentrações muito altas precisem ser analisadas com ressalvas. Um último aspecto limitante da ferramenta, ainda não apresentado, é o fato de que a depender do tipo de solo, de suas características texturais e de compactação, é possível que a ferramenta não atinja as profundidades desejadas, e seja necessário o aprofundamento do furo com brocas tipo *hollow* por exemplo, elevando o custo da sondagem e seu tempo de conclusão (MCANDREWS; HEINZE; DIGUISEPPI, 2003)

Por fim, a bibliografia aponta uma carência, tanto de estudos de caso, quanto de trabalhos experimentais do uso de MIP/MiHPT para compostos aromáticos - que incluem BTEX e PAHs, ambos detectáveis por PID e FID e bastante comuns em áreas contaminadas. Conforme mostrado, os tipos de contaminantes e suas características físico-químicas influenciam diretamente em como é dada sua difusão pela membrana semi-permeável, o que mostra a necessidade de que mais resultados para esses tipos de aplicação devam ser trabalhados e apresentados.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma Investigação Detalhada de alta resolução foi realizada em áreas suspeitas e potenciais de uma usina siderúrgica. Essa investigação incluiu a execução de sondagens MiHPT, OIP-UV e OIP *green*, além de sondagens para coleta de amostras de água discretas – *Vertical Aquifer Profiling* (VAP) com a ferramenta SP-22 (GEOPROBE®, 2002) – e de solo – WCSS (*Whole Core Soil Sampling*).

Dados dessas sondagens foram compilados com o objetivo de avaliar a aplicação, eficiência e limitações do MiHPT para mapeamento e delimitação das zonas impactadas. Essa avaliação se deu a partir da comparação dos resultados de MiHPT com resultados analíticos obtidos pelas amostragens de solo e água subterrânea, além dos resultados obtidos por OIP-UV e OIP *green*.

Os pontos selecionados para esse estudo, foram aqueles em que pelo menos uma sondagem para amostragem de solo e/ou água foi feita muito próxima ao MiHPT, com o intuito da investigação de um mesmo local. Em campo, “pares” MiHPT + sondagem para amostragem de solo auxiliam na “calibração” da ferramenta MiHPT, a partir da comparação da resposta obtida no perfil (*log*) com os aspectos visuais e texturais do solo amostrado. Esses pares também possibilitam a comparação com resultados analíticos apresentada neste estudo.

### 5.1 Testes para validação da qualidade dos dados MiHPT e OIP

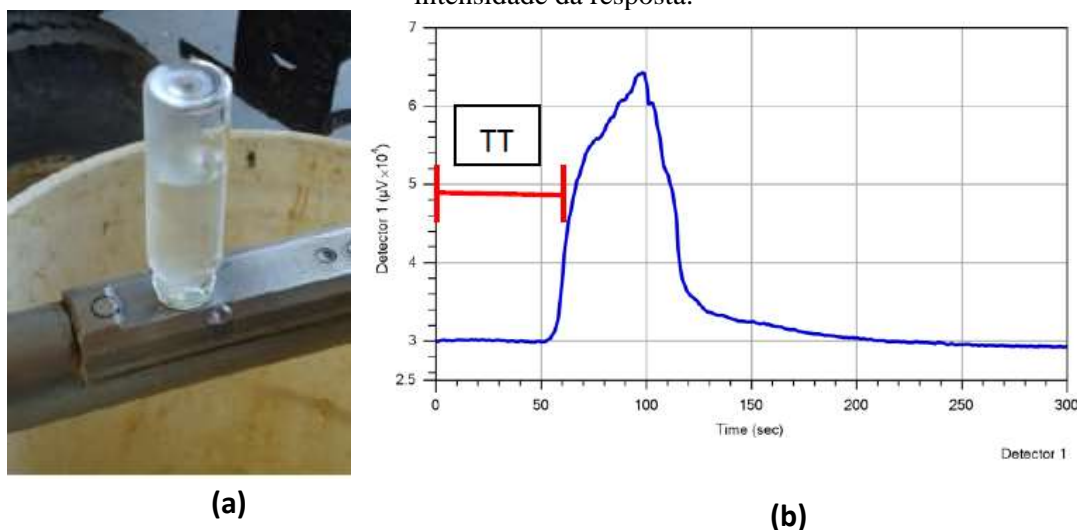
Antes do início e depois do término de cada sondagem MiHPT e OIP, todos os testes dos equipamentos foram feitos conforme os procedimentos-padrão de operação (SOP – *Standard Operating Procedure*) da fabricante (GEOPROBE®, 2015; GEOPROBE®, 2019).

Para o MIP, é feito um teste de resposta química (GEOPROBE®, 2015). Para realização do teste, é preparada uma solução de um composto volátil com uma concentração conhecida. De preferência, o teste deve ser realizado com uma SQI (Substância Química de Interesse) do local da sondagem. O teste de resposta química serve para garantir que a membrana da sonda, suas tubulações e detectores estão íntegros e desobstruídos, além de estarem aptos a gerar dados confiáveis. O teste possui as seguintes etapas:

- Preparação da solução de teste com concentração conhecida do composto de interesse. A solução é colocada em um vial de 40 mL.

- Realização do teste de resposta química. O vial é invertido na membrana da sonda, de modo a deixá-la em contato por 45 segundos (conferir Figura 9);
- Determinar o tempo de resposta do teste no software *DI Acquisition*;
- Avaliar se o tempo de resposta foi o esperado e se a resposta obtida está de acordo com a concentração da solução de teste;
- Comparar com os valores mínimos do teste de resposta química que devem ser obtidos. Caso os valores estejam fora, uma manutenção deverá ser feita, para que então o teste seja repetido.

Figura 9 – a) Teste de resposta química. b) Determinação do tempo de resposta e avaliação da intensidade da resposta.



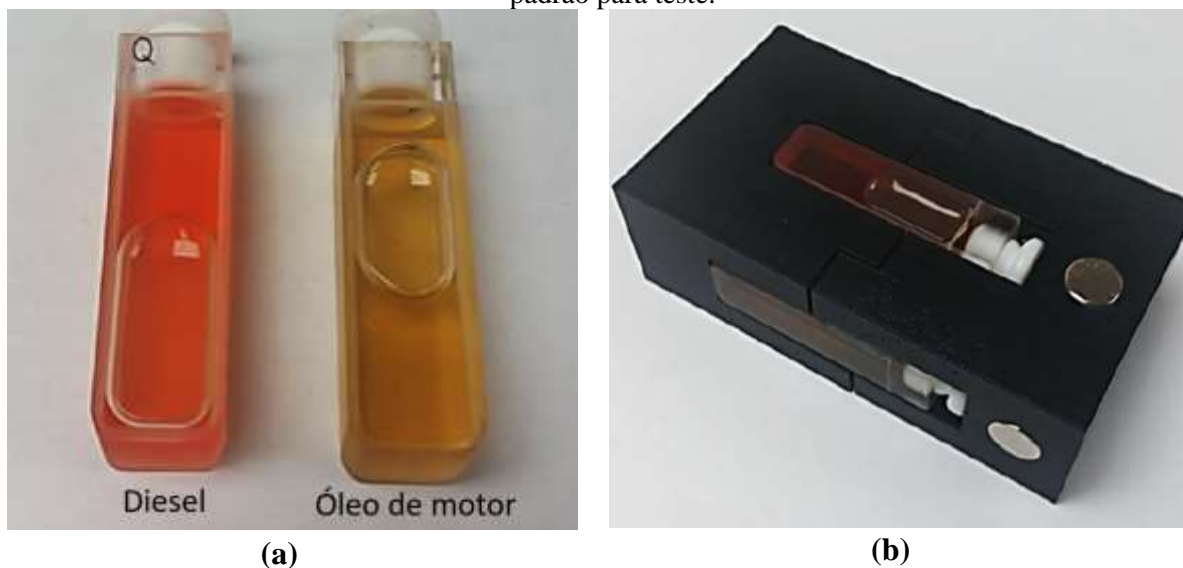
Fonte: Geoprobe® (2015).

Já para a sondagem OIP, antes do início e depois do término de uma sondagem é realizado o teste óptico (GEOPROBE®, 2019), que é dividido em três etapas:

- Teste da imagem com luz visível: é posicionado um objeto com uma imagem colorida na frente da lente de safira da sonda, e então é verificado se a câmera está com foco correto, a imagem está nítida e com as cores correspondentes;
- Teste da “caixa preta”: serve para certificar de que não há nenhum contaminante entre a câmera e a lente de safira, para garantir que não haja falsos positivos. Ele é feito para que se obtenha uma resposta preta na imagem com luz UV ou verde, isto é, sem fluorescência;

- Teste de compostos conhecidos: geralmente é realizado com diesel e óleo de motor e serve para comparar a cor e a porcentagem de fluorescência obtida na imagem com os valores esperados para esses compostos. É recomendado ser feito com o composto químico de interesse da área, caso haja alguma amostra disponível. A Figura 10 apresenta as amostras padrão utilizadas no teste.

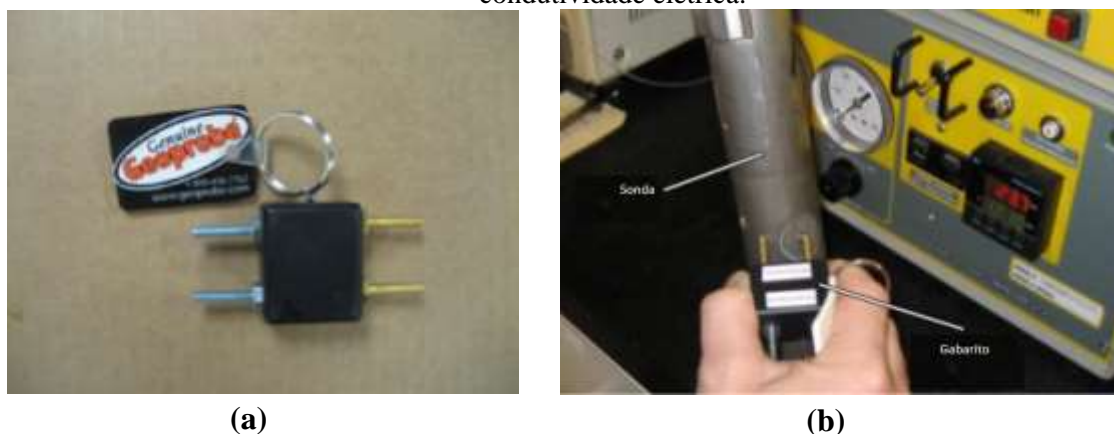
Figura 10 – a) Amostras padrão utilizadas para o teste de fluorescência; b) Arranjo com as amostras padrão para teste.



Fonte: Geoprobe® (2019).

O teste para o dipolo de condutividade elétrica (EC) é feito utilizando um gabarito (objeto de condutividade conhecida). O gabarito possui dois materiais de condutividades diferentes, é posicionado conforme Figura 11 e, então, os resultados obtidos são comparados com o esperado.

Figura 11 – a) Gabarito com material de condutividade elétrica conhecida; b) Execução do teste de condutividade elétrica.



Fonte: Geoprobe® (2015).



Para o HPT, é realizado um teste de referência. Trata-se de um teste do transdutor de pressão para aferir a exatidão da medição da pressão atmosférica e a de uma coluna de água com altura conhecida. O valor da pressão atmosférica medido é utilizado para estimativa da condutividade hidráulica do meio juntamente com os resultados do teste de dissipação do HPT. A Figura 12 apresenta como é feito o teste de referência do HPT.

Figura 12– Teste de referência do HPT.



Fonte: Arcadis (2020).

As sondagens só tiveram início quando todos os testes foram bem sucedidos.

## 5.2 Sondagens MiHPT e OIP

As sondagens MiHPT e OIP foram executadas por uma perfuratriz *Geoprobe* 6712DT, pelo método de cravação com martelo hidráulico *direct push*. Todos os procedimentos de perfuração foram feitos conforme o SOP (*Standard Operating Procedures*) da fabricante *Geoprobe*® (GEOPROBE®, 2015; GEOPROBE®, 2019). Para o MiHPT, a cada 30 cm aproximados, a descida era pausada e eram aguardados cerca de 45 segundos, a depender do resultado do teste de resposta. Essa manobra é feita para dar tempo para ocorrer o ciclo da linha de gás. Para o OIP, a descida foi parada sempre que solicitado ao operador, para capturar e analisar as imagens de interesse. Após atravessar o nível d'água, estimado por perfurações anteriores na área e/ou monitoramento de poços próximos, foi realizado o teste de dissipação

do HPT conforme SOP (GEOPROBE®, 2015). Ressalta-se que cada sondagem MiHPT, OIP-UV e OIP *green* foi finalizada quando:

1. Foi atingida uma camada intransponível à ferramenta, onde não é viável a cravação da sonda com a força e frequência máximas do martelo da perfuratriz. A fabricante *Geoprobe* recomenda um valor mínimo de avanço da ferramenta de 30 cm/min por minuto para preservação da integridade da sonda (GEOPROBE®, 2015);
2. A análise dos perfis obtidos nas sondagens possibilitou a percepção em campo de que não era necessário avançar mais com a ferramenta.

### **5.3 Sondagens para amostragem de solo e água subterrânea**

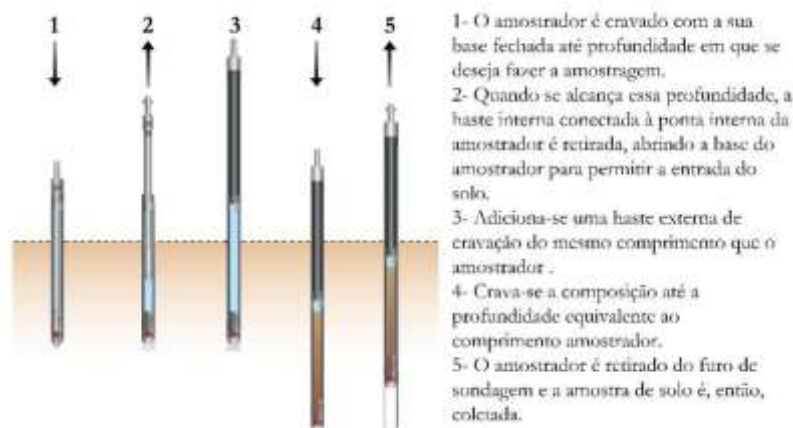
As sondagens para amostragem de solo e água subterrânea também foram realizadas pelo método *direct push* por uma perfuratriz APS 30 e uma *Geoprobe* 6712DT.

#### *5.3.1 Amostragem de solo*

As sondagens seguiram as normas técnicas: ABNT NBR 15492 – Sondagens de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento (2007); e a amostragem de solo as normas ABNT NBR 16434 Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) – Procedimento (2015) e ABNT NBR 16435 – Controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas – Procedimento (2015).

O solo foi amostrado pela cravação de coletores de aço acoplados com *liners* (tubos) de plástico de diâmetro de 2,54 cm (1”) e comprimento de 1,50 m. O método de amostragem/revestimento foi o *piston sampler*. A Figura 13 obtida de GIACHETI, ELIS & RIYIS (2015) mostra como a amostragem foi realizada.

Figura 13 – Método de amostragem *piston sampler*.



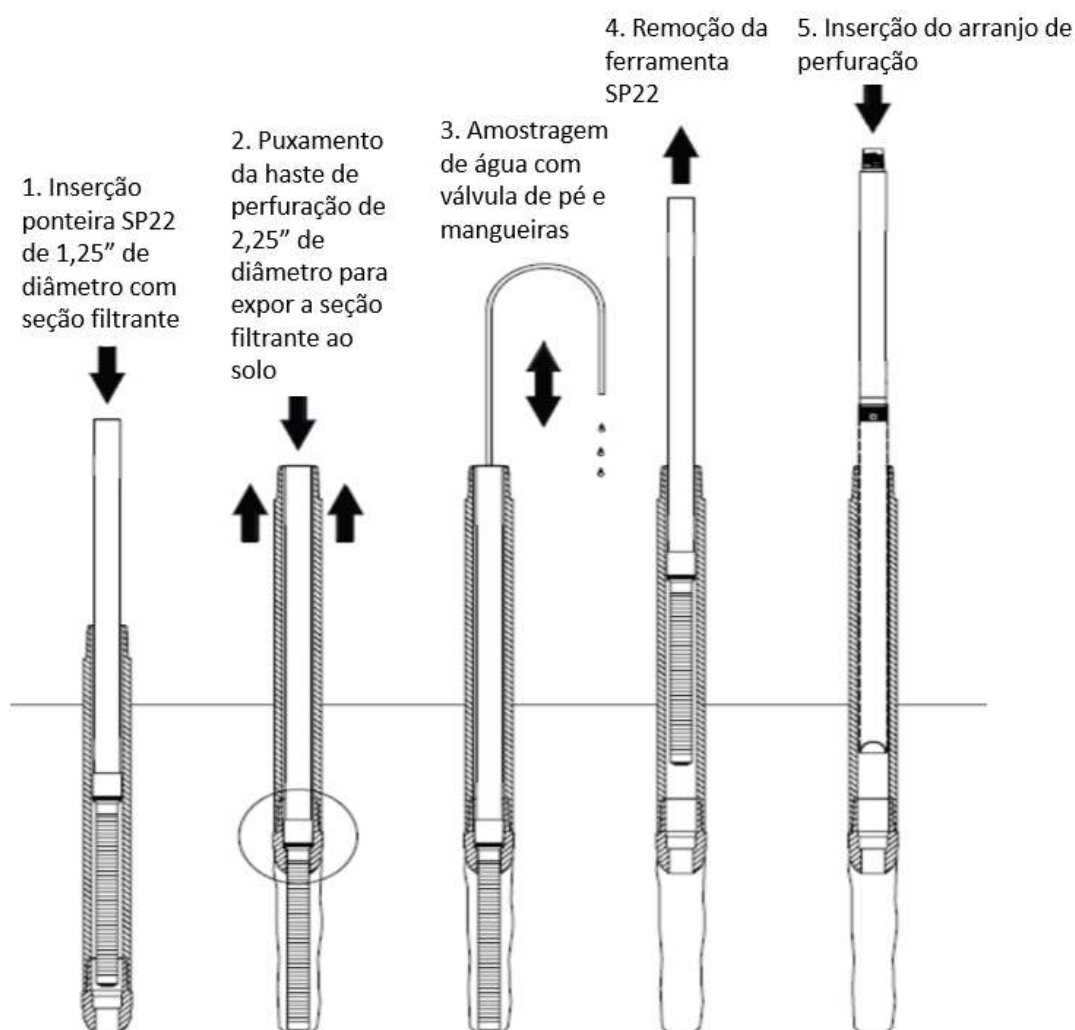
Fonte: Giacheti, Elis e Riyis (2015).

Após a retirada dos *liners*, eles foram tampados em ambas as extremidades para evitar a perda de VOC, e então foram feitos furos a cada ca. 20 cm com auxílio de uma parafusadeira elétrica para que fossem medidas as concentrações de VOC com um PID modelo *Tiger*. Ao término das medições, os *liners* foram abertos longitudinalmente, deixando o solo exposto. As amostras então foram coletadas para diferentes parâmetros: amostras para análise de VOC sempre foram as primeiras a serem coletadas, visando a minimização da perda de voláteis, feita com o auxílio de uma seringa de 10 mL com suas pontas cortadas e colocadas em frascos *vial* de 40mL contendo metanol; amostras para Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (SVOC) e para TPH (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo) foram coletadas em frascos de 100 mL com boca larga, sem preservantes, os quais foram mantidos à temperatura de 4°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) até suas análises em laboratório acreditado. Somente após a coleta das amostras, foi feita a análise tátil-visual do testemunho.

### 5.3.2 Amostragem de água subterrânea

O método *Vertical Aquifer Profiling* (VAP) com a ferramenta *screen point* SP22 foi utilizado para amostragem de água. Trata-se de um método para coletas de amostras de água discretas, em profundidades pré-definidas. A ferramenta visa o mapeamento vertical de contaminantes em fase dissolvida e em fase livre (quando é possível recuperá-la com a ponteira com seção filtrante). A Figura 14 apresenta como é realizada a amostragem por VAP.

Figura 14 – Amostragem *Vertical Aquifer Profiling* com ferramenta *Screen Point 22*.



Fonte: Geoprobe® (2010).

A ponteira SP-22 é de aço inoxidável, assim como a válvula de pé que amostra a água subterrânea. Ambas foram adequadamente lavadas com água e detergente *Extran* antes de serem reutilizadas. A mangueira é descartada a cada amostragem. Amostras para VOC foram coletadas em dois *vials* de 40 mL, e para TPH e SVOC em frascos de vidro âmbar de 1 L. As amostras foram mantidas 4°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) até suas análises laboratoriais.

### 5.3.3 Análises Laboratoriais

As análises das amostras de solo e água subterrânea foram realizadas por laboratório certificado de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025. E seguiu as respectivas metodologias, segundo as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Métodos analíticos para amostras de solo.

Parâmetros	Método analítico
SVOC, PAH	EPA SW 846 8270D
TPH	EPA SW 846 8015D
VOC	EPA SW 846 8260C, EPA SW 846 8270D
Geotécnico	EMBRAPA FCO/ARQUENMA
Inorgânicos	ASTM D2937, SM 2540

Fonte: Laboratório com nome oculto (2020).

Tabela 3 – Métodos analíticos para amostras de água subterrânea.

Parâmetros	Método analítico
PAH	EPA SW 846 8270D
Inorgânicos	SM 2540
SVOC	EPA SW 846 8270D
TPH	EPA SW 846 8015D
VOC	EPA SW 846 8260C

Fonte: Laboratório com nome oculto (2020).

#### 5.4 Critério de seleção de pontos e ordem de execução das sondagens

Conforme mencionado anteriormente, foram selecionados pontos onde foi realizada uma sondagem MiHPT e uma ou mais das sondagens: WCSS (amostragem de solo), VAP (amostragem de água subterrânea), OIP-UV ou OIP *green*; para que fosse viável fazer comparações e avaliações.

Um segundo critério utilizado, com o intuito de otimizar o trabalho e focar em dados mais relevantes, foi o de selecionar pontos onde pelo menos uma das análises das amostras de solo apresentou concentração de pelo menos 1 mg/kg (ppm) para somatória de VOC, somatória de PAHs ou TPH total; ou que foi identificada fluorescência no OIP (UV ou *green*), indicando presença de NAPL em subsuperfície. Esse critério foi baseado na Seção 4.5, que aponta a maior aplicabilidade do MiHPT em áreas fontes e sua perda de sensibilidade em áreas muito pouco contaminadas (e.g, MCANDREWS; HEINZE; DIGUISEPPI, 2003; WATT et al., 2010; RAVELLA et al., 2008), em função também de seus limites de detecção.

Dessa forma, foram selecionados 11 pontos para serem avaliados, os correspondentes aos: MiHPT-07, 07, 09, 12, 26, 45, 50, 52, 58, 64 e MiHPT-71. Ressalta-se que o MiHPT foi a primeira sondagem realizada em todos os pontos avaliados, e serviu como referência para amostragem e até mesmo para guiar os pontos de OIP.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 MIP

Para visualização dos pontos com respostas mais expressivas de MIP, são reportados nas Tabelas 4 e 5 abaixo os pontos de MiHPT que obtiveram respostas superiores à 500.000  $\mu\text{V}$  para PID e FID, respectivamente; e na Tabela 6 os pontos onde foram encontrados picos de XSD.

Tabela 4 – Pontos de MiHPT com picos de resposta que ultrapassaram 500.000  $\mu\text{V}$  para PID.

Área	ID do ponto	Pico de resposta de PID ( $\mu\text{V}$ )	Profundidade da resposta (m)	Profundidade final (m)
A-01	MiHPT-45	1,15E+06	7,7	10,4
		1,09E+06	8,5	
		9,58E+05	9,3	
	MiHPT-50	6,71E+05	2,4	6,5
		6,81E+05	2,8	
		9,41E+05	3,4	
		7,80E+05	5,5	
A-02	MiHPT-54	9,41E+05	6,2	11,7
		5,31E+05	1,8	
		5,44E+05	2,5	
A-03	MiHPT-07	3,53E+06	4,5	7
		4,84E+06	6,1	
		4,94E+06	6,2	
		1,02E+06	4,1	
		8,99E+05	4,7	
		8,81E+05	5	
	MiHPT-09	3,43E+06	7,4	9,2
		3,90E+06	7,9	
		4,47E+06	8,5	
	MiHPT-12	4,50E+08	9,3	10,6

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5 – Pontos de MiHPT com picos de resposta que ultrapassaram 500.000  $\mu\text{V}$  para FID.

Área	ID do ponto	Pico de resposta de FID ( $\mu\text{V}$ )	Profundidade da resposta (m)	Profundidade final (m)
A-02	MiHPT-58	1,21E+06	2	10,6
		8,93E+05	2,4	
A-03	MiHPT-07	7,05E+05	6,5	7
	MiHPT-12	5,65E+05	9	10,6
		7,60E+05	9,3	
		5,72E+05	9,7	
		6,70E+05	9,9	
		5,53E+05	10,3	

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 6 – Pontos de MiHPT com picos de XSD e valores de picos de PID correspondentes.

