

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“Júlio de Mesquita Filho”**  
**Instituto de Geociências e Ciências Exatas**  
**Câmpus de Rio Claro**

**APLICAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (LIF) EM  
ÁREA CONTAMINADA POR QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

**ELIAS ISLER**

**Rio Claro – SP**

**2020**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“Júlio de Mesquita Filho”**  
**Instituto de Geociências e Ciências Exatas**  
**Câmpus de Rio Claro**

**ELIAS ISLER**

**APLICAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (LIF) EM ÁREA  
CONTAMINADA POR QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente

**Orientador: Chang Hung Kiang**

**Rio Claro – SP**

**2020**

I82a Isler, Elias  
Aplicação de Fluorescência Induzida por Laser  
(LIF) em área contaminada por querosene de  
aviação / Elias Isler. -- Rio Claro, 2020  
143 f. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista  
(Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas,  
Rio Claro  
Orientador: Hung Kiang Chang

1. Meio ambiente. 2. Hidrogeologia. 3.  
Contaminação (Tecnologia). I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.  
Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro.  
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**DOUTORADO**

**ELIAS ISLER**

**APLICAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (LIF) EM ÁREA  
CONTAMINADA POR QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

**Comissão Examinadora**

Prof. Dr. Chang Hung Kiang - Orientador

---

Dr. Elias Hideo Teramoto

---

Dr. Rodrigo César de Araújo Cunha

---

Dr. Fernando de Melo Krahenbuhl

---

Dr. Marco Aurélio Zequim Pedde

---

Conceito: Aprovado

Rio Claro/SP, 27 de Março de 2020

*À minha esposa Karim, meu filho Lucas, meus pais Saulo e Glória,  
e minha irmã Miriam.*

*O cientista busca quebrar paradigmas para estabelecer seus próprios.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, primeiramente por ser o Criador, e se estou aqui nesse momento, é por que Ele permite.

Ao Prof. Dr. Chang Hung Kiang pelos anos de orientação, não somente deste Doutorado, e pela amizade.

À Prof. Dra. Maria Rita Caetano-Chang pela valiosa revisão deste trabalho.

Aos doutores Elias Hideo Teramoto e Marco Aurélio Zequim Pede por todas as contribuições desde que “voltei” para a pesquisa no longínquo ano de 2010, o meu Muito Obrigado! Sem vocês, essa Tese não existiria.

À Gilson Barros, Aldo Barros, Marcos Bezerra e Marcos Perdiza, não somente por estarem juntos nos perrengues dos campos, mas pela grande amizade.

Ao pessoal do LEBAC, Bruno Engelbrecht, Roger Gonçalves, Márcia Stradiotto e Cristiane Wiechmann, e à Prof. Dra. Andresa Oliva (UFSB), pelo apoio.

Ao mestre Marcus Baessa, da Petrobras, por sempre estar junto nessa empreitada com o UVOST.

Aos amigos Prof. Dr. César Moreira e Fabíola Servidoni, pela inestimável amizade e ajuda nessa reta final.

Aos amigos da Sociedade Brasileira de Geologia, Dr. Iata de Souza, Prof. Dr. Fábio Machado e Prof. Dr. Adilson Soares e suas esposas Eliane, Andréa e Danielle, pelos grandes momentos de amizade.

Uma menção especial à Prof. Dra. Maria Izabel Souza Camargo pela revisão da Tese, mesmo não sendo de sua área, muito contribuiu com um outro olhar.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 141603/2018-6.

À minha mãe Glória, meu pai Saulo e minha irmã Miriam, pelo amor incondicional desde minha geração.

E por fim, à minha amada esposa Karim e meu querido filho Lucas, se consegui chegar até aqui, foi por que vocês foram meu alicerce desde que entraram em minha vida.