Área	ID do ponto	Pico de XSD ( $\mu\text{V}$ )	Pico de PID ( $\mu\text{V}$ )	Profundidade do pico (m)	Profundidade final (m)
A-04	MiHPT-64	4,45E+04	2,94E+05	3,5	8,7
		4,82E+04	3,89E+05	4,1	

Fonte: Autoria própria (2020).



## 6.2 OIP-UV e OIP green

A Tabela 7 apresenta todos os picos detectados nas sondagens OIP-UV e OIP green.

Tabela 7 – Resultados das sondagens OIP-UV e OIP green.

Área / tipo de OIP	ID do ponto	Picos de fluorescência	Profundidade dos picos (m)	Espessura de zona impactada observada	Profundidade final (m)	Observações
A-01	OIPG-22	1,20%	2,38	pontual	10,5	Presença de NAPL em fase residual em 3 pontos distintos 2,38, 6,43 e 6,72m.
OIP green		34,70%	5,93	0,06m (5,93 a 5,99m)		NAPL em dois intervalos delimitados. De 5,93 a 5,99m (possível fase residual) e uma camada mais espessa de 9,08 a 9,39m com presença contínua de NAPL entre 9,10 e 9,50m.
		19,50%	5,97			
		1,60%	6,43	pontual		
		1,40%	6,72	pontual		
		19,70%	9,1	0,52m (9,08 a 9,60m)		
		43,00%	9,16			
		75,40%	9,34			
		72,60%	9,39			
A-02	OIP-20	24,60%	1,39	0,58m (1,30 a 1,88m)	8,6	Duas ocorrências pontuais de NAPL em 2,12 e 2,71m.
OIP-UV		53,10%	1,59			Zona impactada com NAPL de 1,30 a 1,88m - possível fase livre entre 1,51 e 1,75m.
		40,00%	1,68			Zona impactada com NAPL de 2,77 a 3,03m - possível fase livre entre 2,88 e 2,96m.
		20,70%	1,79			
		1,30%	2,12	pontual		
		3,30%	2,71	pontual		
		47,40%	2,88	0,26m (2,77 a 3,03m)		
		59,50%	2,9			
		28,00%	2,94			

Fonte: Autoria própria (2020).

## 6.3 Resultados de solo e água subterrânea

Ressalta-se que com exceção do Fenol, encontrado em duas amostras de água, todos os SVOC quantificados em solo e água subterrânea na investigação são PAHs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos). Também foi feita uma checagem e todos os VOC quantificados, assim como os PAHs e o Fenol, possuem Energias de Ionização (IE) **inferiores** à 10,1 eV, ou seja, todos os compostos quantificados são passíveis de detecção por PID (lâmpada do PID de

10,6 eV segundo GEOPROBE, 2015). Além disso, todos os VOC quantificados ou são aromáticos (em sua grande maioria) ou são halogenados.

Os resultados de água subterrânea e solo apresentados nas Tabela 8 e 9 são apenas das sondagens que tiveram alguma amostra de solo que ultrapassou 1 mg/kg (ppm) da somatória de pelo menos um dos conjuntos de parâmetros – VOC, PAHs ou TPH total. Os resultados de água subterrânea da Tabela 8 são apenas dos pontos correspondentes às sondagens apresentadas na Tabela 9.

Tabela 8 – Resultados de amostras de água coletadas em locais correspondentes às sondagens que pela amostragem de solo tiveram somatória de VOC, PAHs ou TPH  $\geq 1$  mg/kg.

VAP	Profundidade (m)	Somatória VOC ( $\mu\text{g/L}$ )	Somatória halogenados ( $\mu\text{g/L}$ )	Somatória PAH ( $\mu\text{g/L}$ )	Somatória PAH + VOC ( $\mu\text{g/L}$ )	TPH total ( $\mu\text{g/L}$ )
<b>VAP-11</b>	6,5	2401,8	2388,8	NA	2401,8	4370000
	7,5	233,7	215,8	NA	233,7	6510
<b>VAP-19</b>	3	382,8	81,4	18,1	400,9	9810
<b>VAP-44</b>	8	27874,5	<LQ	10156,35	38030,85	12200
	10,5	73445,1	<LQ	4439,61	77884,71	8930
	12	63259,2	<LQ	12038,94	75298,14	9660
<b>VAP-45</b>	6,5	18117,9	<LQ	8,37	18126,27	280
	9	129585,3	<LQ	23,06	129608,4	570
<b>VAP-69</b>	3,5	535,2	<LQ	1047,13	1582,33	2240
	5	11,2	<LQ	80,1	91,3	750
<b>VAP-71</b>	5,5	7,5	7,5	6,71	14,21	790
	11,6	7770	<LQ	28865,5	36635,5	420000
<b>VAP-75</b>	4,5	16	<LQ	120,54	136,54	470

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 9 – Resultados de amostras de solo das sondagens alguma amostra com somatória de VOC, PAHs ou TPH  $\geq 1$  mg/kg (continua).

Sondagem	Profundidade (m)	Somatória VOC (mg/kg)	Somatória halogenados (mg/kg)	Somatória PAH (mg/kg)	Somatória VOC + PAH (mg/kg)	TPH total (mg/kg)
<b>SD-WCSS-14</b>	2,5	20,68	19,78	NA	20,68	1470
	3,8	52,45	50,5	NA	52,45	217
	4,8	1,08	0,99	NA	1,08	<LQ
	7,4	0,05	<LQ	NA	0,05	1240
<b>SD-WCSS-23</b>	1,3	0,01	<LQ	1,07	1,08	<LQ
	4,5	0,17	<LQ	2,2	2,37	<LQ
<b>SD-WCSS-25</b>	0,9	0,01	<LQ	<LQ	0,01	<LQ
	3	0,01	<LQ	<LQ	0,01	<LQ
	4,5	0,01	<LQ	0,15	0,16	<LQ
	6	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ
	6,7	0,37	<LQ	2,6	2,97	<LQ
	7,1	0,62	<LQ	2117,76	2118,38	88
	8,2	112,38	<LQ	28592,8	28705,18	70800
	9	0,18	<LQ	5627,21	5627,39	<LQ
	9,3	144,02	<LQ	51201,2	51345,22	43300
	9,9	127,63	<LQ	43284,3	43411,93	29700
<b>SD-WCSS-26</b>	2,4	0,03	<LQ	1,8	1,83	<LQ
	3	0,12	<LQ	1,55	1,66	<LQ
	3,6	0,22	<LQ	12706,22	12706,44	65
	4,5	0,13	<LQ	0,21	0,34	<LQ
	5,4	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ
<b>SD-WCSS-33</b>	1,5	6,09	0,12	1,3	7,39	10800
	1,8	2,44	0,11	0,36	2,8	2050
	2,7	0,27	0,05	0,18	0,45	86
	3,6	0,13	0,02	0,02	0,15	<LQ
	5,1	0,19	0,04	<LQ	0,19	<LQ
	6,3	0,09	0,06	<LQ	0,09	<LQ
	8	0,05	0,05	<LQ	0,05	<LQ
<b>SD-WCSS-50</b>	1,3	0,04	<LQ	2,96	2,99	<LQ
	3	0,01	<LQ	0,97	0,98	<LQ
	4,3	0,01	<LQ	<LQ	0,01	<LQ
	6	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ
<b>SD-WCSS-67</b>	1,5	<LQ	<LQ	0,12	0,12	<LQ
	2,4	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ
	4,5	27,23	<LQ	38,2	65,43	<LQ
	5,8	13,41	<LQ	15,34	28,75	<LQ
	6,9	7,49	<LQ	16,6	24,09	<LQ
	7,9	7,87	<LQ	3,02	10,89	<LQ
	10,1	20,43	<LQ	4,9	25,33	<LQ

Tabela 10 – Resultados de amostras de solo das sondagens alguma amostra com somatória de VOC, PAHs ou TPH  $\geq 1$  mg/kg (continuação).

Sondagem	Profundidade (m)	Somatória VOC (mg/kg)	Somatória halogenados (mg/kg)	Somatória PAH (mg/kg)	Somatória VOC + PAH (mg/kg)	TPH total (mg/kg)
SD-WCSS-68	1,5	<LQ	<LQ	0,12	0,12	<LQ
	3,3	0,05	<LQ	1,05	1,1	<LQ
	5,4	0,22	<LQ	4,8	5,02	<LQ
SD-WCSS-89	3,6	1,5	<LQ	<LQ	1,5	<LQ
	6	1,1	<LQ	0,15	1,25	<LQ
	7,5	4,87	<LQ	<LQ	4,87	<LQ
	8,5	1,51	<LQ	<LQ	1,51	<LQ
SD-WCSS-90	1,5	0,05	<LQ	0,57	0,62	<LQ
	2,2	2,53	<LQ	3699,68	3702,21	<LQ
	3,7	<LQ	<LQ	0,07	0,07	<LQ
	4,6	0,01	<LQ	0,99	1	<LQ
	6,3	0,01	<LQ	0,11	0,12	<LQ
SD-WCSS-96	1,2	<LQ	<LQ	3,1	3,1	<LQ
	2,1	<LQ	<LQ	0,19	0,19	<LQ
	3,9	<LQ	<LQ	0,03	0,03	<LQ
	5	0,01	<LQ	2,28	2,29	<LQ

Fonte: Autoria própria (2020).

#### 6.4 Correlação entre resultados de MIP e análises químicas

Os resultados dos logs de MiHPT para os três detectores (PID, FID e XSD) em  $\mu V$  foram plotados juntamente com as concentrações em solo e em água subterrânea dos parâmetros: Somatória de VOC; Somatória de PAHs; somatória de VOC + PAHs; Somatória de TPH total; e Somatória de Halogenados. Os gráficos se encontram no **ANEXO I**. Ressalta-se que para os pontos onde não foi quantificada nenhuma concentração de algum dos parâmetros listados acima, não foi feito gráfico (conferir Tabela 9); e o mesmo vale para pontos em que não foi realizada amostragem de água subterrânea.

A Tabela 10 a seguir apresenta todos os  $R^2$  de correlação calculados para os pontos. Ressalta-se que o ponto MiHPT-50 / WCSS-23 não aparece na Tabela 10 já que, por possuir apenas duas amostras para correlação, seu  $R^2 = 1$ , e não possui relevância. A Tabela 10 também apresenta o número de amostras utilizadas para o cálculo  $R^2$ , com o intuito da relevância do valor obtido. Também são apresentados os valores médios de concentração de VOC, halogenados, PAHs e TPH total de cada sondagem, em mg/kg e a proporção (%) relativa dessas concentrações médias em relação à somatória das concentrações médias de todos os

contaminantes, para facilitar a comparação e a correlação obtida em cada detector com a concentração média da sondagem e proporção dentre os contaminantes na sondagem.

Para o cálculo das correlações foram utilizados dois valores de resposta dos detectores: o pico máximo e o valor médio de um intervalo de 40 cm. O intervalo de 40 cm é centrado na profundidade de coleta da amostra de solo, ou seja, 20 cm para baixo e 20 cm para cima. Por exemplo: para uma amostra coletada em 4,0 m, os valores de PID, FID e XSD utilizados para comparação foram o valor máximo do detector entre 3,8 e 4,2 m, e o valor da média das respostas detectadas entre essas profundidades. Esse método foi utilizado, devido à incerteza associada à profundidade exata de amostragem de solo. Durante a cravação do amostrador ocorrem variações centimétricas na profundidade atingida após a cravação com martelo da máquina. Além disso, existe o problema associado ao quanto de solo é recuperado no liner, e também em quantos centímetros o solo amostrado é comprimido dentro do *liner* devido à cravação. Ainda que seja feita a aferição de VOC com PID portátil em superfície, de modo a guiar a coleta de amostras, a medição não é contínua como no MIP, e é feita em intervalos de ca. 20 cm. Por último, ainda há o fator de heterogeneidade natural da distribuição de contaminantes no solo. Ainda que o deslocamento entre a sondagem MiHPT e a WCSS seja inferior à 1,0 m, é possível e até esperado que haja variações laterais e/ou verticais na distribuição dos contaminantes, principalmente ao lidar com amostras de solo (em água subterrânea esse fator tende a ser menor que comparado ao solo devido ao efeito de difusão).

Portanto, o intervalo de 40 cm foi escolhido e considerado como razoável para cálculos de correlação entre as análises químicas e as respostas do MIP. É sabido que nem o valor de máximo, nem o valor médio são respostas corretas e equivalentes à profundidade exata da amostra. Entretanto, ambos foram utilizados para comparação, o valor médio como uma suavização dos picos dos detectores na zona amostrada, e o valor de máximo partindo da premissa que o PID portátil foi capaz de identificar o pico máximo de solo amostrado no *liner*.

Como esperado, é possível observar que há variação na correlação em todas as escalas: entre pontos; entre tipos de contaminantes (VOC, PAHs, TPH e halogenados); e entre detectores. Uma discussão dos resultados apresentados na Tabela 10 é feita na Seção 7 a seguir.

Tabela 11 – Resultados das correlações dos sensores com os resultados analíticos das amostras de solo.

			Correlação R <sup>2</sup>									Concentração média das amostras obtidas da sondagem (mg/kg)			
Número de amostras utilizadas	Valor utilizado para cálculo do R <sup>2</sup> no intervalo de 40cm da sondagem		VOC x PID	VOC x FID	PAH x PID	PAH x FID	halogenados x XSD	(VOC+PAH) x PID	(VOC+PAH) x FID	TPH x PID	TPH x FID	Média VOC (mg/kg)	Média halogenados (mg/kg)	Média PAH (mg/kg)	TPH total (mg/kg)
												Proporção (%) <sup>2</sup>	Proporção (%) <sup>2</sup>	Proporção (%) <sup>2</sup>	Proporção (%) <sup>2</sup>
MiHPT-64 / WCSS-14	4	máximo	0	0,67	-	-	0,77	0	0,67	-0,4083	-0,39	18,56	17,82	-	731,75
		média	0	0,19	-	-	0,7	0	0,19	-0,46	-0,7	2,47%	2,37%	-	97,53%
MiHPT-45 / WCSS-25 <sup>1</sup>	6	máximo	0,59	0,6	0,37	0,38	-	0,37	0,38	0,36	0,38	0,17	0	353,42	14,58
		média	0,77	0,8	0,46	0,49	-	0,46	0,49	0,46	0,49	0,05%	0,00%	95,99%	3,96%
MiHPT-52 / WCSS-26	6	máximo	0,03	0,87	0,01	0,77	-	0,01	0,77	0,01	0,77	0,1	0	2541,95	13
		média	0,01	0,8	0	0,94	-	0	0,94	0	0,94	0,00%	0,00%	99,49%	0,51%
MiHPT-58 / WCSS-33	7	máximo	-0,68	0,02	-0,71	0	0,18	-0,68	0,02	-0,72	0	1,32	0,06	0,27	1847,99
		média	-0,84	0,01	-0,77	0	0,17	-0,84	0	-0,78	-0,01	0,07%	0,00%	0,01%	99,91%
MiHPT-26 / WCSS-50	4	máximo	-0,91	-0,33	-0,87	-0,28	-	-0,87	-0,28	-	-	0,01	0	0,98	0
		média	-0,83	-0,49	-0,73	-0,43	-	-0,73	-0,43	-	-	1,35%	0,00%	98,65%	0,00%
MiHPT-12 / WCSS-67	7	máximo	0,18	0,45	-0,04	0,01	-	0	0,13	-	-	10,92	0	11,17	0
		média	0,18	0,45	-0,04	0,01	-	0	0,14	-	-	49,43%	0,00%	50,57%	0,00%
MiHPT-07 / WCSS-68	3	máximo	0,21	0,16	0,2	0,15	-	0,2	0,15	-	-	0,09	0	1,99	0
		média	0,34	0,3	0,33	0,59	-	0,33	0,29	-	-	4,38%	0,00%	95,62%	0,00%
MiHPT-09 / WCSS-89	4	máximo	0,19	0,17	-0,26	-0,21	-	0,18	0,16	-	-	2,24	0	0,04	0
		média	0,37	0,36	-0,28	-0,25	-	0,36	0,35	-	-	98,36%	0,00%	1,64%	0,00%
MiHPT-06 / WCSS-90	5	máximo	-0,02	-0,22	-0,02	-0,21	-	-0,02	-0,21	-	-	0,52	0	740,28	0
		média	-0,11	-0,29	-0,11	-0,27	-	-0,11	-0,27	-	-	0,07%	0,00%	99,93%	0,00%
MiHPT-71 / WCSS-96	4	máximo	0,32	0,61	-0,08	0,58	-	-0,08	0,39	-	-	0	0	1,4	0
		média	0,61	0,66	-0,02	0,7	-	-0,02	0,7	-	-	0,17%	0,00%	99,83%	0,00%

<sup>1</sup> Foram utilizadas amostras até 7,10m na WCSS-25, pois do *liner* de 7,5 – 9,0m em diante, todos vieram cheios de óleo.<sup>2</sup> Proporção (%) relativa das concentrações médias obtidas nas amostras de solo da sondagem em relação à somatória das concentrações médias de todos os contaminantes.

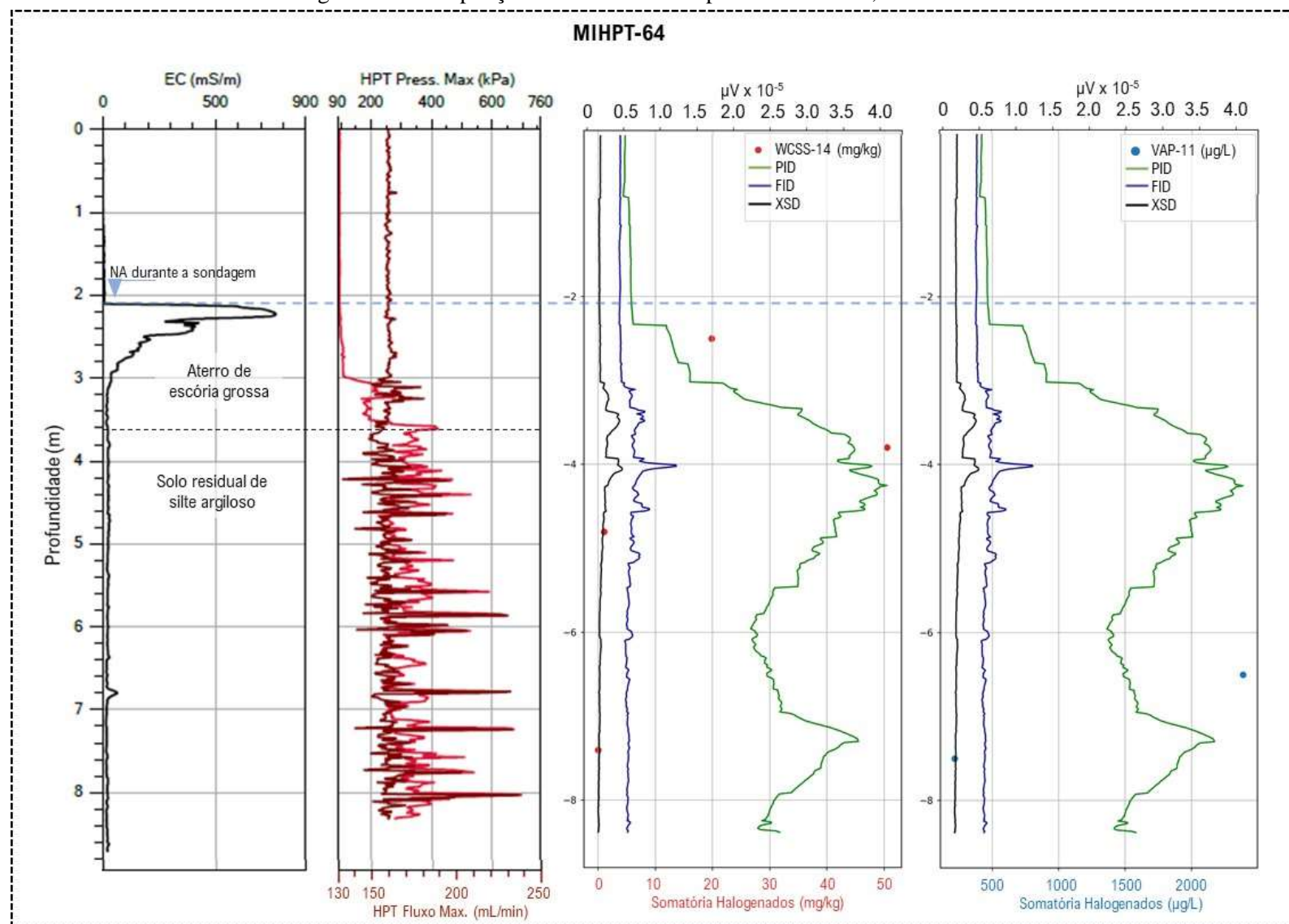
## **7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Dos resultados obtidos e apresentados para os onze pontos, cinco deles foram escolhidos para serem discutidos de maneira mais detalhada e aprofundada, por se mostrarem mais completos e resumirem os principais pontos positivos e os negativos da ferramenta MiHPT e, portanto, servirão de exemplificação. O detalhamento servirá também de embasamento da discussão sobre a correlação entre os resultados analíticos e os obtidos pelos detectores do MIP.

### **7.1 Ponto MiHPT-64 / WCSS-14 / VAP-11**

A Figura 15 apresenta uma compilação dos resultados do ponto MiHPT-64 / WCSS-14 / VAP-11, para facilitar sua discussão e visualização.

Figura 15 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-64, WCSS-14 e VAP-11.



Fonte: Autoria própria (2020).



As concentrações de halogenados apresentadas no ponto são de solventes organoclorados.

No log de EC (primeiro log), é possível observar um pico de EC em ca. 2,05 m que não é mais verificado em profundidade. Esse pico corresponde ao NA da sondagem. O NA é visível em campo por estar localizado no aterro de escória de minério grossa (fragmentos centimétricos até ~7 cm), onde foi realizada uma abertura com trado helicoidal antes da descida da sonda MiHPT. O pico é associado à lâmina de pó de ferro (oriundo do processo produtivo da área) que se acumula no NA. O NA é identificado com tracejado azul na Figura 15.

A profundidade de 3,7 m (mostrado em pontilhado na Figura 15) é compatível com o contato (observado em campo e no testemunho de sondagem) entre o aterro de escória grossa, que apresenta pressão de HPT baixa por ser muito condutiva, em contato com o solo residual de silte argiloso, que se estende até o final da sondagem. O perfil de EC indica que há a predominância da fração silte em comparação com argila, já que possui respostas baixas.

Com relação ao terceiro gráfico, o primeiro pico de resposta aparece no PID, em ca. 2,4 m, e está muito próxima ao NA, após atravessar a camada de pó de ferro e pó de escória. A partir de ca. 3,0 m os detectores de XSD e FID também apresentam respostas. No perfil, é possível observar que as concentrações de halogenados (pontos vermelhos), acompanham o comportamento dos picos. A amostra coletada em 4,80 m representa concentração mais baixa tanto de VOC (aromáticos + halogenados), quanto de halogenados. Se comparado com a amostra coletada em 2,5 m, a mais rasa possui 20 vezes mais VOC que a coletada em 4,80 m. Entretanto, em 4,80 m as respostas de PID são pelo menos duas vezes superiores às respostas obtidas em 2,5 m. Dessa forma, fica caracterizado o efeito de arraste, ou “*carry-over*” (abordado de na seção 4.5) de VOC retido na linha de gás do MiHPT, o que pode causar uma interpretação de zona impactada superestimada. A amostra mais profunda de solo, em 7,4 m, possui concentração de compostos aromáticos, mas não de halogenados, e isso é retratado pelo pico de PID, mas não de XSD.

Para a água, foram coletadas amostras em apenas duas profundidades (6,5 e 7,5 m) e é observado que a amostra de 6,5 m apresentou concentrações de halogenados maiores que a amostra de 7,5 m. Destaca-se que a amostra de 7,5 m está localizada após o último pico de PID (já em decréscimo), e aplicado o raciocínio feito para a profundidade de 4,80 m, pode ser considerado como efeito de “*carry-over*”. Portanto, como também não há picos de XSD na zona amostrada, a concentração de 215 µg/L de halogenados é compatível com o apresentado pelas

curvas dos sensores. Para a amostra de 6,5 m, há um pico de XSD (de ca. 17.000 para 19.000  $\mu\text{V}$ ) em 6,15 m, que pode indicar a concentração de 2388  $\mu\text{g/L}$  coletada em 6,5 m, o que indica a alta sensibilidade do sensor XSD, maior que a apresentada pelo PID para esse tipo de composto (organoclorado). Os resultados analíticos das duas amostras de água e da amostra de solo (3,8 m) indicam que caso fosse coletada uma amostra em 3,8 m, seriam encontradas concentrações consideravelmente maiores de halogenados.

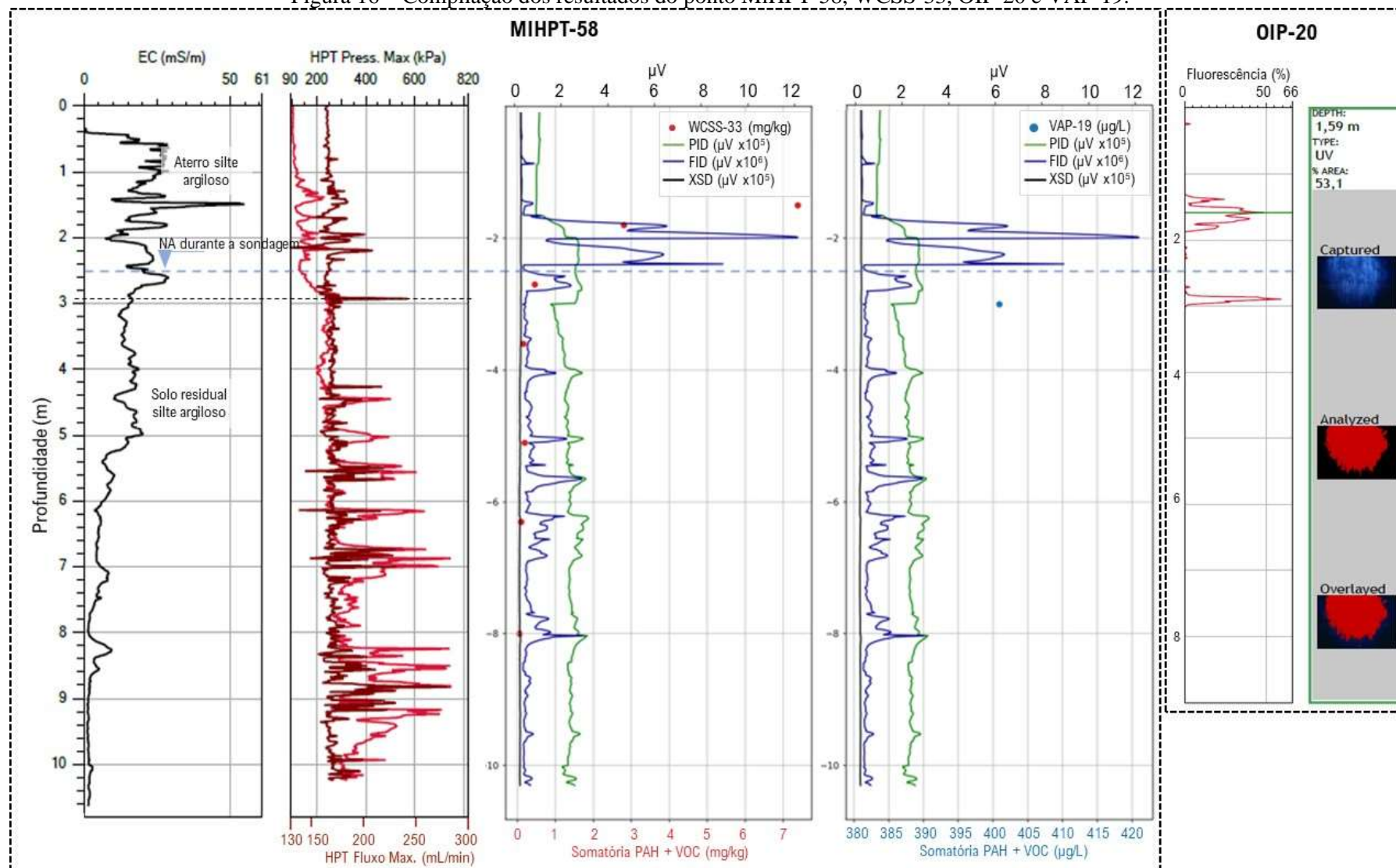
Desse modo, foi observada grande sensibilidade do sensor de XSD com relação à concentração de halogenados (correlação de  $R^2$  de 0,70 a 0,77 – Tabela 10). Para os VOC (totais), o PID se mostrou sensível, porém não apresentou correlação de resposta em  $\mu\text{V}$  com as concentrações, devido, principalmente, ao efeito de “*carry-over*” identificado (correlação  $R^2$  de 0,0 – Tabela 10).

Ressalta-se que o MiHPT foi finalizado em ca. 8,80 m, pois atingiu camada intransponível, ainda que estivesse se formando um novo pico no PID.

## **7.2 Ponto MiHPT-58 / WCSS-33 / OIP-20 / VAP-19**

A Figura 16 apresenta uma compilação dos resultados do ponto MiHPT-58 / WCSS-33 / OIP-20 / VAP-19, para facilitar sua discussão e visualização.

Figura 16 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-58, WCSS-33, OIP-20 e VAP-19.



Fonte: Autoria própria (2020).

O valor médio de EC de ca. 25 mS/m do início da sondagem até 5,0 m é compatível com o aterro e solo silte argiloso encontrado no local, que se estende até ca. 3,0 m, e com o solo de silte argiloso que se estende até o fim da sondagem (Figura 16). Entretanto, o pico de EC (ca. 55 mS/M) apresentado em ca. 1,5 m é compatível com a profundidade onde foi detectada fase livre/residual de NAPL, e provavelmente está indicando-a, ainda mais pelo fato de tal variação abrupta de textura e composição mineralógica não ter sido identificada em análise tátil-visual.

Com relação ao HPT, a partir de 5,0 m, profundidade que coincide com a redução da resposta de EC, há um aumento da pressão de HPT, em camadas intercaladas menos condutivas, indicando a presença de camadas mais compactas, ainda que menos argilosas (solo residual de silte argiloso).

Os gráficos das respostas dos detectores mostram que houve uma resposta muito mais significativa para o FID do que para o PID (com duas ordens de grandeza superior ao último), ainda que tenha sido observado comportamento semelhante das curvas de PID e FID. Os picos de FID são compatíveis com a presença de possível fase livre de NAPL identificada no OIP-20. Apesar de quantificadas concentrações de VOC e PAHs nas profundidades 1,50 e 1,80 m, os resultados mais expressivos foram de TPH total, com 10800 e 2050 mg/kg, respectivamente, com predominância da cadeia de óleo lubrificante (C-20 a C-40), com 6230 e 1470 mg/kg, respectivamente.

Neste caso, a amostra de água foi coletada em apenas uma profundidade, portanto, não é possível comparar suas concentrações com o comportamento das respostas dos detectores. Observar que a amostra foi coletada próxima ao NA de ca. 2,5 m, que se localiza imediatamente abaixo da possível fase livre/residual no perfil de MIP.

O ponto MiHPT-58 / WCSS-33 / OIP-20 / VAP-19 indica que o FID responde melhor à óleos grossos comparado ao PID, e que não foi identificado um efeito de “*carry-over*” mesmo com a presença de NAPL desse tipo de óleo. O comportamento de FID é mais de “altos e baixos”, com picos definidos e retorno ao *baseline*, compatível com a resposta de fluorescência do OIP-20. O PID apresenta um comportamento de variação mais gradual, característica do “*carry-over*”.

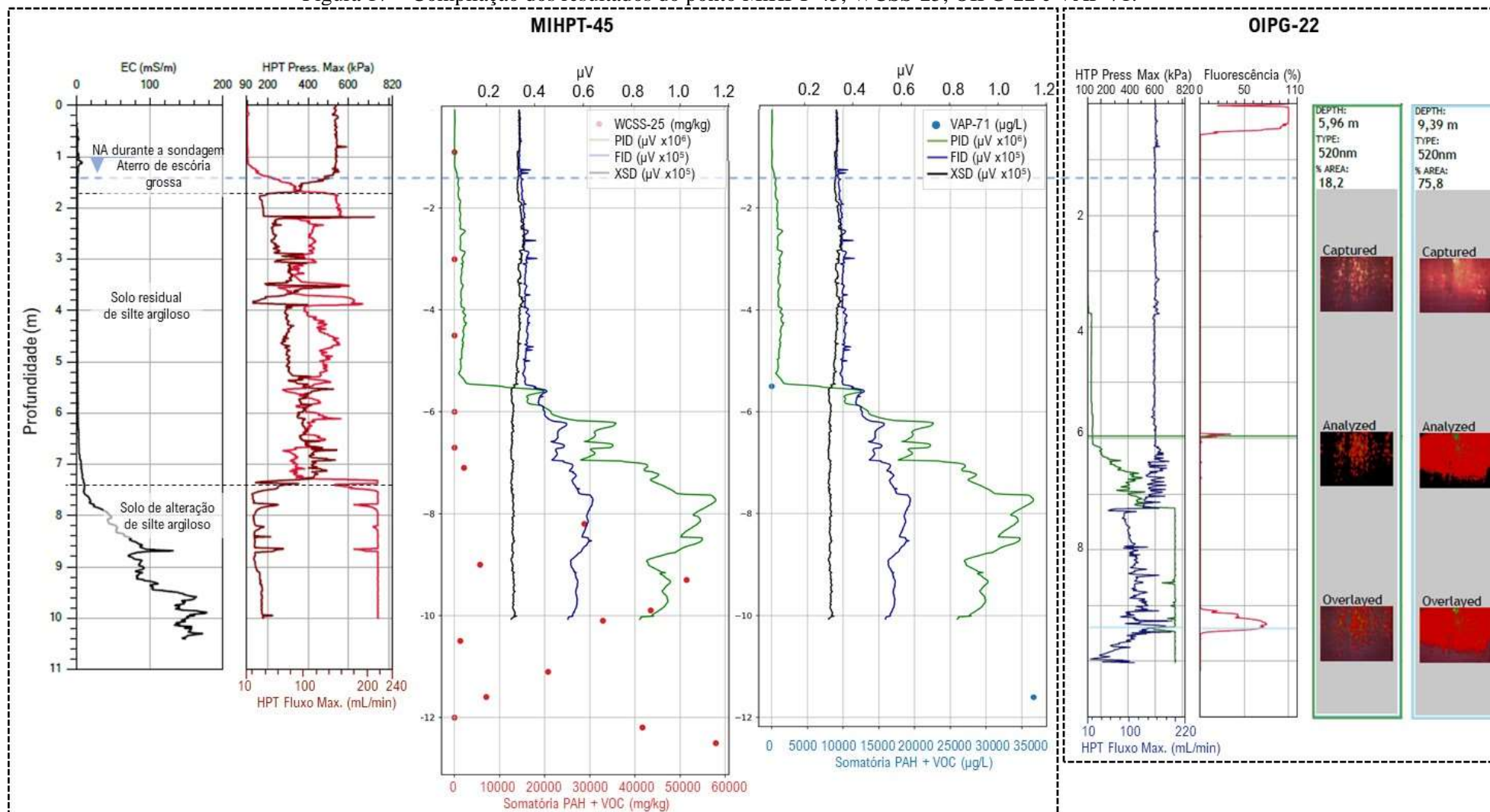
A concentração dos grupos de compostos TPH, VOC e PAHs ocorrem todos associados e possuem mesmo comportamento, ainda que em grandezas diferentes (mais de 99% de concentração dos contaminantes é de TPH). Entretanto, segundo a Tabela 10 não houve

correlação entre os resultados de FID com as análises químicas, com  $R^2$  de 0. No caso do PID a correlação foi negativa (-0,84 para VOC x PID). A falta de correlação e correlações negativas ocorreram devido ao “deslocamento” da porção impactada na sondagem WCSS-33 em relação à MiHPT-58. A camada impactada foi interceptada ca. 0,5 m mais raso na WCSS-33 em relação à resposta de FID no MiHPT-58. O ponto representa a heterogeneidade da distribuição da contaminação no solo que variou cerca de 0,5 m verticalmente, ainda que as sondagens tenham sido realizadas a menos de 1,0 m de distância entre si. A profundidade da camada mais impactada na WCSS-33 foi compatível com a apresentada no OIP-20. Também fica registrado o cuidado que se deve ter ao comparar os resultados analíticos com os logs de MIP de maneira “automatizada”. No caso, o método utilizado para cálculo de correlação não correspondeu com exatidão ao comportamento da contaminação, mas ao analisar os logs de MiHPT, observa-se que a resposta dos detectores, em especial do FID, foi bastante fiel à contaminação. No caso, a análise foi facilitada devido à realização da sondagem OIP-20 no local.

### **7.3 Ponto MiHPT-45 / WCSS-25 / OIPG-22 / VAP-71**

A ordem de execução das sondagens foi: MiHPT-25 – WCSS-25 – OIPG-22 e VAP-71. A Figura 17 apresenta uma compilação dos resultados desse ponto, para facilitar sua discussão e visualização.

Figura 17 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-45, WCSS-25, OIPG-22 e VAP-71.



Fonte: Autoria própria (2020).

Durante a execução da WCSS-25, a partir do *liner* de 7,5 a 9,0 m, os *liners* vieram cheios de óleo junto com o solo amostrado, assim como as hastes da sondagem.

O dipolo EC apresenta respostas menores que 10 mS/m, até que há uma crescente nos valores de EC a partir 7,0 m, com o máximo de ca. 180 mS/m em ca. 9,8 m. Ao observar somente os perfis de EC e HPT, pode-se interpretar que está sendo atravessada uma camada com proporções crescentes de argila (e.g. depósito de planície aluvial, ou sistema controlado por marés) e que é acompanhada por um consequente aumento da pressão HPT, que indica menores condutividades hidráulicas. Entretanto, não é possível observar tal distinção granulométrica no solo amostrado (descrição tátil-visual), mas sim uma primeira porção de fase residual registrada no perfil do OIPG-22 em 6,0 m. Além disso, o aumento da pressão HPT, de menos de 400 kPa para o limite máximo de 820 kPa, acontece de maneira abrupta, e não de maneira crescente como o EC. Portanto, é provável que a curva de EC esteja indicando o aumento da fase residual/concentração de contaminante no solo/água subterrânea até a ocorrência da fase de NAPL contínua, representada pelos valores máximos de EC. A classificação do solo na sondagem WCSS-25 está no perfil de EC da Figura 17.

Até ca. 7,20 m, há variações na pressão do HPT de 300 a 600 kPa, indicando intercalações de camadas menos e mais transmissivas. A partir de 7,20 m, como já abordado, são registradas pressões máximas de HPT (>820 kPa). Somente com a descrição tátil-visual não foi possível identificar tal distinção de camadas apresentadas pelo HPT, que deve indicar um aumento do grau de compactação do silte-argiloso (ou passagem do solo residual para o solo de alteração, como fora classificado na Figura 17), que continuou com predominância de silte do começo ao fim da sondagem (a partir de 12,10 m foi interceptada uma camada de solo de alteração de rocha silto-arenoso cinza).

O gráfico com as respostas dos detectores mostra a resposta de FID espelhada com a resposta de PID, porém com uma ordem de grandeza de diferença. As altas respostas nos dois sensores se iniciam em ca. 5,7 m, compatível com a detecção de fase residual no perfil OIPG-22. Como não há presença de compostos halogenados, não há resposta de XSD.

A amostra de solo de 6,0 m não apresentou concentrações nem de VOC nem de PAHs. Como mostrado no perfil OIPG-22, a ocorrência de fase residual é pontual (apenas 6 cm impactados – Tabela 7). Duas interpretações são possíveis. Uma é de que a sondagem WCSS-25 não interceptou a fase residual, já que assim como ela possui extensão vertical centimétrica, isso pode ocorrer lateralmente; e a segunda é de que a fase residual não tenha sido amostrada,

ou por não ter sido recuperada no *liner*, ou por não ter sido coletada em superfície. A partir da profundidade dessa amostra (6,0m), há um aumento crescente das concentrações de VOC + PAHs nas amostras, até que elas permanecem com concentrações altas, porém com distribuição aleatória.

O log do OIPG-22 é bastante esclarecedor. Como apresentado anteriormente, ele foi realizado após a conclusão da sondagem WCSS-25, para devida delimitação da fase NAPL já que a WCSS-25 atingiu profundidade intransponível com sua amostra de maior concentração, e, portanto, não delimitou a contaminação verticalmente. O resultado do OIPG-22 indicou a delimitação exata da fase residual de 5,93 a 5,99 m; ocorrências pontuais; e a fase de NAPL contínua (centro de massa) bem delimitada entre 9,08 a 9,60 m. Imediatamente antes da profundidade 9,08 m não há fluorescência (0%) e após 9,60 m ocorre o mesmo (0%). Dessa forma, a fase de residual se encontra restrita, trapeada e sob pressão na camada de solo de armazenamento (muito pouco condutiva) com valores de pressão de HPT superiores ao seu máximo de 820 kPa.

O MiHPT-45 não conseguiu delimitar a fase livre devido ao efeito de “*carry-over*” somado ao arraste físico e infiltração de produto (óleo) para maiores profundidade durante sua cravação; e atingiu a profundidade intransponível sem ser detectada uma queda da resposta de volta ao seu *baseline*, o que ocasionou uma superestimação da espessura impactada em profundidade. O WCSS-25, como já descrito, também não delimitou a fase livre, já que sua amostra mais profunda foi a que teve concentrações mais elevadas, por se tratar de um silte arenoso friável e mais permeável, acabou acumulando mais produto (óleo) que preencheu o *liner*. Nesse caso, a sondagem para amostragem de solo não somente superestimou a contaminação para zonas mais profundas, mas também sugeriu que em profundidades mais rasas já havia a presença de NAPL (a partir de 7,5 m). Tal abundância de óleo nos *liners* pode ser explicado pelas altas pressões de HPT na camada em que o óleo estava trapeado. Uma vez que a sondagem a interceptou, o óleo foi “expelido” sob pressão.

Foram coletadas amostras de água em duas profundidades, com o intuito de delimitar verticalmente as concentrações em fase dissolvida na água subterrânea. A amostra em 5,50 m apresentou concentrações de VOC + PAHs de 6,7136 µg/L, e a de 11,6 m de 36635,5 µg/L. A amostra mais rasa, apresentou concentrações mais elevadas que as encontradas no solo, em 6,0 m (<LQ); a amostra de 11,6 m não atingiu seu objetivo de delimitar, e todo o estudo feito indica que durante a cravação da ferramenta houve arraste de NAPL até a profundidade de 11,6 m. A presença de iridescência na água amostrada, já indicou em campo as altas concentrações.

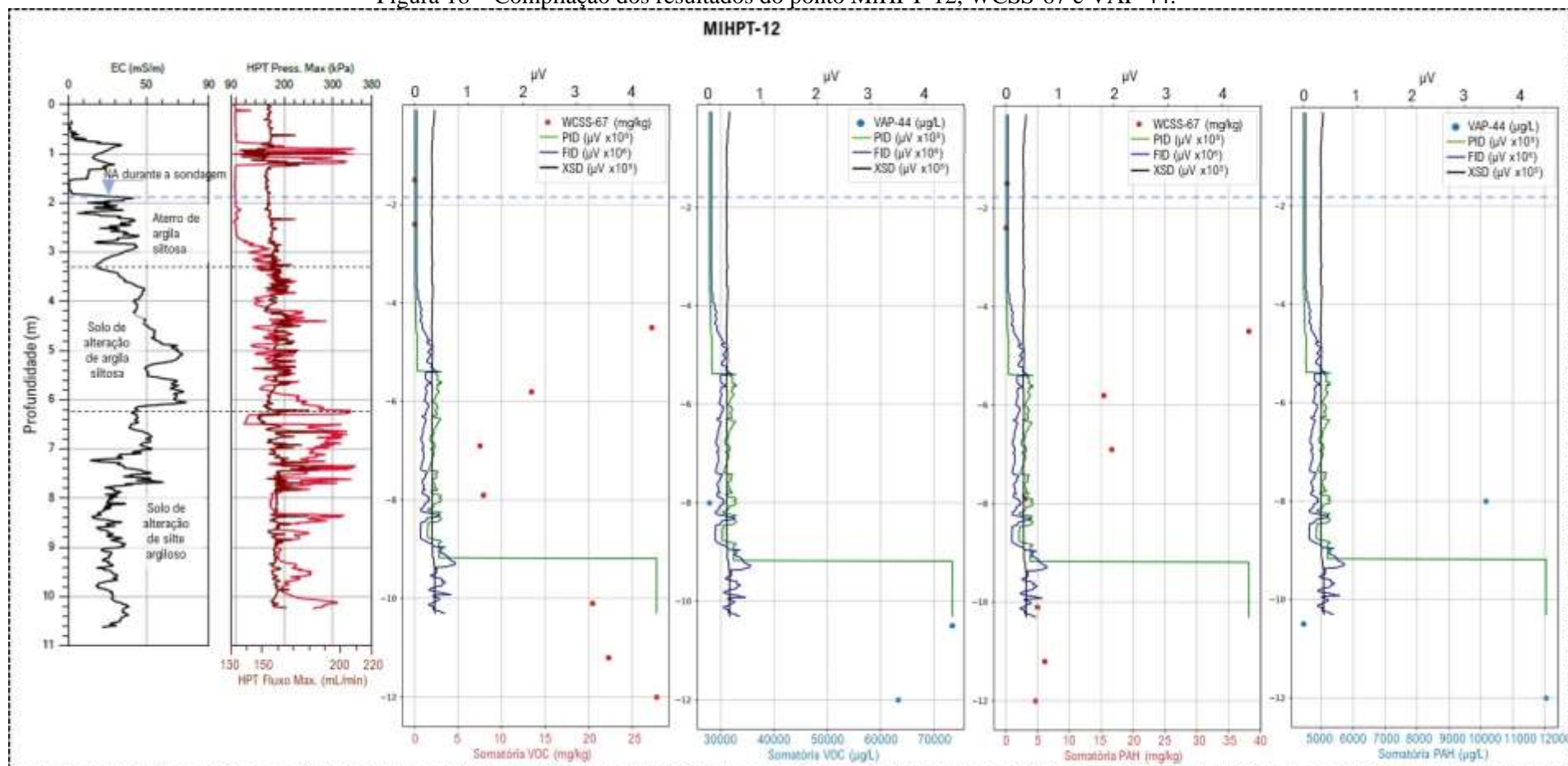


Ressalta-se que o MiHPT foi finalizado em ca. 10,0 m, pois atingiu camada intransponível, ainda que as respostas não tivessem retornado ao *baseline* e, portanto, não indicassem a delimitação da contaminação.

#### **7.4 Ponto MiHPT-12 / WCSS-67 / VAP-44**

A Figura 18 apresenta uma compilação dos resultados do ponto MiHPT-12 / WCSS-67 / VAP-44, para facilitar sua discussão e visualização.

Figura 18 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-12, WCSS-67 e VAP-44.



Fonte: Autoria própria (2020).

O ponto MiHPT-12 foi o que houve a melhor correspondência entre o perfil de EC e o de HPT, em questão de pressões de HPT mais elevadas corresponderem a picos de EC, que indicam camadas mais argilosas e consequentemente menos condutivas. Destaca-se a presença de aterro argiloso muito pouco condutivo hidraulicamente entre ca. 0,8 e 1,2 m.

Com relação ao gráfico das respostas dos detectores, há um aumento importante e gradativo a partir de ca. 3,5 m no PID até ca. 5,5 m, onde atinge o valor de  $5E+06$ , e depois ocorre um aumento instantâneo de duas ordens de grandeza. Com exceção das elevações bruscas, o FID acompanha o comportamento do PID, ainda que de 2 a 3 ordens de grandeza abaixo.

A primeira amostra com concentrações de VOC e PAHs quantificadas em 4,5 m são compatíveis com pico apresentado em PID (há uma variação de  $1,9E+06$  para  $2,9E+06$ ). Quanto ao FID, há um aumento, mas não tão expressivo. Entretanto, devido à escala do log, o pico não fica evidente. Os outros pontos ocorrem de maneira semelhante. Há variações, porém não se comparam com as elevações abruptas de até duas ordens de grandeza ocorridas no PID. Em campo, não houve indícios de mau funcionamento do PID, pelo contrário, após a realização do ponto, foi necessário deixar a linha de gás com fluxo ativo por ca. de 3 horas até que fosse identificada sua limpeza e sua resposta retornasse ao *baseline* esperado. Portanto, os aumentos abruptos e de ordem de grandeza de  $E+08$  indicam a interceptação de NAPL pontual, provavelmente em fase residual, e o fato das respostas de PID não retornarem ao baseline anterior é compatível com o efeito de “*carry-over*” da contaminação, corroborado pelo tempo necessário para limpeza da linha após término da sondagem.

Isso indica que, apesar da sondagem MiHPT-12 estar a ca. 70 cm de distância da WCSS-67, ou ela não interceptou as possíveis fases residuais, e as amostras de solo coletadas, apesar de quantificarem VOC e PAHs, não foram compatíveis com a intensidade do pico observado no PID; ou a maior concentração da contaminação interceptada que gerou o pico estava fase dissolvida que pode ter sido “expulsa” durante a cravação para amostragem de solo (MCCALL et al., 2014). As concentrações obtidas nas amostras de água do VAP-44 em 8, 10,5 e 12 m superaram de duas a quatro vezes às concentrações obtidas em solo em profundidades correspondentes, o que corrobora a segunda hipótese de expulsão de parte dos contaminantes do solo devido à cravação.

Ainda em relação às amostras de água subterrânea, elas são compatíveis principalmente com a curva de PID, e indicam presença de contaminação em profundidades superiores às

alcançadas pelo MiHPT-12. Destaca-se que as concentrações de VOC em água possuem maiores proporções de VOC em relação aos PAHs quando comparado com a proporção no solo, como esperado, devido à menor solubilidade dos PAHs.

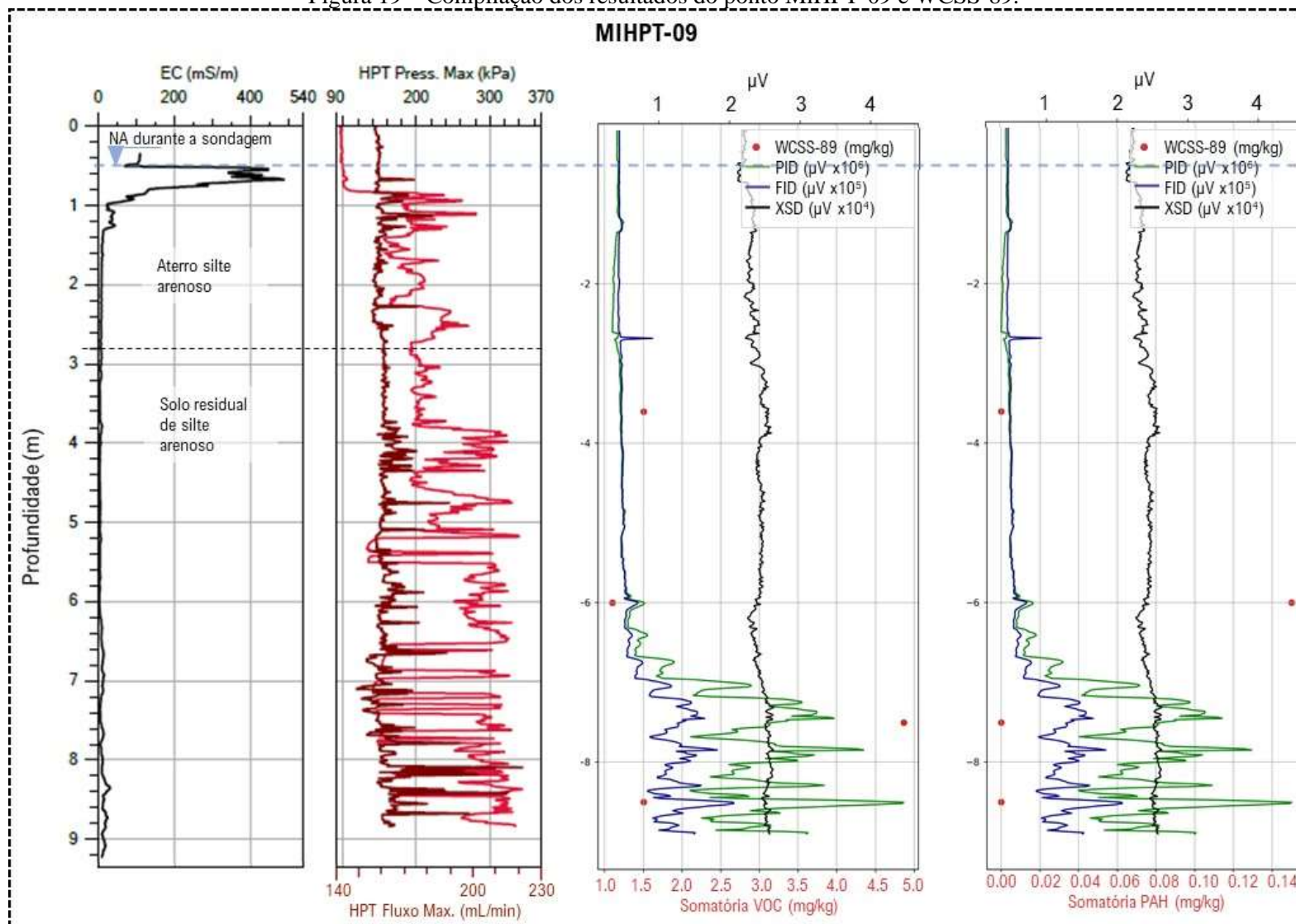
É possível observar que a elevação abrupta de PID, representada pela linha horizontal em ca. 9,0 m, serve como um “divisor” para o comportamento das concentrações de VOC e de PAHs no solo. Até 9,0 m, as concentrações de PAHs e VOC tendem a ter mesmo comportamento e mesma ordem de grandeza. Após ca. 9,0 m, há um aumento de VOC e diminuição de PAHs, que pode indicar uma diferente fonte secundária de contaminação, possivelmente de benzeno, que está presente na área e tende a responder melhor em PID que em FID, e é bastante volátil.

Ressalta-se que o MiHPT foi finalizado em ca. 10,50 m, pois atingiu camada intransponível, ainda que estivesse se formando um novo pico de FID e o pico de PID não tivesse retornado ao *baseline*.

### **7.5 Ponto MiHPT-09 / WCSS-89**

A Figura 19 apresenta uma compilação dos resultados do ponto MiHPT-09 / WCSS-89, para facilitar sua discussão e visualização.

Figura 19 – Compilação dos resultados do ponto MiHPT-09 e WCSS-89.



Fonte: Autoria própria (2020).

A exemplo do ocorrido no MiHPT-64, é identificada uma alta condutividade elétrica correspondente ao NA da sondagem, formado pela lâmina de pó rico em ferro que é formada no NA. O restante do perfil de EC não possui nenhum outro pico muito significativo que indique mudanças importantes na litologia, ou presença de NAPL.

O HPT indica uma intercalação decimétrica de camadas menos e mais condutivas, que variam entre ca. 150 e 320 kPa de pressão do HPT. Próximo a 3,7 m ocorre um aumento da pressão média observada.

A partir ca. 6,5 m há indícios de contaminação representados nos detectores FID e PID, com o PID com picos uma ordem de grandeza maior. Apesar do pico significativo de  $3,5E+06$   $\mu V$  de PID, a amostra coletada em 8,5 m quantificou menos que 5 mg/kg de VOC + PAHs. A última amostra coletada quantificou apenas 1,5 mg/kg. Esse é um exemplo de ponto onde fica dificultada a análise de correlação mesmo com as concentrações plotadas nos logs, devido à grande variação de picos e baixos de resposta. Seria indicada a coleta de amostras de água subterrânea no local, já que houve respostas significativas de PID (ordem de  $E+06$ ).

Novamente a sondagem MiHPT foi interrompida devido à impossibilidade de cravação, ainda que estivesse se formando novos picos de PID e FID, indicando zona impactada não delimitada.

## **7.6 Correlação entre os dados de MiHPT e análises químicas**

Com a análise individual e detalhada de cada ponto, é possível comentar com maior embasamento a Tabela 10 de correlação entre os dados dos sensores e as análises químicas. A Tabela 11 trata-se de uma “filtragem” e atualização da Tabela 10. Nela, são apresentados somente os dois maiores resultados de correlação obtidos para cada ponto, e são feitos comentários individualizados para cada ponto, na própria Tabela 11, para facilitar a visualização. Em seguida os resultados são discutidos em conjunto.

Tabela 12 – Resultados das correlações dos sensores com os resultados analíticos das amostras de solo.

Ponto	Número amostras utilizadas	Maior R <sup>2</sup>	Valor utilizado para cálculo do R <sup>2</sup> no intervalo de 40cm da sondagem	R <sup>2</sup>	Segundo maior R <sup>2</sup>	Valor utilizado para cálculo do R <sup>2</sup> no intervalo de 40cm da sondagem	R <sup>2</sup>	Comentários	Concentração média das amostras da sondagem (mg/kg)			
									Média VOC (mg/kg)	Média halogenados (mg/kg)	Média PAH (mg/kg)	Média TPH total (mg/kg)
									Proporção <sup>2</sup> (%)	Proporção <sup>2</sup> (%)	Proporção <sup>2</sup> (%)	Proporção <sup>2</sup> (%)
MiHPT-64 / WCSS-14	4	halogenados x XSD	máximo	0,77	VOC x FID	máximo	0,67	Apesar da concentração de TPH prevalecer nas análises de solo, como esperado, ele não é tão sensível aos detectores. O PID que possui alta resposta tanto para os aromáticos quanto para os halogenados, apresentou intenso efeito de “carry-over” e não teve correlação com as análises químicas. O FID, menos sensível ao “carry-over” ainda teve baixa correlação com VOC e TPH. O XSD mostrou maior sensibilidade, independente da mistura de halogenados com outros contaminantes. Também não foi identificado efeito de “carry-over”. A correlação negativa com o TPH é compatível com o fato de a amostra em 4,8m ter concentração de TPH <LQ, e que em 7,4m não há mais concentração de halogenados, mas há um pico de na concentração de TPH.	18,56	17,82	-	731,75
			média	0,7		média	0,19		2,47%	2,37%	-	97,53%
MiHPT-45 / WCSS-25 <sup>1</sup>	6	VOC x FID	máximo	0,6	VOC x PID	máximo	0,59	Como todos os grupos de contaminantes ocorreram associados e tiveram mesmo comportamento, houve boa correlação tanto de FID quanto de PID. FID teve uma ligeira correlação mais elevada.	0,17	0	353,42	14,58
			média	0,8		média	0,77		0,05%	0,00%	95,99%	3,96%
MiHPT-52 / WCSS-26	6	PAH x FID	máximo	0,77	VOC x FID	máximo	0,87	Correlação bastante elevada de PAH com FID (devido à uma amostra possuir concentração de PAH quatro ordens de grandeza que as demais). PID não teve correlação devido ao efeito de “carry-over”.	0,1	0	2541,95	13
			média	0,94		média	0,8		0,00%	0,00%	99,49%	0,51%
MiHPT-58 / WCSS-33	7	halogenados x XSD	máximo	0,18	não teve	máximo	-	Correlações baixas e negativas se devem ao “deslocamento” vertical da zona mais impactada com NAPL no local da WCSS-33. Na realidade as respostas do MIP, em especial a de FID foram sensíveis e compatíveis com a contaminação conforme registrado no OIP-20.	1,32	0,06	0,27	1847,99
			média	0,17		média	-		0,07%	0,00%	0,01%	99,91%
MiHPT-26 / WCSS-50	4	não teve	máximo	-	não teve	máximo	-	Sem correlação. Devido às concentrações muito baixas, não foi registrado nenhum pico evidente no MIP. Somente em um ponto a concentração no solo ultrapassou 1 mg/kg (para PAH).	0,01	0	0,98	0
			média	-		média	-		1,35%	0,00%	98,65%	0,00%
MiHPT-12 / WCSS-67	7	VOC x FID	máximo	0,45	VOC x PID	máximo	0,18	Correlação com FID maior que com o PID, pois PID apresentou picos com aumento abrupto de duas ordens de grandeza e intenso efeito de “carry-over”.	10,92	0	11,17	0
			média	0,45		média	0,18		49,43%	0,00%	50,57%	0,00%
MiHPT-07 / WCSS-68	3	PAH x FID	máximo	0,15	VOC x PID	máximo	0,21	Maior correlação com de PAH com FID. Ressalta-se que foram utilizadas apenas 3 amostras para cálculo da correlação.	0,09	0	1,99	0
			média	0,59		média	0,34		4,38%	0,00%	95,62%	0,00%
MiHPT-09 / WCSS-89	4	VOC x PID	máximo	0,19	VOC x FID	máximo	0,17	Correlação de VOC com PID e FID semelhantes. Alternância centimétrica de picos e baixos indicou maior correlação das respostas médias que dos máximos (o dobro da correlação).	2,24	0	0,04	0
			média	0,37		média	0,36		98,36%	0,00%	1,64%	0,00%
MiHPT-06 / WCSS-90	5	não teve	máximo	-	não teve	máximo	-	Sem correlação. Somente um ponto teve de 4 a 5 ordens de grandeza maior que as outras 5 amostras, e não correspondeu à um pico de resposta de detector compatível com tal variação.	0,52	0	740,28	0
			média	-		média	-		0,07%	0,00%	99,93%	0,00%
MiHPT-71 / WCSS-96	4	PAH x FID	máximo	0,58	VOC x FID	máximo	0,61	Maior correlação de com FID. O FID teve picos mais evidentes, enquanto o PID apresentou curva suavizada. Maior correlação com PAH que possui maior proporção (>99,5%).	0	0	1,4	0
			média	0,7		média	0,66		0,17%	0,00%	99,83%	0,00%

<sup>1</sup>Foram utilizadas amostras até 7,10m na WCSS-25, pois do *liner* de 7,5 – 9,0m em diante, todos vieram cheios de óleo.<sup>2</sup>Proporção (%) relativa das concentrações médias de cada grupo de contaminantes obtidas nas amostras de solo da sondagem em relação à somatória das concentrações médias de todos os contaminantes. Fonte: Autoria própria (2020).

De modo geral, a correlação realizada pelo valor de resposta médio dos detectores no trecho de 40 cm centrados na profundidade da coleta de amostra foi maior do que a obtida pelo valor da resposta máxima no mesmo trecho. Isso indicou que pode ser uma melhor metodologia para estudo de correlações para suavizar o efeito da heterogeneidade da contaminação em subsuperfície, ainda mais considerando que a amostragem nunca ocorrerá exatamente no mesmo local em que o MiHPT amostrou vapor em subsuperfície para análise de seus detectores.

O XSD mostrou ser o sensor mais sensível. Ainda que os halogenados não fossem predominantes no ponto MiHPT-64 / WCSS-14 (representaram, em média, 2,32% dos contaminantes), eles forneceram uma alta correlação, tanto quando calculada para o valor máximo quanto para o valor médio. Tamanha sensibilidade do sensor em comparação com as concentrações obtidas deve estar relacionada também com a alta volatilidade dos solventes organoclorados, que proporcionam que estes sejam volatilizados quando aquecidos e entrem por difusão mais facilmente pela membrana do MIP. Para esse sensor, não foi identificado efeito significativo de “*carry-over*”, tanto em sua análise qualitativa quanto de correlação calculada, principalmente quando comparado com os efeitos registrados pelo PID. Ainda que a correlação XSD x halogenados tenha sido calculada com base em apenas 4 amostras, está compatível com as correlações encontradas na bibliografia. A correlação obtida foi de 0,7 a 0,77 (Tabela 11), enquanto ADAMSON et al. (2014) atingiu o valores de correlação de 0,49, com >40 amostras de solo com concentrações organoclorados de até 40 ppm, consideradas altas concentrações pelos autores.

Dos dez pontos utilizados para a análise de correlações, apenas o MiHPT-09 / WCSS-89 teve predominância de VOC dentre os contaminantes, que representaram 98,36% da média das amostras coletadas. Esse também foi o único ponto em que a melhor correlação apresentada, ainda que baixa, foi com o PID: VOC x PID com  $R^2$  de 0,37 – muito semelhante a VOC x FID, que teve  $R^2$  de 0,36. No segundo ponto que teve maior proporção média de VOC dentre os contaminantes, no MiHPT-12 / WCSS-67, com ca. 50% de VOC, o FID teve correlação com VOC consideravelmente maior – VOC x FID com  $R^2$  de 0,45 contra um  $R^2$  de VOC x PID de 0,18.

Na ausência de halogenados, o FID foi o detector que teve maior correlação com as concentrações dos contaminantes. Com exceção dos pontos em que não foi encontrada nenhuma correlação pelos cálculos de  $R^2$ , o FID ou teve melhor correlação, ou teve a segunda melhor. Inclusive, em dois dos pontos, apresentou as duas melhores correlações. No ponto MiHPT-58 / WCSS-33, como detalhado na Figura 16, a correlação do FID com TPH também



se mostrou a mais fiel dentre os detectores, e teve a resposta espelhada com o OIP-20 realizado no mesmo ponto, e a ausência de correlação  $R^2$  com o FID se deu devido ao deslocamento vertical da contaminação na WCSS-33.

Isso indica que para hidrocarbonetos, que compuseram o valor médio de 97,53 a 100% dos contaminantes presentes nas amostras, o FID se mostrou como o detector mais sensível e de maior confiança para guiar amostragens, ainda em presença desse tipo de NAPL. A conclusão se aplica mais precisamente para os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que, em seis dos dez pontos apresentaram proporções médias maiores que 95% dentre os contaminantes. Tais correlações são associadas também ao baixo efeito de “*carry-over*” apresentado pelo FID.

Dentre os compostos detectáveis pelo PID, os compostos monoaromáticos estão entre os mais sensíveis para esse tipo de detector (RAE SYSTEMS BY HONEYWELL, 2013; GEOPROBE®, 2020). Entretanto, o PID apresentou baixas correlações até mesmo quando houve a predominância de monoaromáticos. Isso se deve ao efeito de “*carry-over*” observado sempre que a sonda MIP entrou em contato com solo/água subterrânea com concentrações elevadas desses compostos. Esse efeito foi discutido nas análises detalhadas de cinco pontos apresentados nas seções 7.1 a 7.5, e também é exemplificado pelos pontos MiHPT-09 / WCSS-89, onde houve baixa correlação de VOC x PID, e do MiHPT-07 / WCSS-68, onde a correlação foi ainda mais baixa. A correlação mais baixa no segundo ponto se deve a um aumento de ca. 5 vezes da concentração de VOC em relação ao primeiro, potencializando o efeito de “*carry-over*”. Portanto, fica demonstrado que o PID possui alta sensibilidade para compostos monoaromáticos, e picos em suas respostas devem ser associados com presença desse tipo de contaminantes, porém a correlação com **concentrações** é baixa, e a análise do log de MIP após um desses picos relevantes, deve ser analisada com cuidado, levando em consideração o efeito de “*carry-over*”.

Por fim, o ponto MiHPT-26 / WCSS-50 exemplifica a inexistência de correlação em pontos com concentrações muito baixas. No caso, a concentração média de todos os contaminantes foi inferior à 1ppm.

## 7.7 Avaliação compilada do uso do MiHPT

Conforme grande parte da literatura aponta (RAVELLA et. al, 2008; WATT et. al, 2010), de fato o MIP se mostrou uma ferramenta muito útil para caracterização em subsuperfície de áreas-fonte, com obtenção de medições quase que contínuas (a cada 1,5 cm) em profundidades exatas e em tempo real. A análise qualitativa dos logs dos sensores junto com as concentrações obtidas em amostras de solo mostrou que é bastante confiável guiar a amostragem a partir das respostas dos sensores, e que é válido interpretar que para áreas contaminadas por PAHs, organoclorados e compostos monoaromáticos, caso haja picos significativos em qualquer um dos detectores, tenha sido interceptada uma zona impactada. Isso se mostrou válido para locais com concentrações de VOC e PAHs de no mínimo 1 ppm em solo, com base nos dados deste estudo. Entretanto, dados de mais pontos e com maior volume de amostras são necessários para definir um valor mínimo a partir do qual o MIP passa a ser mais confiável e sensível, que também varia com a espécie de contaminante (e.g. benzeno, tolueno, TCE, benzo(a)pireno); sua solubilidade e volatilidade; seu limite de detecção para cada um dos sensores; como seu comportamento varia com temperatura e pressão (CONSTANZA et. al, 2002); umidade do solo; porosidade; e parâmetros variáveis de operação do MIP (ROGGE; CHRISTY; WEIRDT, 2002; ADAMSON et al., 2014).

Apesar do MIP ser eficiente para mapeamento de áreas fontes, as concentrações demasiadamente altas e/ou presença de fase livre dificultam a delimitação vertical da contaminação, devido aos efeitos de “*carry-over*” e, no caso de presença de NAPL, arraste físico e por infiltração em maiores profundidades. Esses dois fatores podem levar à interpretação de uma zona impactada superestimada.

É importante saber os tipos de contaminantes da área em que será realizada a investigação com o MiHPT, para guiar a leitura dos sensores e facilitar sua interpretação. Entretanto, a análise conjunta da resposta dos 3 detectores auxilia na identificação do tipo de composto que está sendo interceptado.

Pelo fato desse trabalho lidar com diferentes tipos de sensores (PID, FID, XSD, EC e HPT) e diferentes tipos de contaminantes (PAHs, monoaromáticos e organoclorados), será feita uma análise final em tópicos.

### 7.7.1 Solventes organoclorados

O XSD se mostrou muito sensível às concentrações de organoclorados, ainda que representassem menos de 3% dos contaminantes, e teve boa correlação com as concentrações

de solventes organoclorados em solo. O PID mostrou responder às concentrações desses compostos, mas apresentou efeito “*carry-over*” causado pelas concentrações de halogenados e dos outros compostos aromáticos, o que diminuiu sua correlação  $R^2$  com as concentrações em solo.

#### 7.7.2 VOC monoaromáticos

Tanto o PID quanto o FID se mostraram sensíveis a esses compostos, com o comportamento das respostas de um espelhado no outro, mas com respostas em ordens de grandeza diferentes. Ainda que o *baseline* inicial do PID começasse maior que o do FID, as respostas do PID para áreas com VOC, sempre tiveram respostas mais elevadas, de mais de uma ordem de grandeza de diferença. Aparentemente, há um intervalo de concentração de VOC ótimo, no qual o PID funciona muito bem, porém, para concentrações muito elevadas, ocorre o efeito “*carry-over*” que pode inclusive inutilizar o sensor durante a sondagem (e.g. MiHPT-12), e em concentrações muito baixas ele também não é confiável. Dessa forma, o FID possuiu maior correlação com os VOC monoaromáticos e é mais indicado para orientar a profundidade de amostragem de solo.

#### 7.7.3 PAHs

Foi o grupo de compostos mais abundante nos pontos investigados e, portanto, foi o que gerou conclusões mais representativas. O FID mostrou ser o melhor e mais sensível detector para esse tipo de composto, e apresentou melhor correlação com as concentrações de solo sempre que os PAHs compuseram a maior fração de contaminantes, inclusive para concentrações elevadas desses compostos. O PID também apresentou sensibilidade para esses compostos fotoionizáveis, entretanto, novamente, se mostrou mais suscetível ao efeito de “*carry-over*”.

#### 7.7.4 Delimitação de fase NAPL

Somente com o MiHPT, pode ser difícil ou até impossível delimitar/identificar fase NAPL, e pode ser necessário o uso do OIP-UV ou *green* (ou ainda LIF-UVOST) conforme mostrado anteriormente nas seções 7.1 a 7.6, para tal tarefa. Para fase NAPL contínua (fase livre) encontrada no ponto MiHPT-45 / WCSS-25, de baixa viscosidade, rica em PAHs e VOC, e que estava sob pressão, as respostas nos dois sensores - PID e FID - foram bastante

semelhantes, e ocorreram provavelmente devido à um efeito de “*carry-over*”. Já para delimitação da fase livre composta majoritariamente por TPH de cadeias mais longas (MiHPT-58 / WCSS-33 / OIP-20), associado também à concentração de compostos monoaromáticos, o FID se mostrou fiel à distribuição da contaminação em subsuperfície, e espelhou a resposta obtida pelo OIP-20, sem apresentar efeito nenhum efeito de arraste de contaminantes para maiores profundidades.

Ressalta-se que o EC pode ser útil na delimitação de NAPL. Quando já é de conhecimento o padrão de resposta de EC para o solo do local estudado, intensas variações de sinal podem indicar presença de NAPL.

#### *7.7.5 Distribuição de contaminantes em solo e em água subterrânea*

A distribuição dos contaminantes em solo nos pontos estudados, assim como apresentado em McCall et al. (2014), se mostrou bastante heterogênea, evidenciados em:

- MiHPT – intensa variação de “altos e baixos” em escala centimétrica principalmente dos sensores PID e FID;
- OIP – presença de ocorrências pontuais e centimétricas, em fase residual, e de NAPL contínuo (decimétricas);
- WCSS – amostras de solo com importante variação vertical de concentração.

Tanto o OIP-20, quanto o OIPG-22 exemplificam a distribuição dos contaminantes, ainda que em NAPL, em fase livre e residual. Dois fatores principais parecem explicar tamanha heterogeneidade na distribuição dos contaminantes. O primeiro é o fato de PAHs serem pouco solúveis e tenderem a permanecer em fase residual no solo, quando comparado com BTEX ou organoclorados, por exemplo; o segundo fator é a baixa condutividade hidráulica apresentada de maneira geral nos pontos investigados e na área da siderurgia como um todo. Com exceção da camada de aterro de escória grossa, presente nos pontos MiHPT-64 e MiHPT-45, o solo é majoritariamente composto de silte argiloso muito pouco condutivo hidraulicamente, evidenciado tanto pelas altas respostas de HPT quanto por amostras indeformadas coletadas na área (não apresentadas nesse trabalho). O solo não só é pouco condutivo, como também apresenta heterogeneidade de camadas, com camadas mais e menos compactas em variações, por vezes, centimétricas. Um outro exemplo da heterogeneidade de distribuição de

contaminantes ocorreu entre o MiHPT-58 e o WCSS-33, que em uma distância lateral de menos de 1,0 m houve um deslocamento vertical da zona com NAPL de 0,5 m.

Como não foram coletadas muitas amostras de água subterrânea por ponto, não foi possível fazer uma correlação representativa da distribuição da contaminação em fase dissolvida com as respostas dos sensores. Entretanto, o ponto MiHPT-12 / WCSS-67 / VAP-44 indicou que o sensor PID, em especial, é bastante sensível à concentrações de VOC em fase dissolvida, uma vez que o aumento de cerca de 2 a 3 vezes da concentração de VOC na água causou um pico instantâneo de aumento de duas ordens de grandeza no PID, que gerou um efeito de “*carry-over*” e demorou ca. de três horas para ser amenizado. Concentrações dessa ordem de grandeza em solo não tiveram efeito semelhante nos sensores.

Outro ponto que levanta a questão da distribuição de contaminantes em solo e água, é o do ponto MiHPT-45 / WCSS-25 / OIPG-22 / VAP-71, onde uma amostra coletada em 6,0 m (antes da fase NAPL) apresentou todas as concentrações abaixo do LQ, enquanto que a amostra de água coletada em 5,5 m apresentou 15 ppm de PAHs + VOC. Esse ponto indica que:

- ainda que as concentrações no solo tendam a ser mais heterogêneas, em fase dissolvida esse efeito é menor, devido ao efeito de difusão;
- durante a cravação do amostrador para coleta de amostras de solo, há expulsão de água da amostra, o que pode explicar menores concentrações em amostras de solo (MCCALL et al., 2014).

#### 7.7.6 HPT e EC

O HPT e EC trouxeram informações compatíveis, com o observado em campo e na caracterização tátil-visual, valiosas tanto para guiar a investigação, quanto para o entendimento da geologia, hidroestratigrafia e consequentemente da elaboração do modelo de fluxo subterrâneo, independente de terem sido feitos em áreas fontes ou de baixa concentração.

## 8. CONCLUSÃO

O método de utilização do valor médio e valor máximo de um intervalo de 40 cm centrados na profundidade de coleta de amostras de solo para obtenção da correlação entre as respostas dos detectores e a concentração obtida na análise química se mostrou satisfatório. O uso do valor médio apresentou maiores correlações  $R^2$ . Entretanto, o método não garante que a comparação seja sempre fiel à realidade, pois variações maiores que 20 cm para baixo ou para cima podem acontecer devido à heterogeneidade da distribuição dos contaminantes ou devido às incertezas de profundidade durante a coleta de amostras de solo com o *liner*.

O detector XSD apresentou sensibilidade e alta correlação com a concentração de organoclorados, ainda que representassem menos de 3% em proporção dentre os contaminantes presentes nas amostras de solo.

Apesar do MIP ser conhecido como uma ferramenta de *screening* de VOC, o FID se mostrou um ótimo detector para orientar os locais de coletas de amostras de solo em áreas contaminadas por PAHs (SVOC), pois apresentou maior correlação com resultados analíticos de solo, devido à sua sensibilidade para tais compostos, assim como por não ser tão suscetível ao efeito de “*carry-over*”. O sensor FID também não apresentou efeito “*carry-over*” em presença de fase de NAPL de óleo TPH de cadeias longas.

O PID apresentou sensibilidade para compostos monoaromáticos, PAHs e organoclorados. Entretanto, se mostrou muito suscetível ao efeito de “*carry-over*” que limita sua utilização para delimitação vertical de áreas com altas concentrações.

A distribuição de PAHs se mostrou bastante heterogênea e parece estar correlacionada tanto à sua baixa solubilidade quanto à heterogeneidade da condutividade hidráulica das camadas de solo.

A ferramenta MIP se mostrou muito útil para mapeamento de contaminantes em áreas fontes, mas possui aplicação limitada em áreas de baixa concentração, ainda mais quando se trata da delimitação de compostos com  $VOR < 1\text{ppm}$ .

O HPT e EC trouxeram informações compatíveis com o observado em campo e na caracterização tátil-visual, e valiosas tanto para guiar a investigação, quanto para o

entendimento da geologia, hidroestratigrafia e consequentemente na elaboração do modelo fluxo subterrâneo, independente de terem sido feitos em áreas fontes ou de baixa concentração.

As principais limitações da ferramenta foram:

- Perda de confiabilidade e sensibilidade para áreas com baixas concentrações de contaminantes, o que impossibilita a devida delimitação horizontal, principalmente para contaminantes com VOR baixos (e.g. cloreto de vinila);
- Dificuldade de delimitação vertical em áreas com concentrações muito elevadas ou com NAPL;
- Efeito de “*carry-over*” pode superestimar a zona de contaminação e inutilizar o sensor durante o restante da sondagem;
- Trata-se de uma ferramenta de *screening* e, portanto, não quantitativa. Desse modo não dispensa a amostragem de solo e água subterrânea;
- Não identifica a espécie de contaminante;
- Ferramenta ainda muito cara no Brasil;
- Por fim, muitas vezes não é possível atingir as profundidades desejadas para delimitação, já que não é aconselhável sua cravação com a força e frequência máximas do martelo da perfuratriz, para preservar a integridade da ferramenta. Para garantir maiores avanços, o MiHPT pode ser utilizado em conjunto com trado de tipo *hollow*, de maneira alternada, o que pode inviabilizar sua utilização por fatores econômicos.

Por fim, uma análise detalhada dos perfis de MiHPT, levando em consideração suas limitações, os conhecimentos prévios da área e os tipos de contaminantes, é uma ferramenta potente para guiar a amostragem de solo e água subterrânea, e obter uma caracterização adequada da subsuperfície para obtenção de um modelo conceitual robusto, construído em campo e em tempo real.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, D. T. et al. Membrane Interface Probe Protocol for Contaminants in Low-Permeability Zones. **Groundwater**, v. 52, n. 4, p. 550-565, July 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas - Procedimento**. [S.l.], p. 10. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16.434 – Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) - Procedimento**. Rio de Janeiro. 2015.

BRONDERS, J. et al. Application of the membrane interphase probe (MIP): an evaluation. **Journal of Soils and Sediments**, 2009. 74-82.

BUMBERGER, J. et al. Carry-Over Effects of the Membrane Interface Probe. **Groundwater**, 09 November 2011. 578-584.

CETESB. **Decisão de Diretoria 038/2017/C**. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo, p. 65. 2017.

CHAULYA, S. K.; PRASED, G. M. Gas Sensors for Underground Mines and Hazardous Areas. **Elsevier**, 2016. 161-212.

CONAMA. **Resolução nº 420**. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente. [S.l.]. 2009.

CONSTANZA, J. et al. **Effect of Temperature and Pressure on the MIP Sample Collection Process**. Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey: Batelle Press. 2002. p. 8.

COOPER, E.; WISHER, S. P.; MAZZARESE, M. **Utilizing High Resolution Site Characterization to Maximize Remediation Value in Groundwater and Soil Remediation**. 2014 NGWA Groundwater Summit - Presentation. Denver: [s.n.]. 6 May 2014.

CRUMBLING, D. M.; GRIFFTH, J.; POWELL, D. M. Improving Decision Quality: Making the Case for Adopting Next-Generation Site Characterization Practices. **Remediation: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques**, 13, n. 2, Spring 2003. 91-111.



ELLIS, R. E. **Summary of Findings for the 2013; High-Resolution Groundwater Hydraulic Investigation and Geochemical Investigation; Former Burgess-Norton Mfg. Co., Inc.; 660 Nims Street; Muskegon, MICHIGAN; MDEQ Site ID 61000410.** Michigan Department of Environmental Quality. Arcadis-US. Novi, MI. 2014.

GEOPROBE®. **Geoprobe® Screen Point 22 Groundwater Sampler Standard Operating Procedure.** Salina, KS, p. 16. 2010.

GEOPROBE®. **Tech Guide for Calculation of Estimated Hydraulic Conductivity (Est. K) Log from HPT Data.** [S.l.], p. 20. 2010.

GEOPROBE®. **Geoprobe® Membrane Interface Probe (MIP) Standard Operating Procedure.** Geoprobe®. Salina, KS, p. 39. 2015.

GEOPROBE®. **Geoprobe® Optical Image Profiler (OIP) Standard Operating Procedure.** Salina, KS, p. 32. 2019.

GEOPROBE®. **Consultants Guide to the Use of the SP22 Groundwater Sampler.** [S.l.]. Disponível em: [https://geoprobe.com/sites/default/files/storage/pdfs/Consultants%20Guide%20to%20the%20Use%20of%20SP22%20v2\\_0.pdf](https://geoprobe.com/sites/default/files/storage/pdfs/Consultants%20Guide%20to%20the%20Use%20of%20SP22%20v2_0.pdf) Acesso em 20 de maio de 2020.

GEOPROBE®. <https://geoprobe.com/mip-membrane-interface-probe>. Disponível em: <<https://geoprobe.com/mip-membrane-interface-probe>>. Acesso em: 09 Julho 2020.

GIACHETI, H. L.; ELIS, V. R. R. M. T. Investigação geoambiental. In: ZUQUETTE, L. V. **Geotecnia Ambiental**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. Cap. 2, p. 432.

HAIJIAN, W. et al. Application of the membrane interface probe to delineate subsurface BTEX pollution plume at a BTEX contaminated site. **Environmental Science and Technology (China)**, Wuhan, 2014. 96-100.

JÖRG, M.; KUIPERS, W. **Flame ionization detector**. US8305086B2, 06 November 2012.

KURUP, P. U.; ISSAC, B.; GRIFFIN, E. P. Electronic Nose–Membrane Interface Probe for Geoenvironmental Site Characterization. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, September 2006. 1133 - 1142.

MCANDREWS, B.; HEINZE, K.; DIGUISEPPI, W. Defining TCE Plume Source Areas Using the Membrane Interface Probe (MIP). **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 2003. 799-813.

MCCALL, W. et al. Field Application of the Combined Membrane-Interface Probe and Hydraulic Profiling Tool (MiHpt ). **Groundwater Monitoring&Remediation**, 22 April 2014. 85-95.

RAE SYSTEMS BY HONEYWELL. **The PID Handbook Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors**. San Jose: [s.n.], 2013. 166 p.

RAVELLA, M. et al. **A Systematic Approach to Site Closure: Step 1 - Effective Characterization**. Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey: [s.n.]. 2008. p. 1-5.

RIYIS, M. T. et al. Estimativa da Massa de Contaminantes Comparando Técnicas Tradicionais com Ferramentas de Investiação de Alta Resolução (HRSC). **Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental**, São Paulo, v. 5, p. 38-49, 2015.

ROGGE, M.; CHRISTY, T. M.; WEIRDT, F. D. Site Contamination Fast Delineation and Screening Using the Membrane Interface Probe. **Field Screening Europe**, Dordrecht, 2002. 91-98.

SUTHERSAN, S. et al. Rethinking Conceptual Site Models in Groundwater Remediation. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 36, n. 4, p. 22-30, Fall 2016.

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. The New ROI: Return on Investigation by Utilizing Smart Characterization Methods. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 35, n. 3, p. 25-33, Summer 2015.

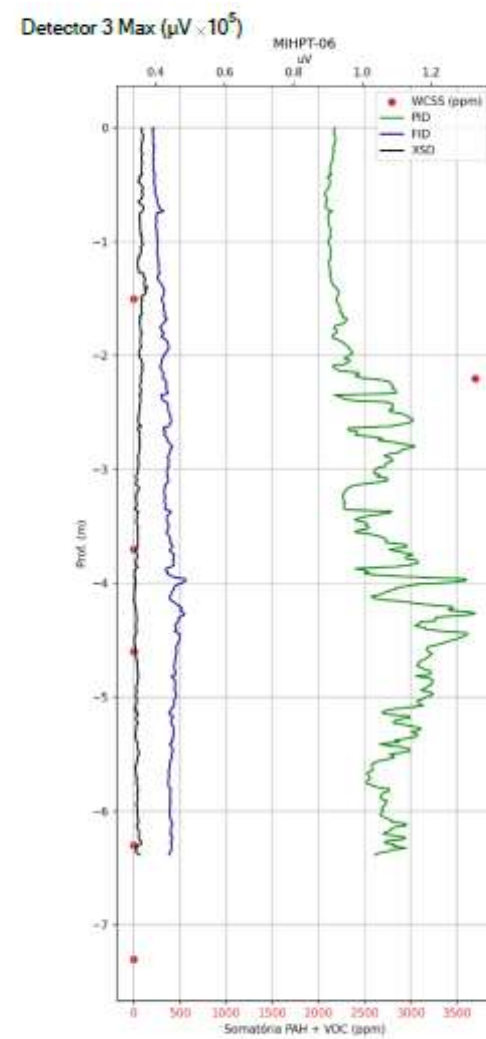
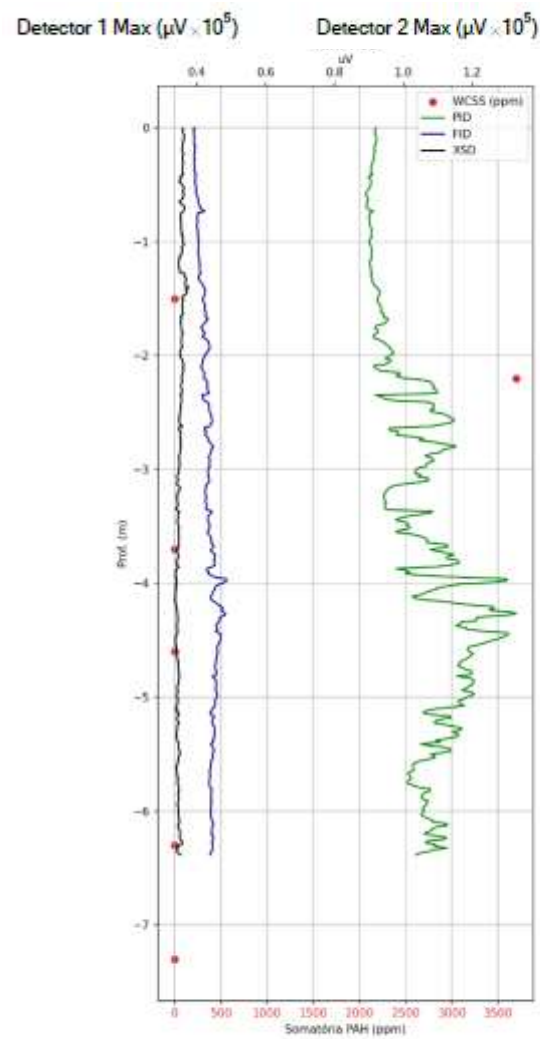
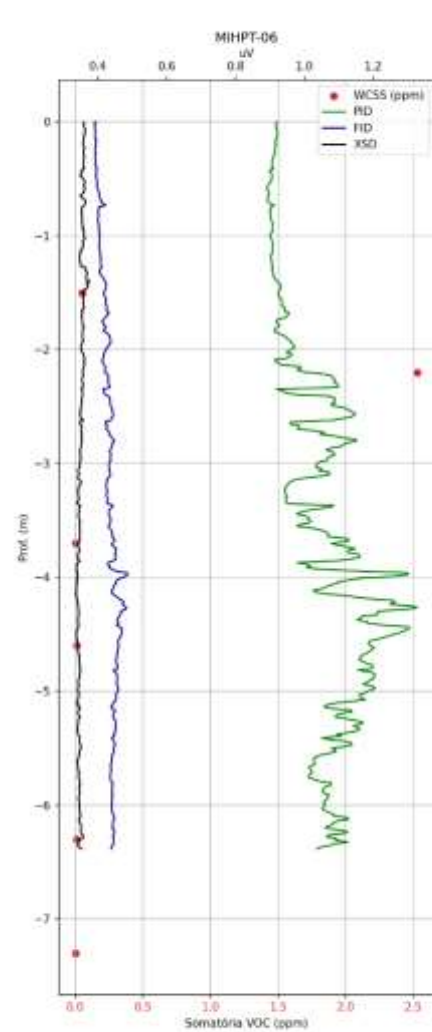
UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Regional Screening Levels**. USEPA. [S.l.]. 2020.

VILAR, J. et al. Smart Characterization para mapeamento da distribuição de contaminantes em área fonte impactada por solvente clorados. **InterfaceEHS - Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, São Paulo: Centro Universitário Senac, v. 13, n. 1, p. 17-40, Junho 2018.

WATT, M. D. et al. Expediting sustainable brownfields redevelopment by applying Triad using the membrane interface probe. **Remediation**, Fall 2010. 17-37.

**ANEXO I – Gráficos das respostas dos detectores plotados com concentrações em solo e em água subterrânea**

# MiHPT-06 / WCSS-90

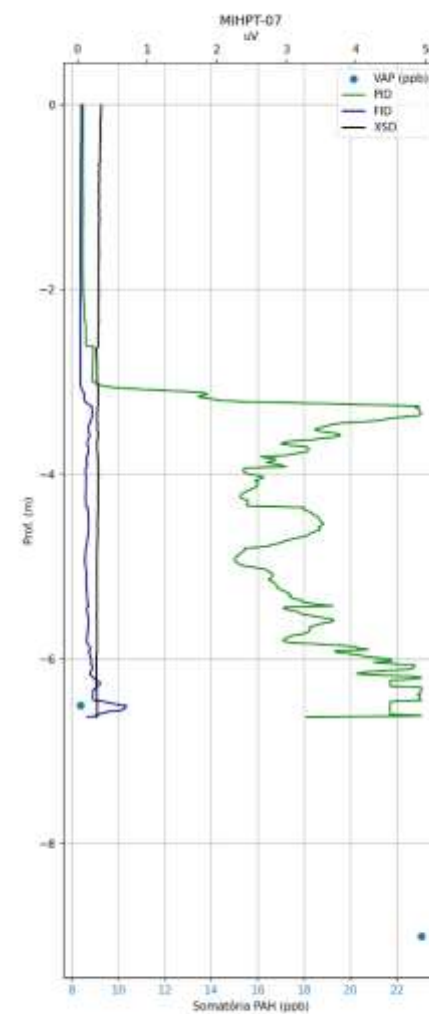
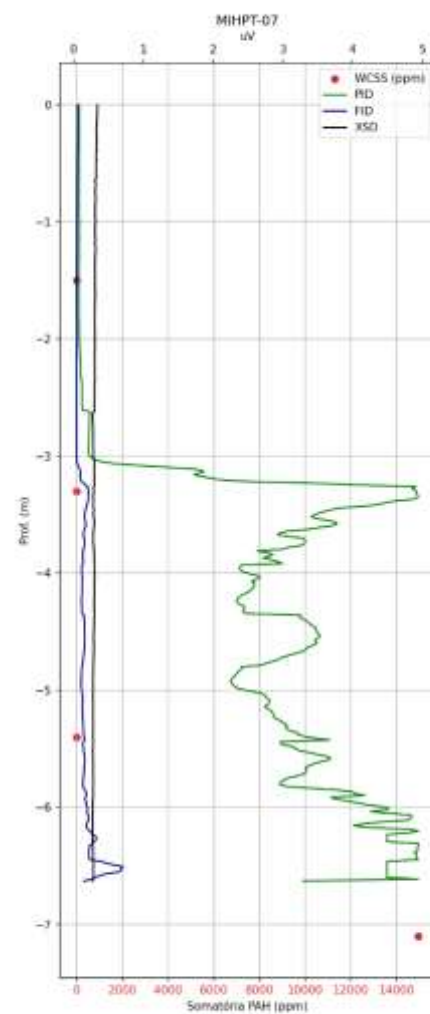
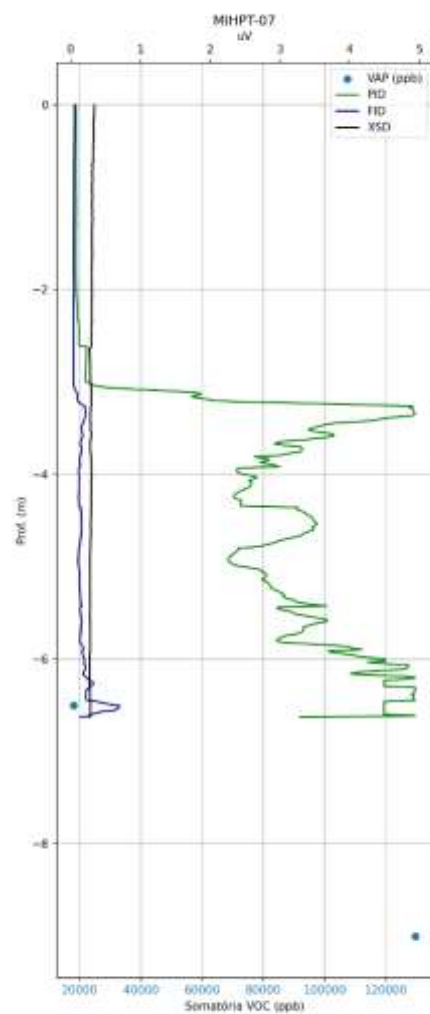
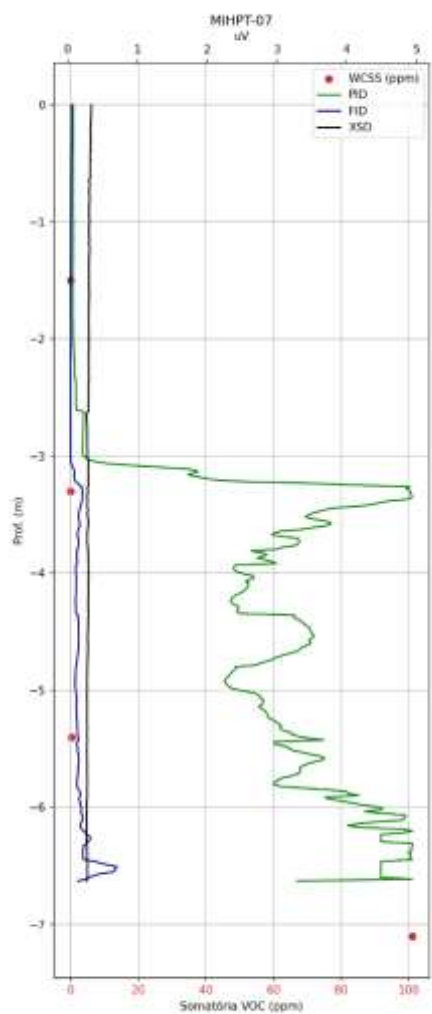


# MiHPT-07 / WCSS-69 / VAP-45

Detector 1 Max ( $\mu\text{V} \times 10^6$ )

Detector 2 Max ( $\mu\text{V} \times 10^6$ )

Detector 3 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

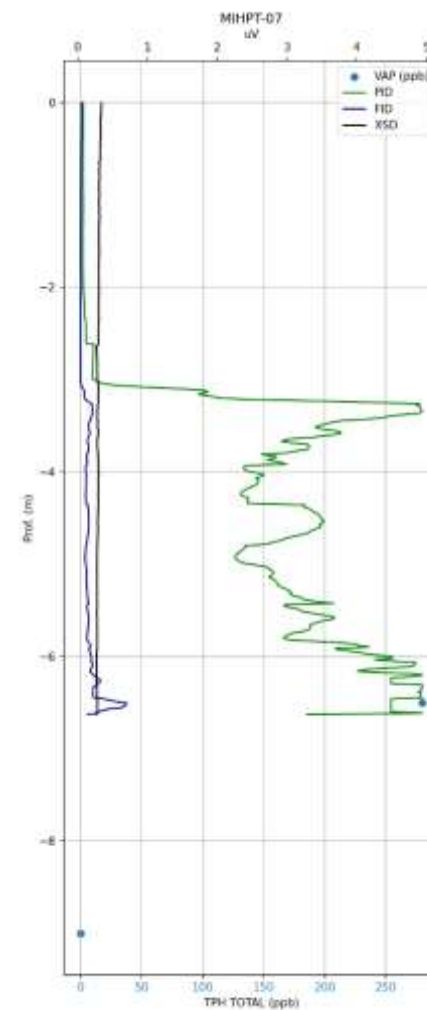
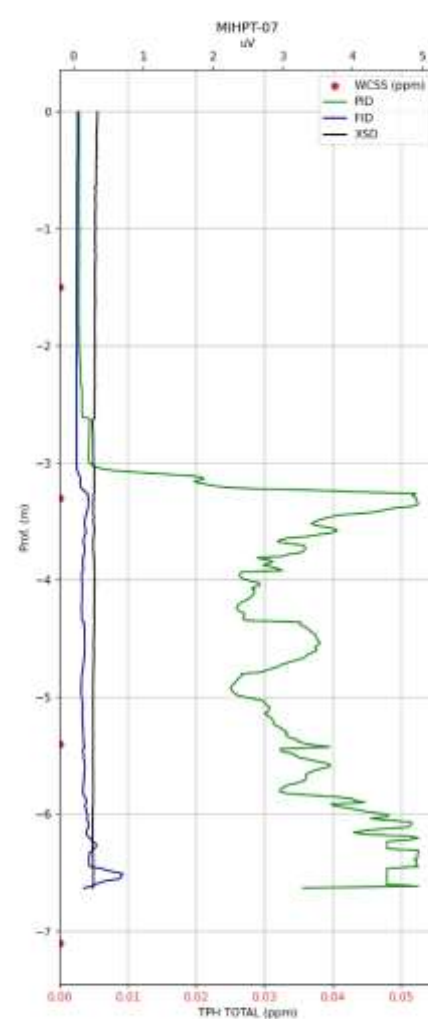
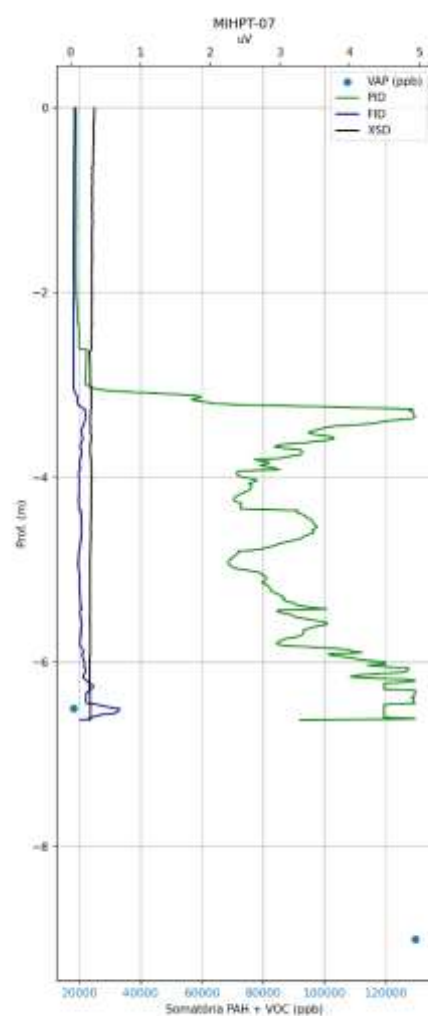
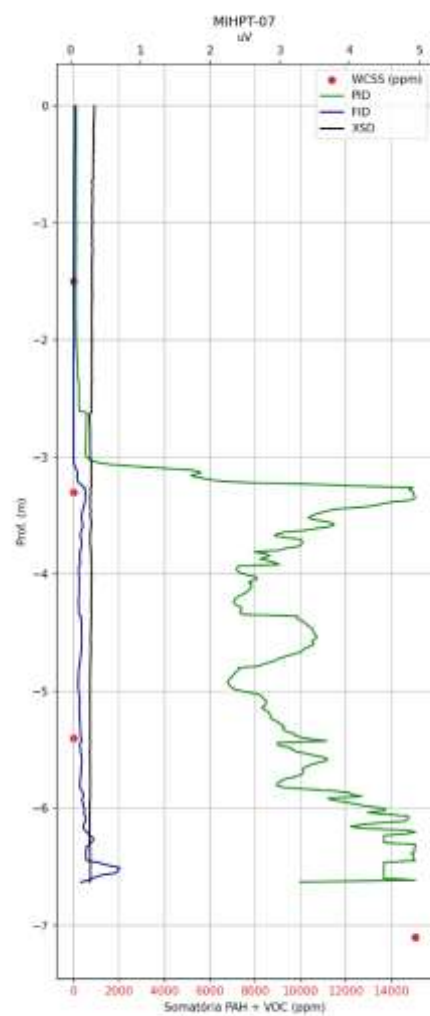


# MiHPT-07 / WCSS-69 / VAP-45

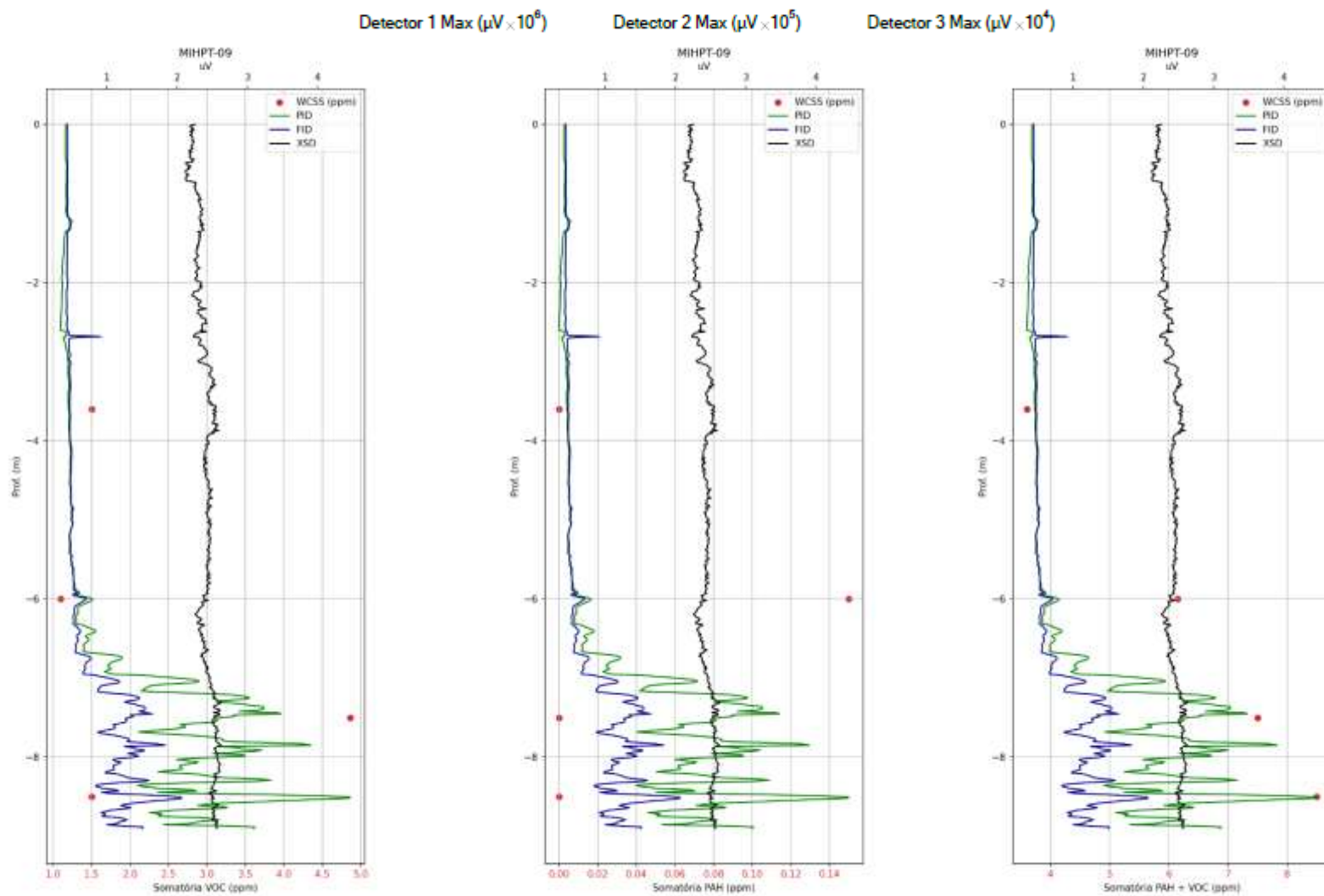
Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )



# MiHPT-09 / WCSS-89

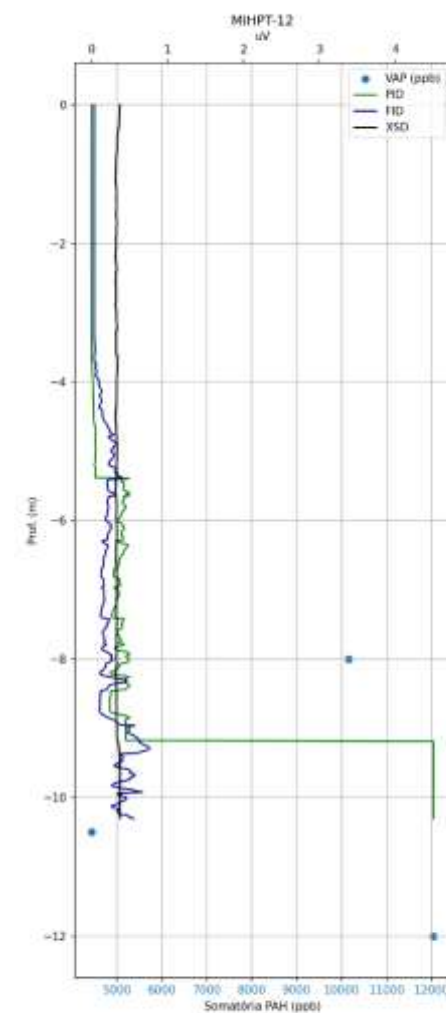
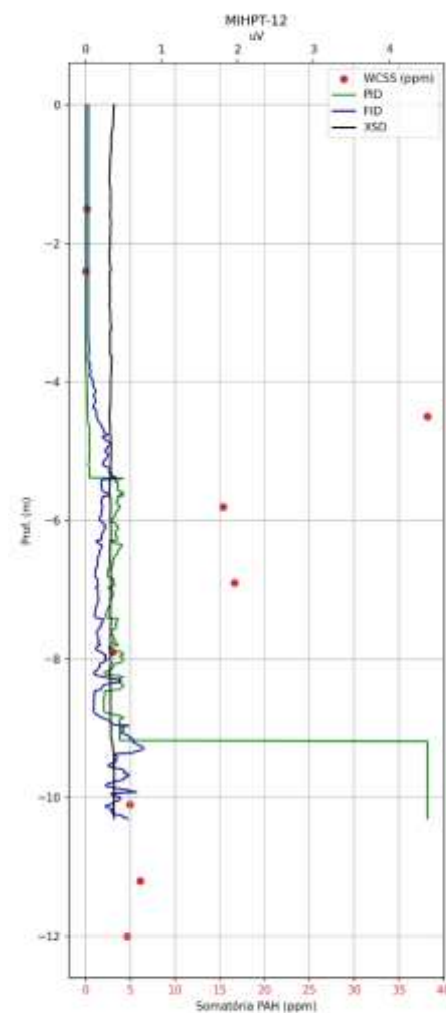
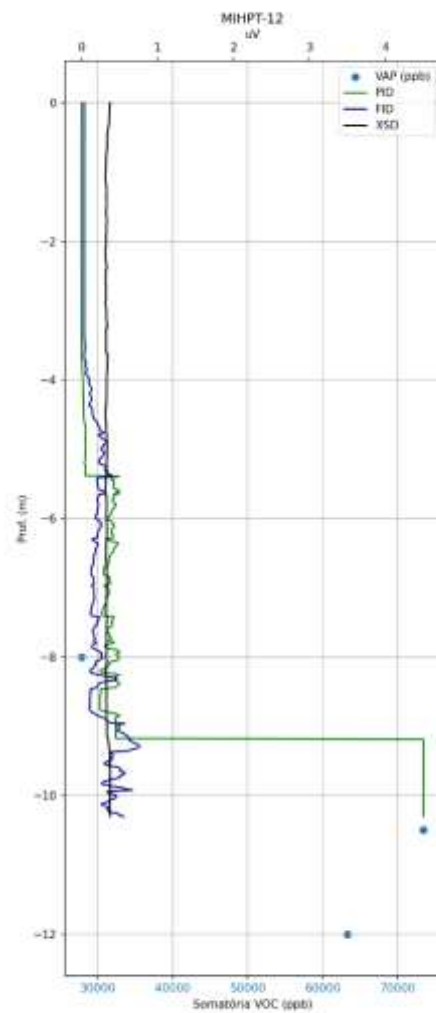
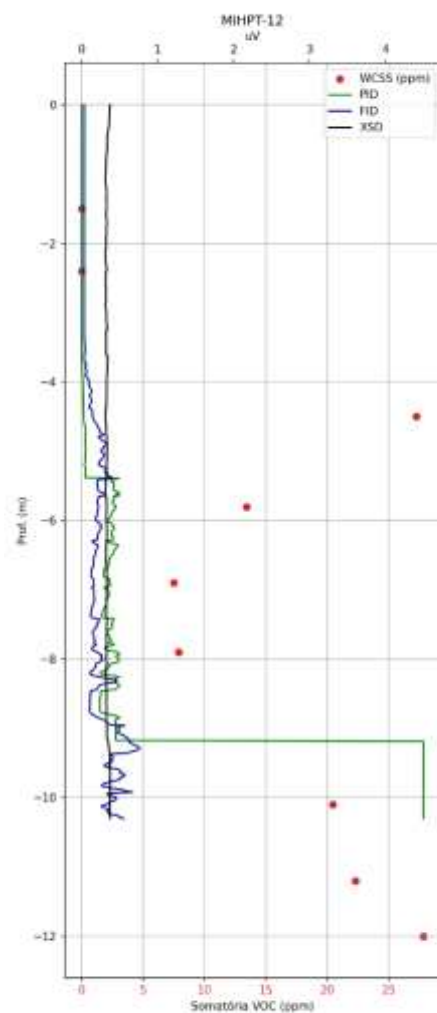


# MiHPT-12 / WCSS-67 / VAP-44

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )



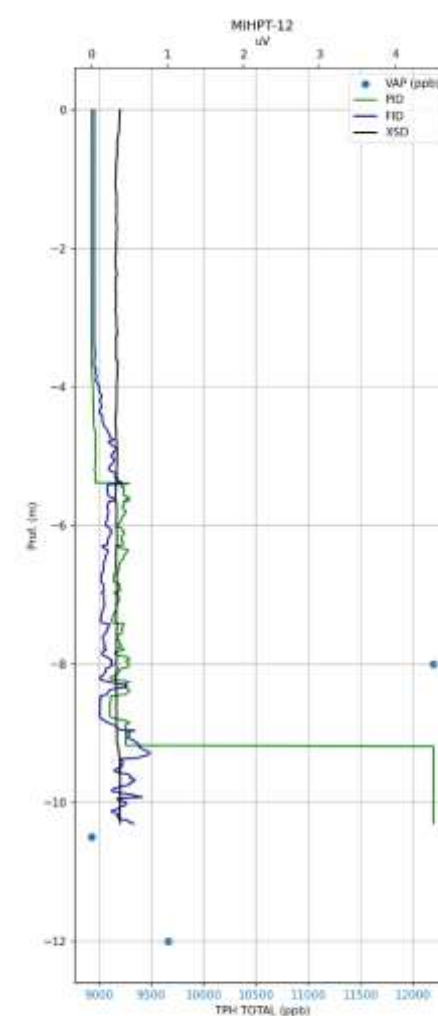
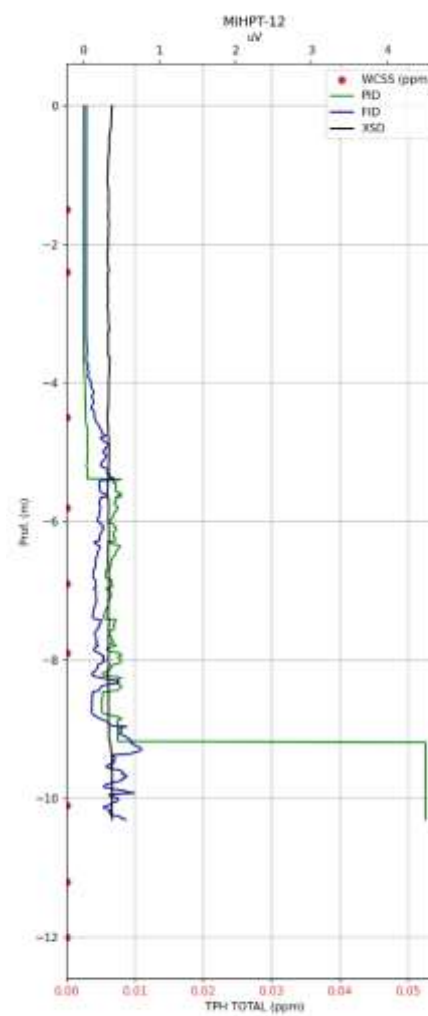
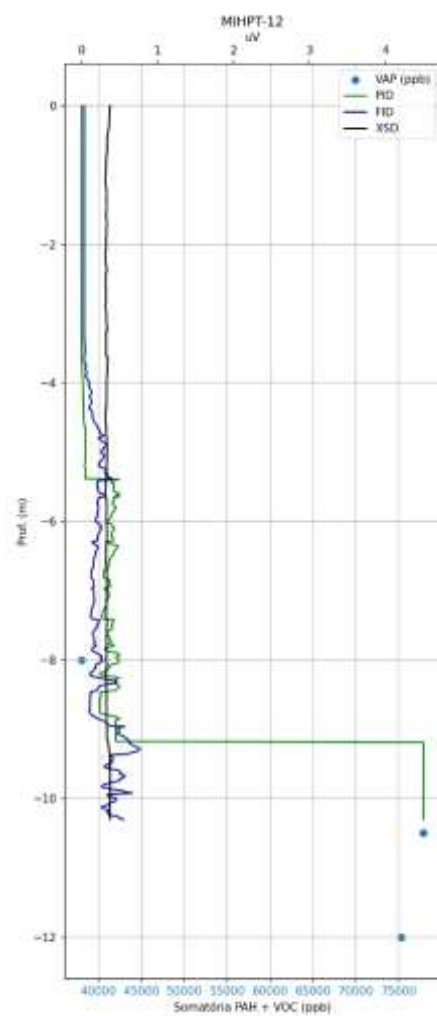
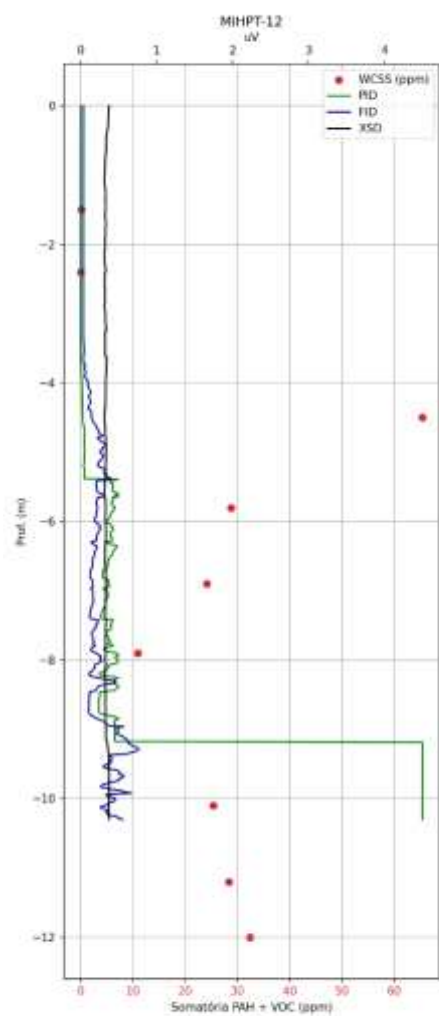


# MiHPT-12 / WCSS-67 / VAP-44

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^8$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

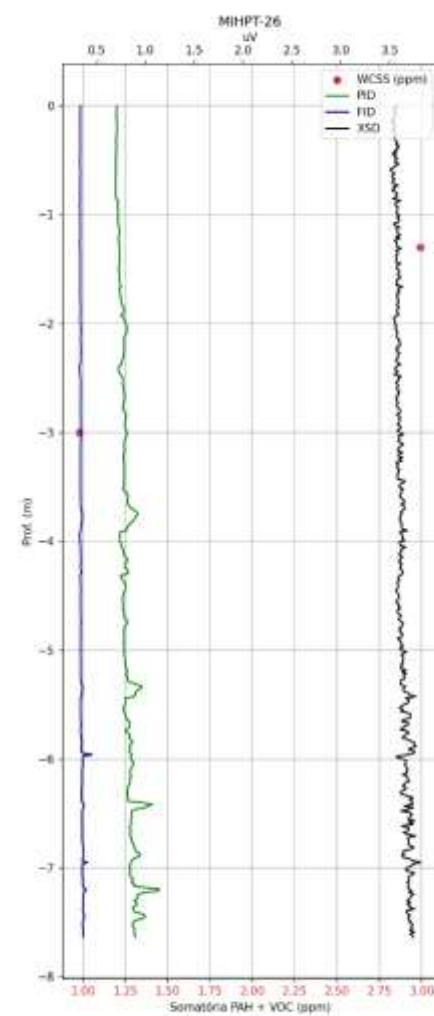
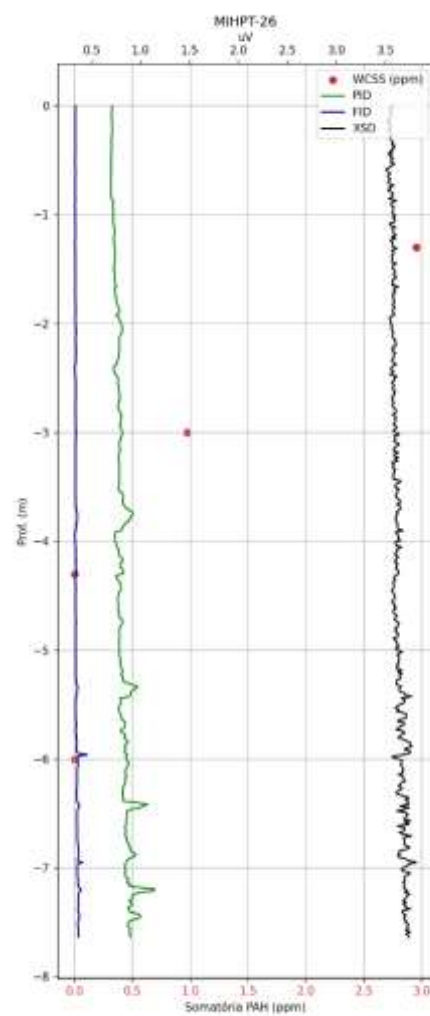
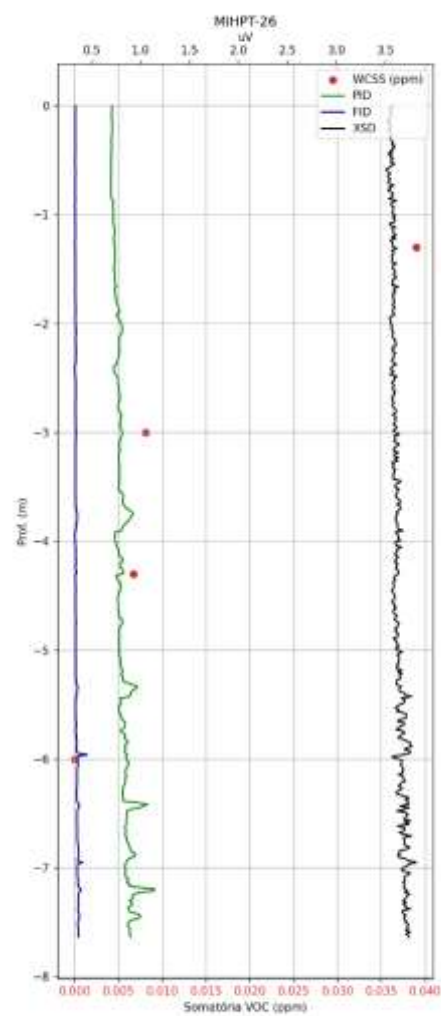


# MiHPT-26 / WCSS-50

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^4$ )

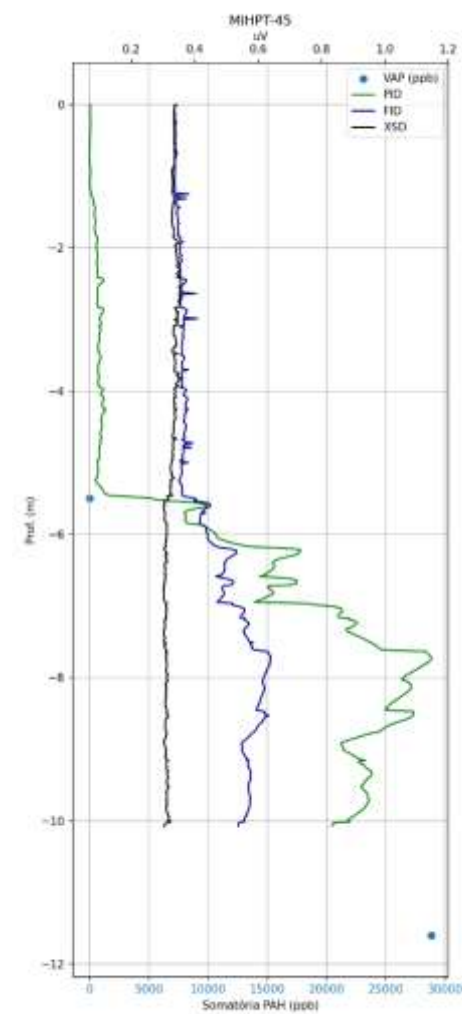
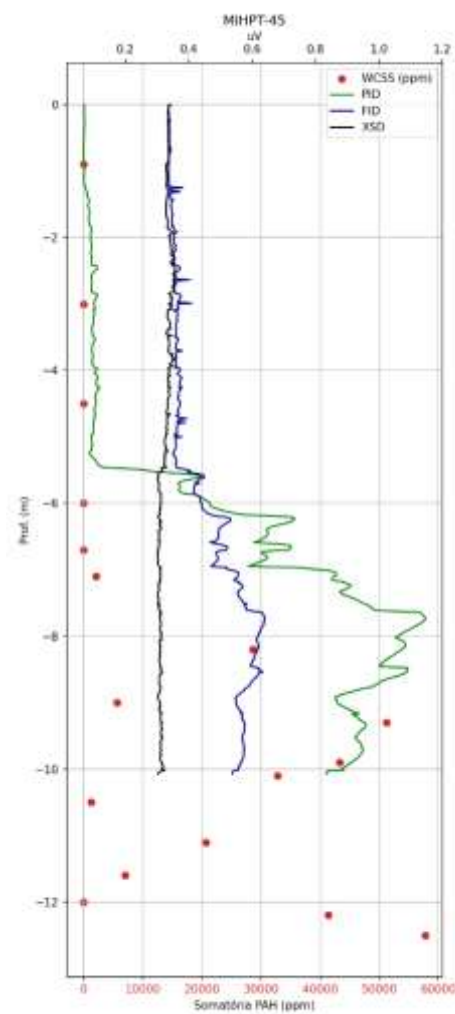
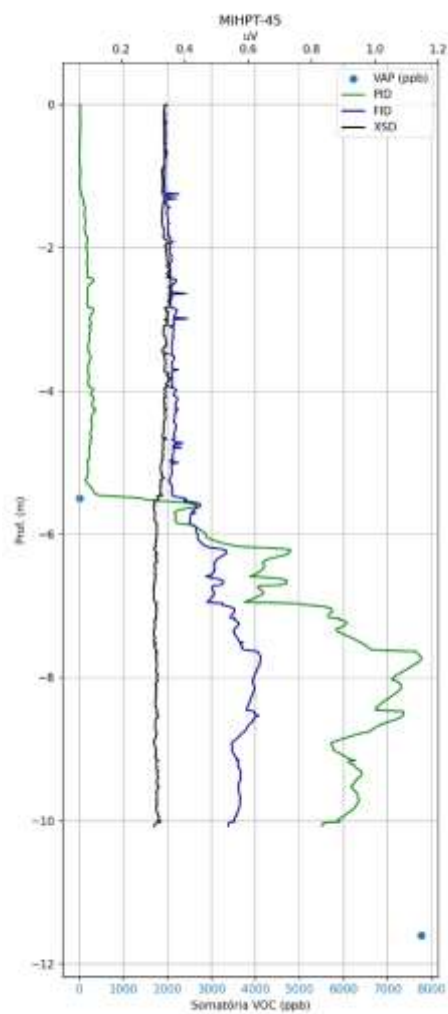
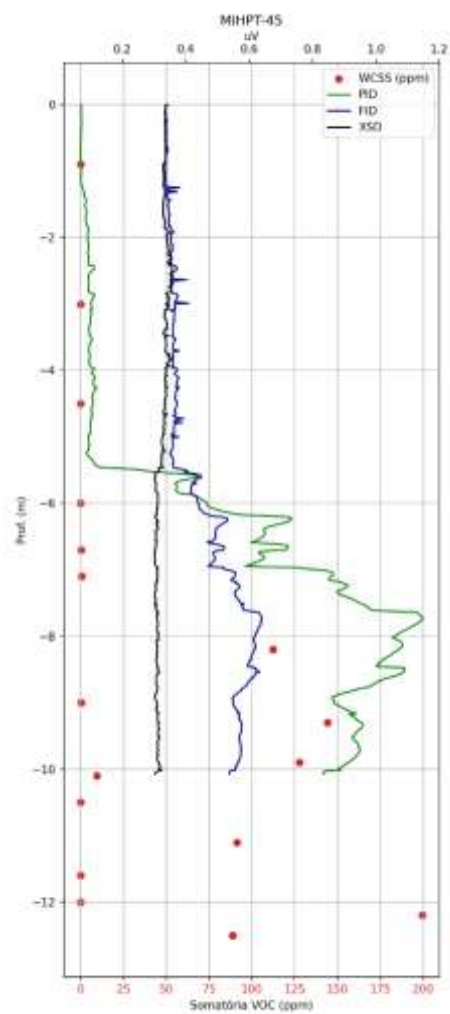


# MiHPT-45 / WCSS-25 / VAP-71

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

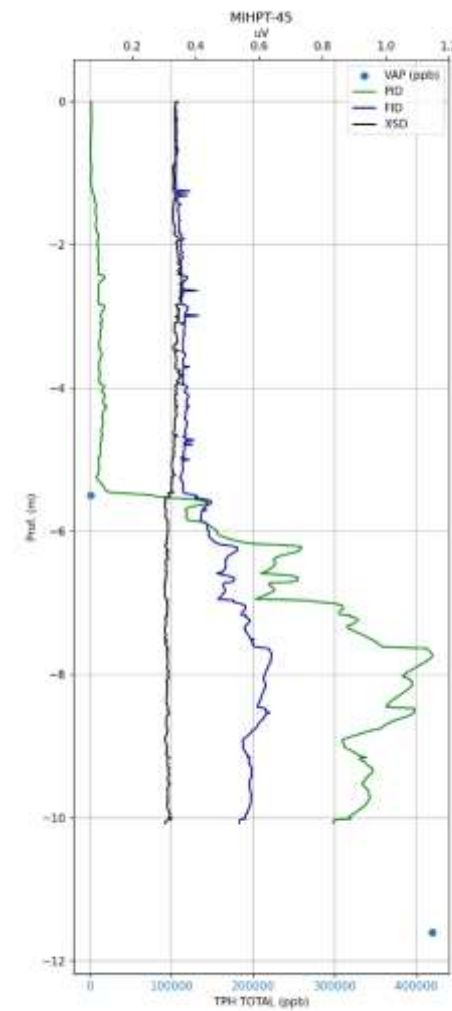
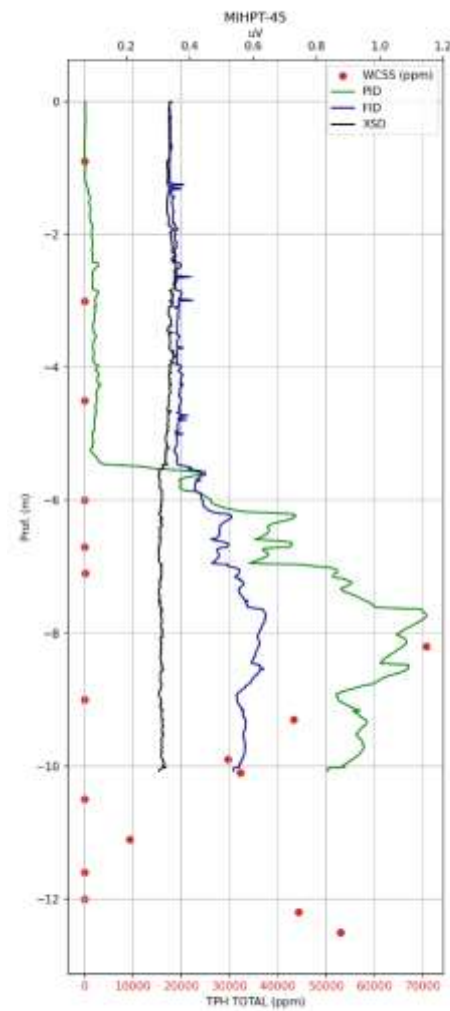
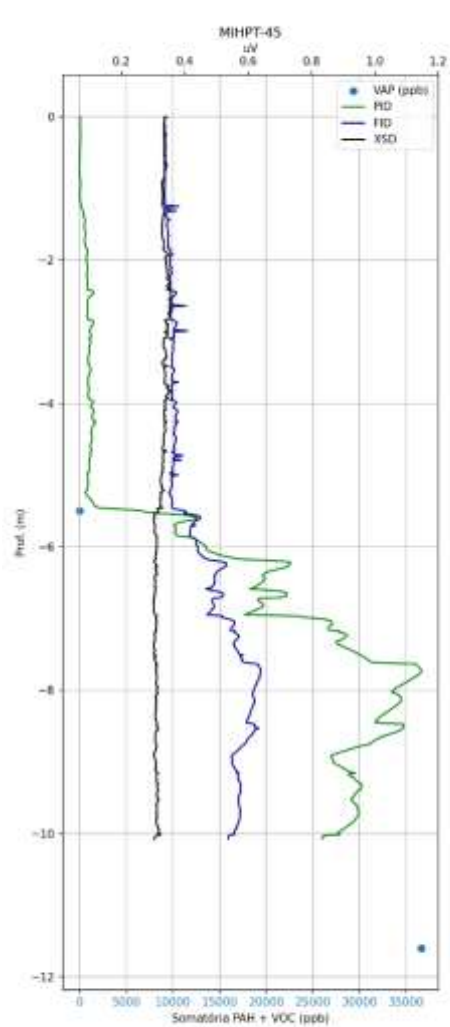
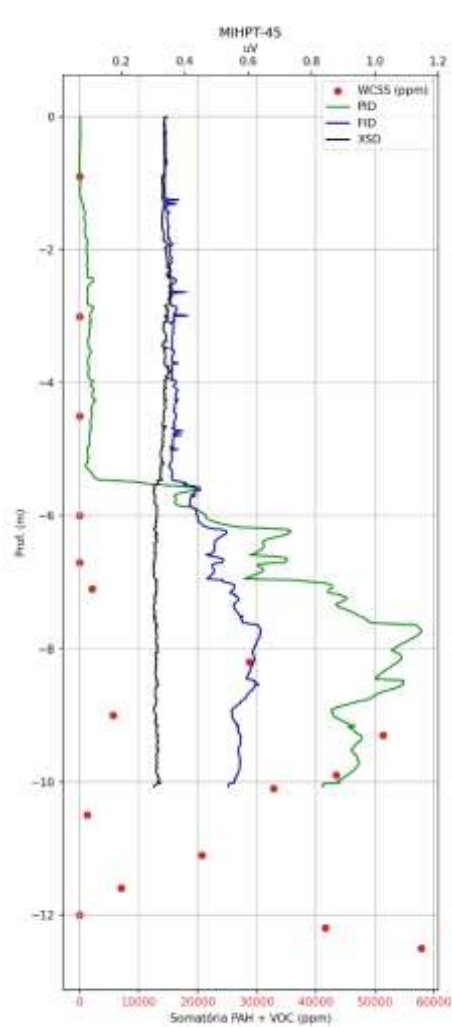


# MiHPT-45 / WCSS-25 / VAP-71

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^6$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

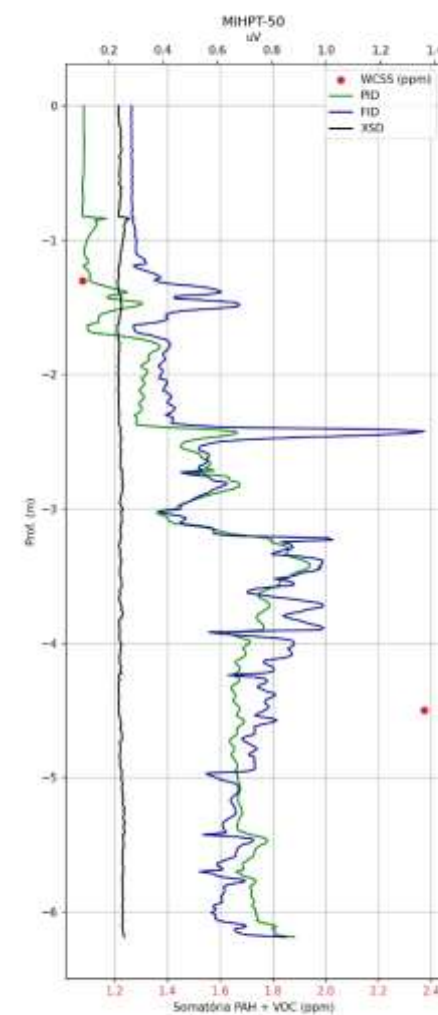
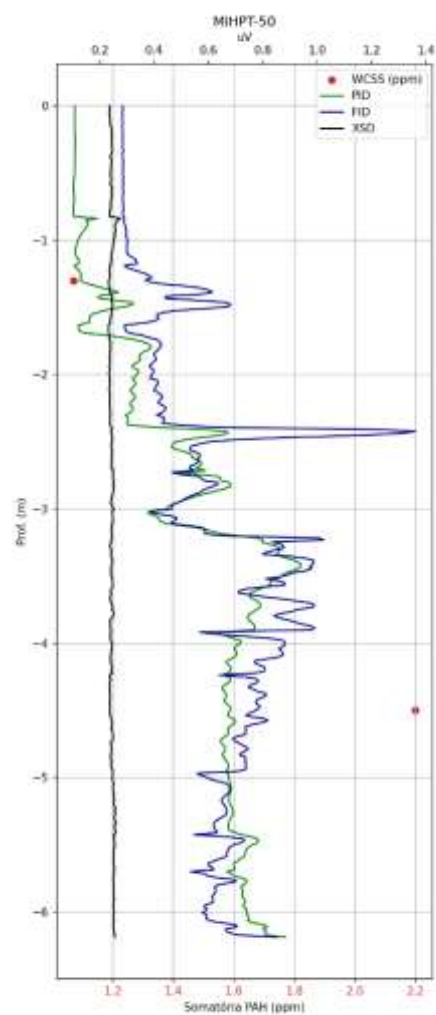
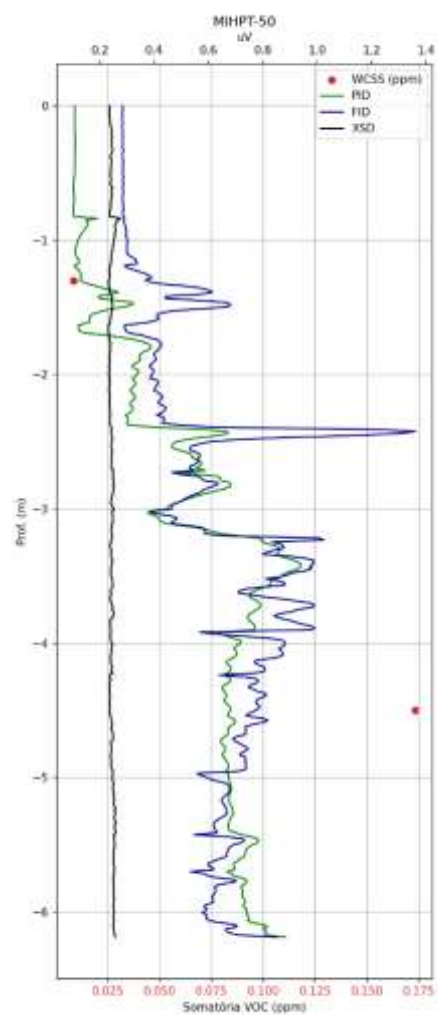


# MiHPT-50 / WCSS-23

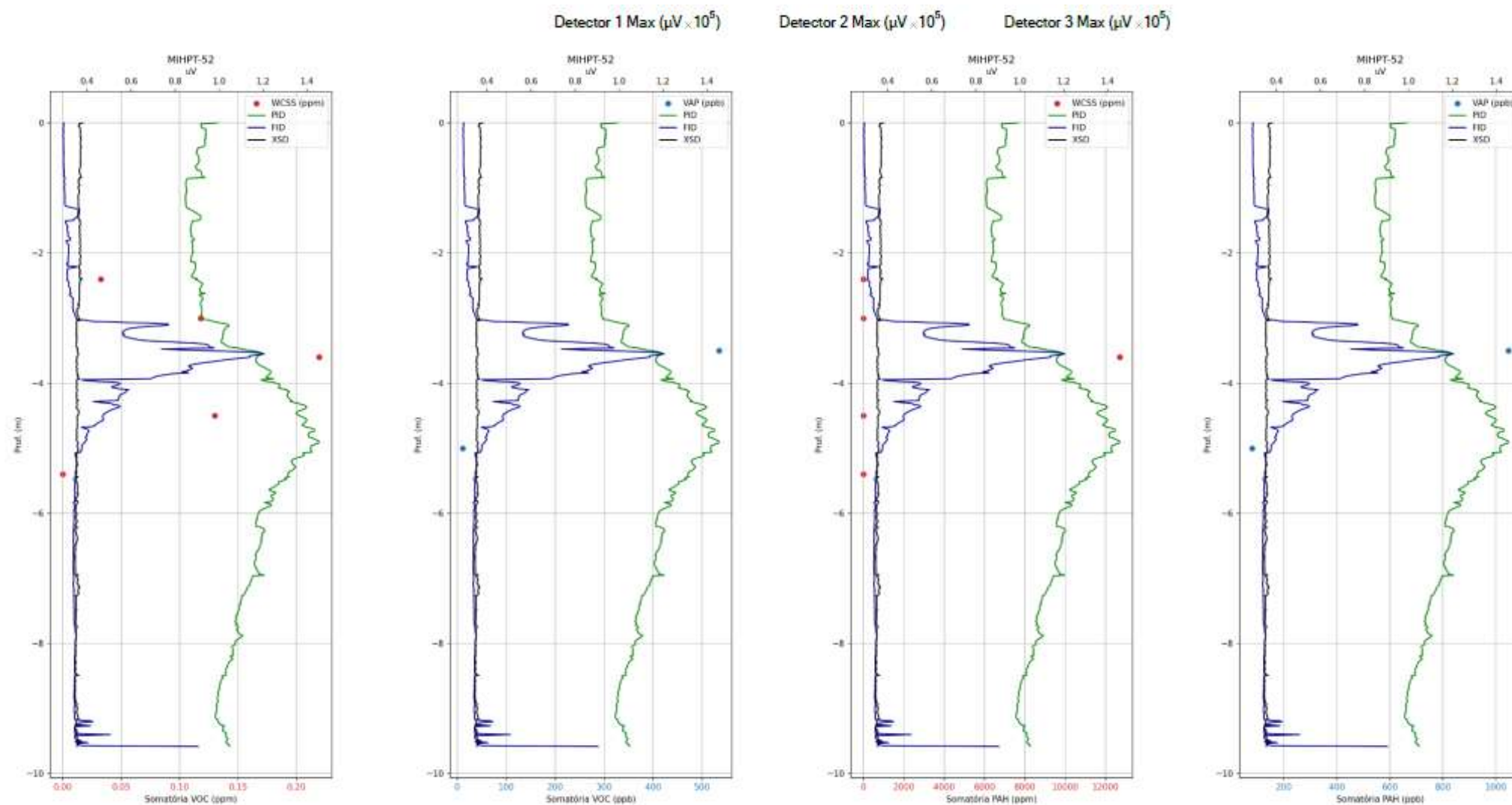
Detector 1 Max ( $\mu\text{V} \times 10^6$ )

Detector 2 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )



# MiHPT-52 / WCSS-26 / VAP-69

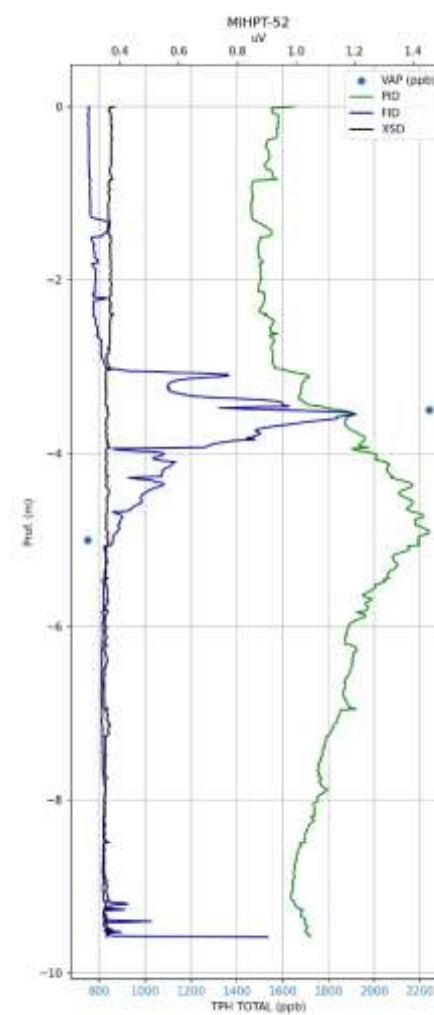
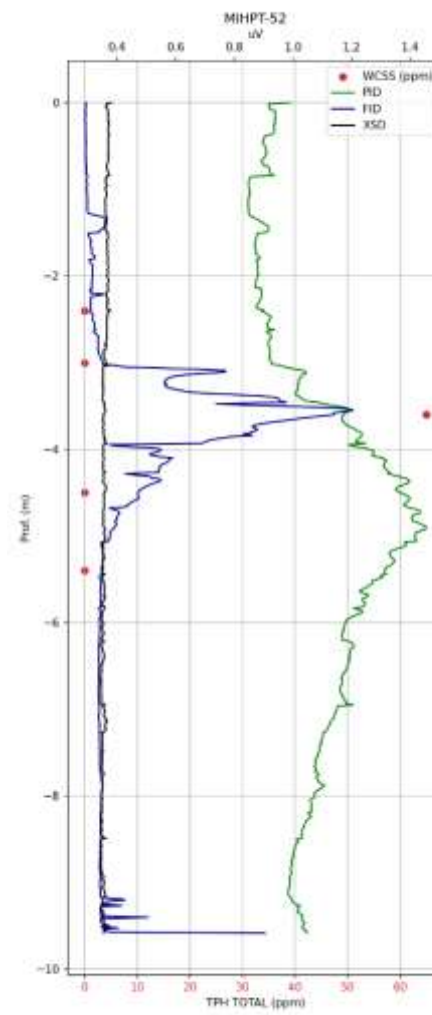
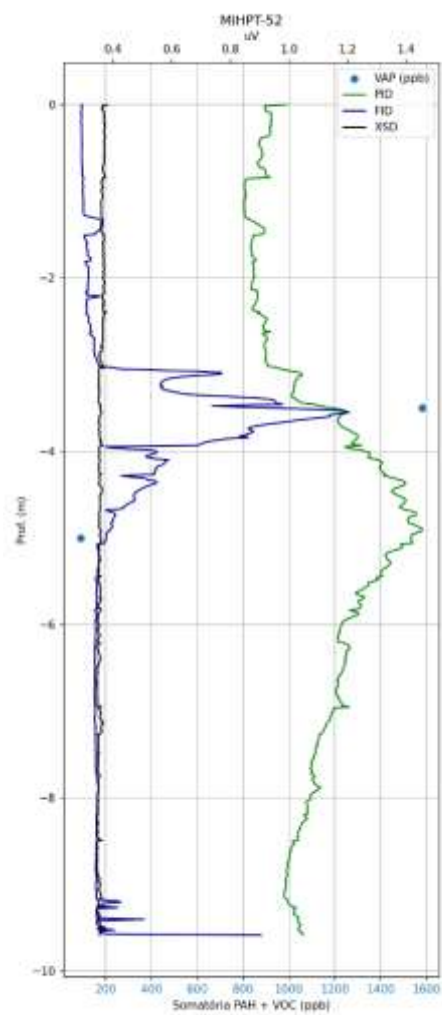
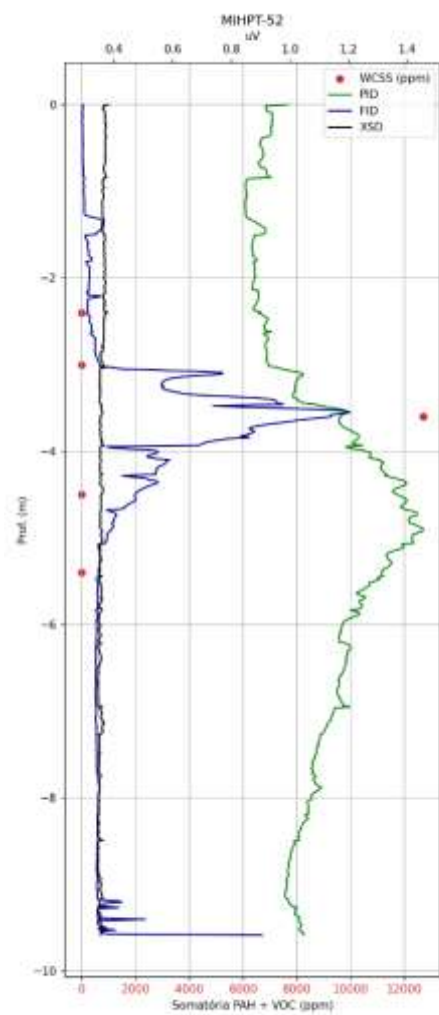


# MiHPT-52 / WCSS-26 / VAP-69

Detector 1 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

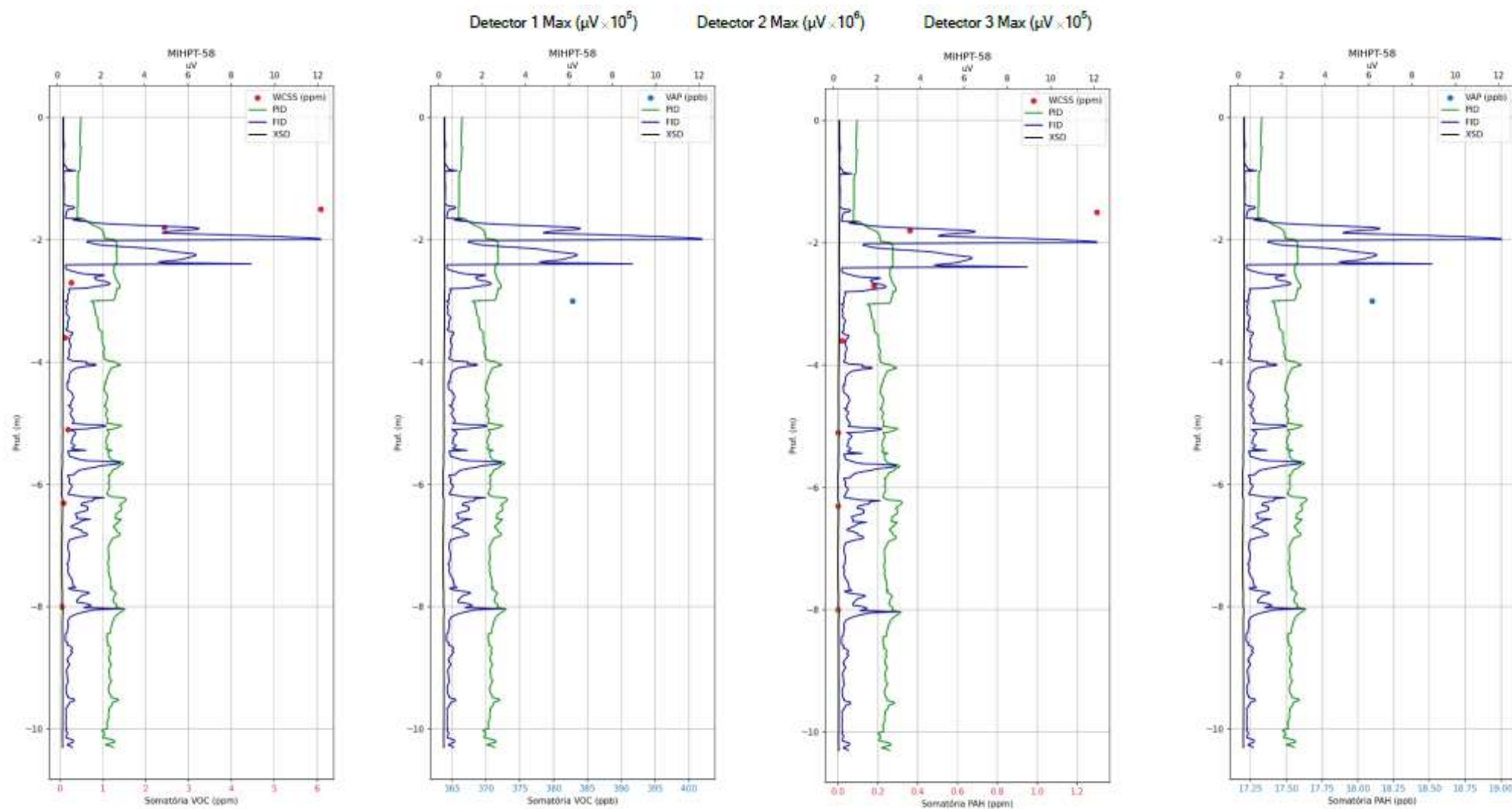
Detector 2 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )



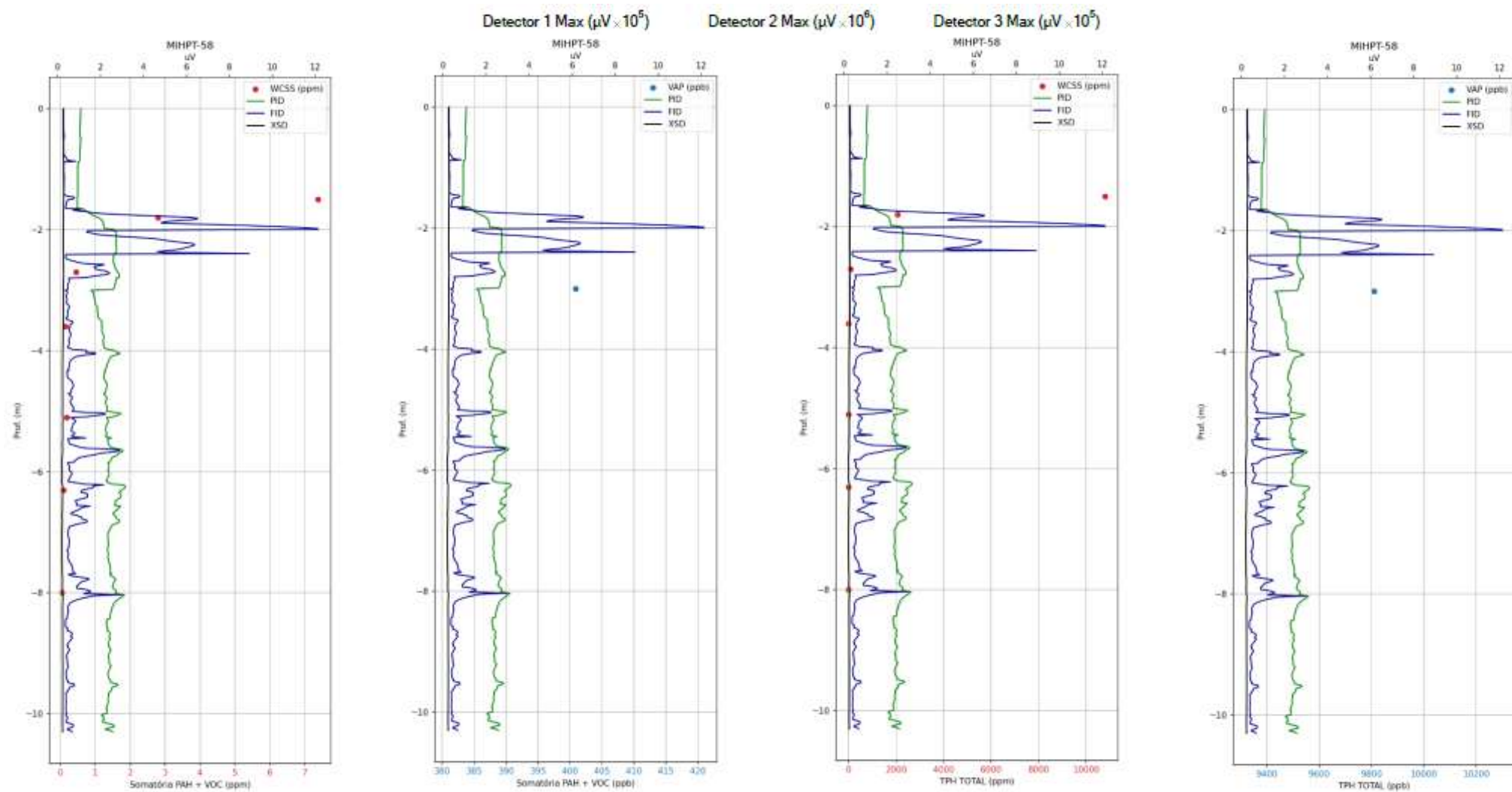


# MiHPT-58 / WCSS-33 / VAP-19

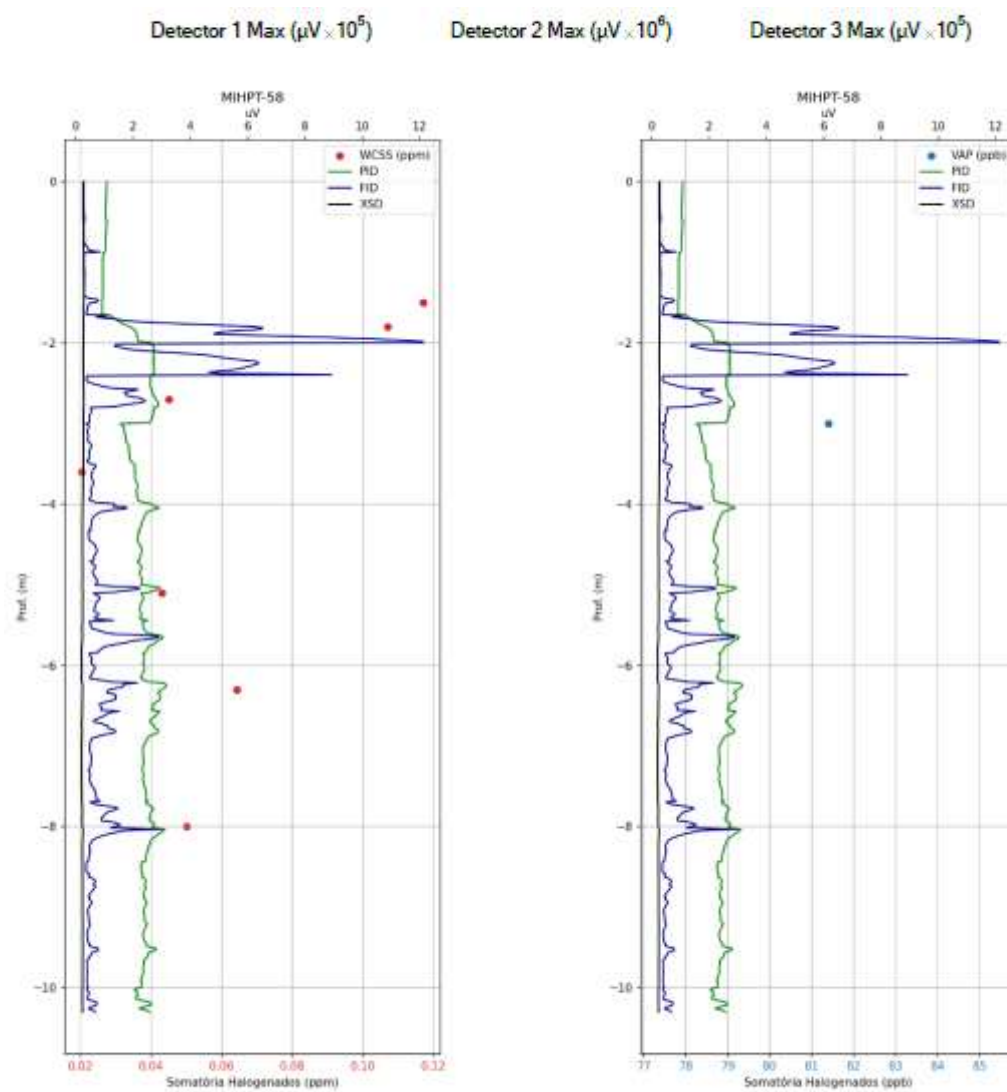




# MiHPT-58 / WCSS-33 / VAP-19



# MiHPT-58 / WCSS-33 / VAP-19

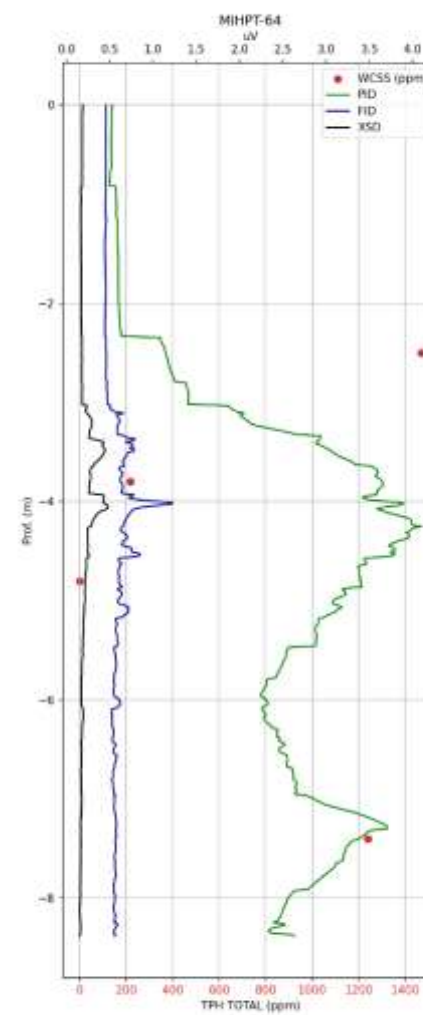
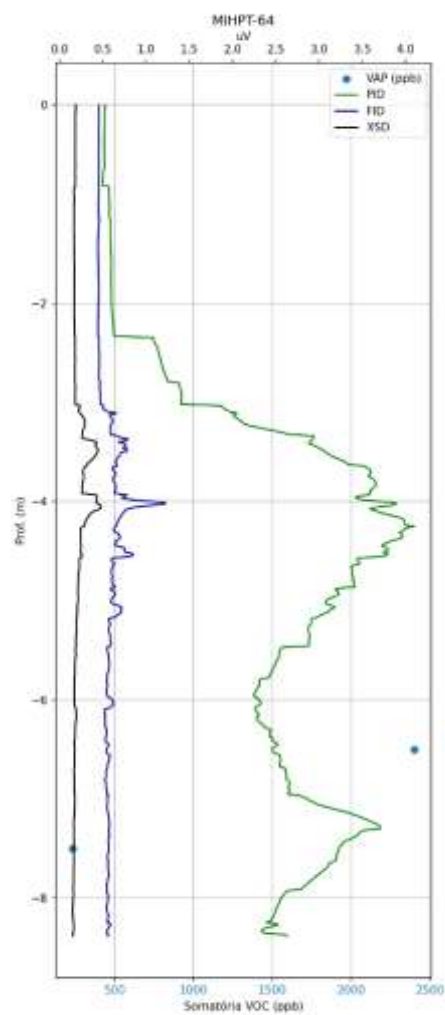
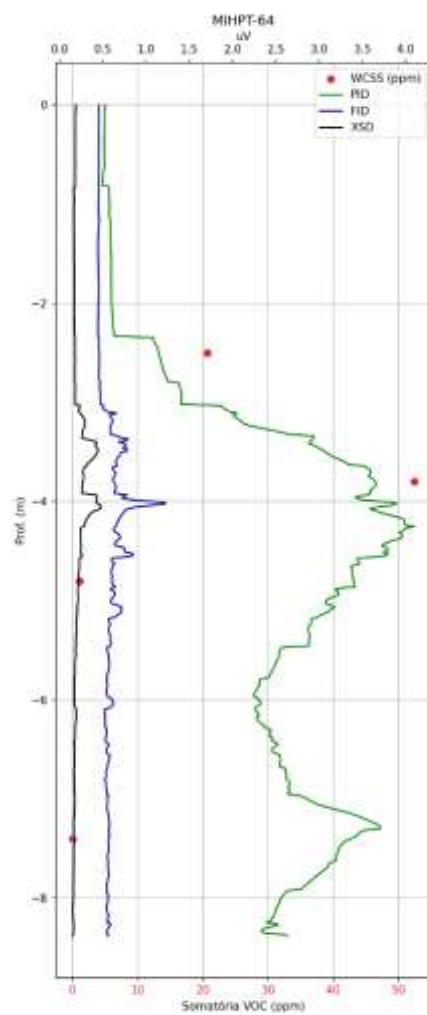


# MiHPT-64 / WCSS-14 / VAP-11

Detector 1 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

Detector 2 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu\text{V} \times 10^5$ )

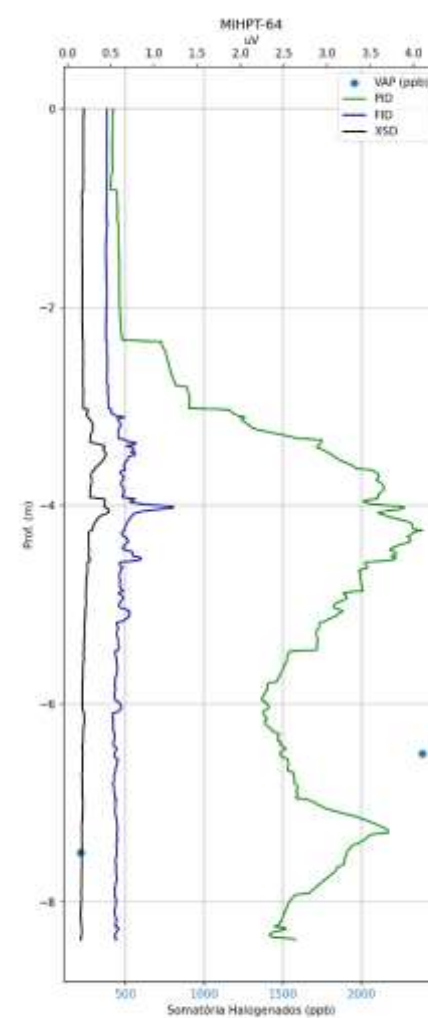
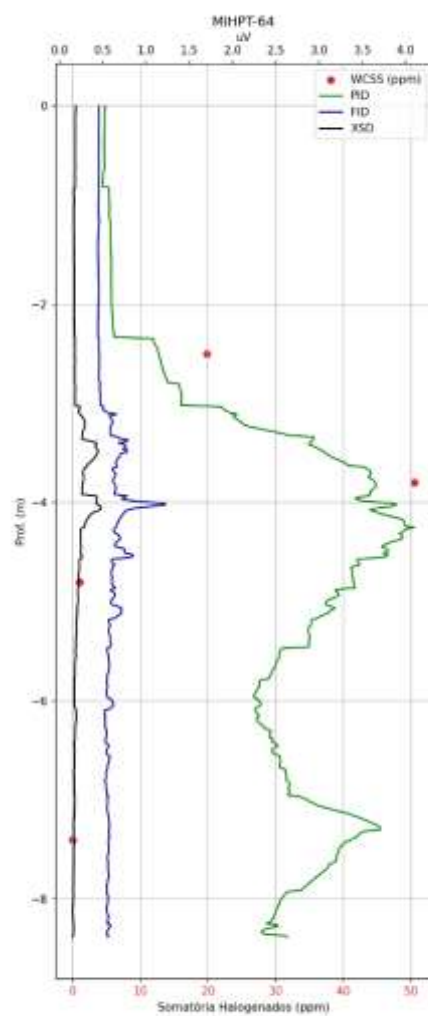
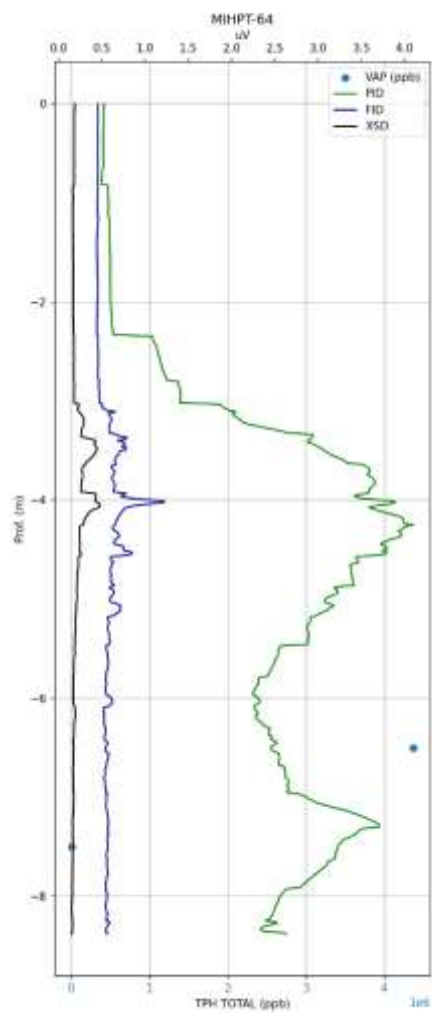


# MiHPT-64 / WCSS-14 / VAP-11

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

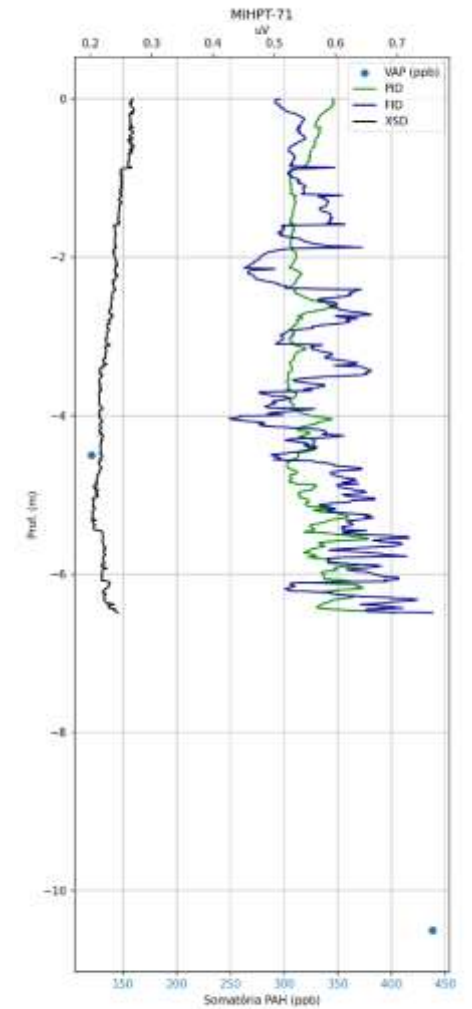
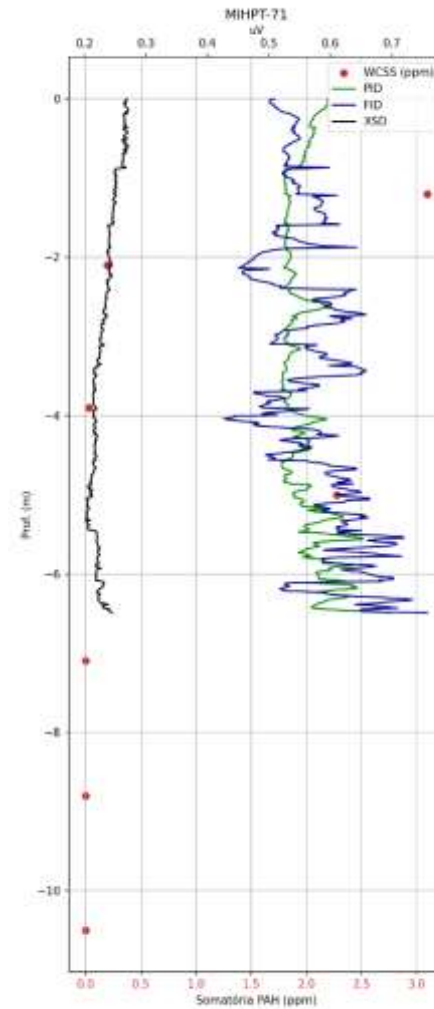
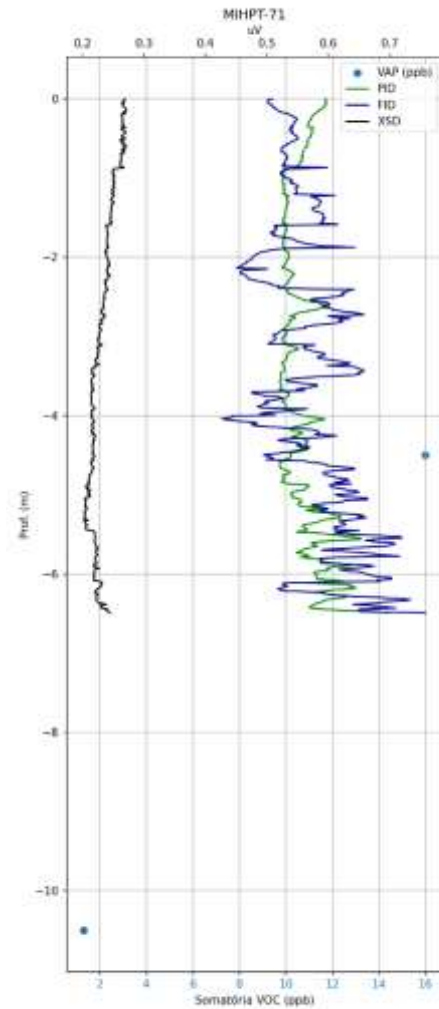
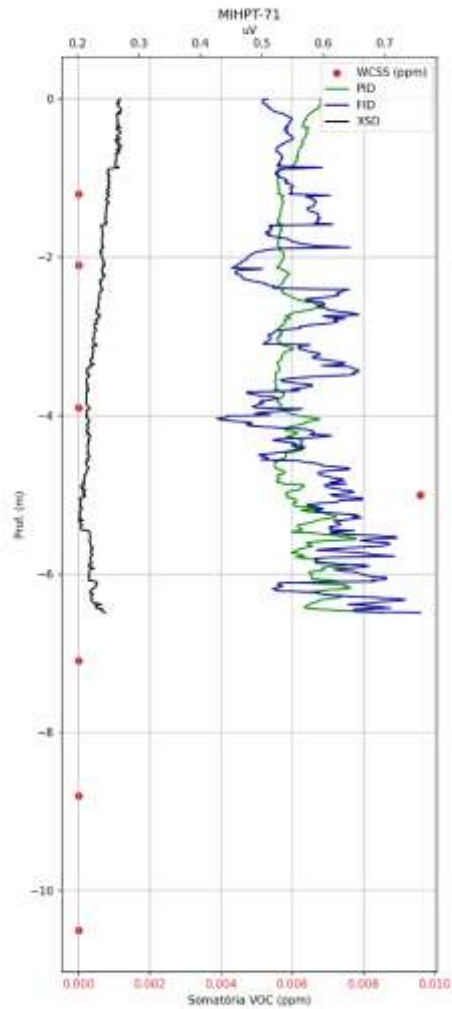


# MiHPT-71 / WCSS-96 / VAP-75

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )



# MiHPT-71 / WCSS-96 / VAP-75

Detector 1 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 2 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

Detector 3 Max ( $\mu V \times 10^5$ )