## RESUMO

O presente estudo explora a avaliação da distribuição de *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (LNAPL) traçado na zona saturada empregando a técnica de fluorescência induzida por laser (*Laser-Induced Fluorescence* – LIF). A área de estudo está localizada no município de Paulínia e tem sido investigada para contaminação por Querosene de Aviação (QAV) desde 2002. O equipamento *Ultra-Violet Optical Screening Tool* (UVOST®) foi utilizado por possuir a capacidade de detectar moléculas de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) presentes no LNAPL. Foram realizados um teste piloto de bancada e 21 ensaios de perfilagem LIF em campo, incluindo monitoramento de nível d'água (NA) e nível de óleo (NO) sobrenadante em poços existentes. A perfilagem LIF foi empregada para definir com precisão a extensão lateral do LNAPL, bem como sua tipologia. Além disso, a integração de resultados de fluorescência, oscilação sazonal do NA, espessura de QAV e concentração de naftaleno conduziu para um entendimento mais claro da migração lateral e vertical do LNAPL em subsuperfície. Elevadas intensidades de fluorescência relacionadas ao QAV foram detectadas abaixo do NA na situação de descida do LNAPL em períodos de NA baixo, revelando migrações verticais pretéritas, e correspondem à presença de fase livre nesses períodos, previamente registradas em poços de monitoramento. Análises estatísticas dos quatro canais distintos (comprimentos de onda de 350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm) mostraram forte correlação entre os referidos canais na presença do contaminante, permitindo diferenciar com maior refinamento os horizontes com presença de QAV, mesmo em horizontes com baixas intensidades de fluorescência. Estes resultados mostram que a técnica LIF é uma ferramenta extremamente efetiva para investigação de áreas contaminadas por petróleo e seus derivados, mesmo em cenários complexos em função da estratigrafia local, elevada amplitude de oscilação sazonal do NA e interferências geradas por sistemas de bombeamento operantes.

Palavras-chave: Fluorescência Induzida por Laser, *Ultra-Violet Optical Screening Tool*, Contaminação, Querosene de Aviação, Trapeamento.



## **ABSTRACT**

The present study explores the distribution evaluation of Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL) trapped in the saturated zone using Laser-Induced Fluorescence (LIF) technique. The study site is located in the Paulínia municipality and has been investigated for jet fuel contamination since 2002. Ultra-Violet Optical Screening Tool (UVOST®) was used for its capability in detecting Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) molecules present in LNAPL. One pilot test and 21 LIF profiling tests were carried out in the field, including water table (WT) and floating oil level (OL) monitoring in existing wells. LIF profiling was employed to accurately define the lateral extension of weathered LNAPL, as well as its typology. In addition, the integration of fluorescence results, seasonal fluctuation of WT, jet fuel thickness and naphthalene concentration led to a clear understanding of lateral and vertical migration of the LNAPL in the subsurface. High fluorescence intensities related to the jet fuel were detected below the WT in the situation of falling LNAPL in low WT season, revealing past vertical migration, and these correspond to the presence of free phase in periods of low WT, previously registered in monitoring wells. Statistical analysis of the four distinct channels (wavelength of 350 nm, 400 nm, 450 nm and 500 nm) showed correlation between the referred wavelengths in the presence of the contaminant, allowing differentiating with better refinement the horizons with the presence of jet fuel even in horizons with low fluorescence intensities. These results show that the LIF technique is a very effective tool for investigation of petroleum-contaminated site, even in complex scenarios in function of local stratigraphy, high amplitude of seasonal WT fluctuation and interferences generated by pumping systems in operation.

**Keywords:** Laser-Induced Fluorescence, Ultra-Violet Optical Screening Tool, Contamination, Jet Fuel, Trapping.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização do município de Paulínia (SP) na Região Metropolitana de Campinas (mapa inferior); no destaque, o município de Paulínia com a localização da área de estudo (mapa superior) .....	23
Figura 2. Mapa geológico da região de Campinas e Paulínia. ....	24
Figura 3. Mapa Hidrogeológico da região de Campinas e Paulínia. ....	25
Figura 4. Distribuição das precipitações médias mensais para o período de 01/1958 a 12/2014. ....	26
Figura 5. Distribuição das precipitações mensais para o período de 01/1958 a 08/2019, para a estação pluviométrica DAEE prefixo D4-046, localizada na Fazenda Monte D'Este, em Campinas, distante 11,6 km a sudeste da área de estudo. (a) Hietograma para o período total, entre 01/1958 e 08/2019; (b) Hietograma para o período entre 01/1958 e 12/1969; (c) Hietograma para o período entre 01/1970 e 12/1979; (d) Hietograma para o período entre 01/1980 e 12/1989; (e) Hietograma para o período entre 01/1990 e 12/1999; (f) Hietograma para o período entre 01/2000 e 12/2009; (g) Hietograma para o período entre 01/2010 e 08/2019 .....	27
Figura 6. Precipitações acumuladas mensais (barras vermelhas) e hidrógrafas (linha azul) do poço de monitoramento RE-PM-57, localizado fora da área de influência do sistema de bombeamento, entre os anos de 2003 e 2014, mostrando a sazonalidade da variação da carga hidráulica em decorrência das precipitações .....	29
Figura 7. Recuperação de LNAPL (barras vermelhas) durante o período de operação do sistema de remediação. LNAPL recuperado somente nos intervalos de NA mais baixo (linha azul). Em períodos de NA mais elevado, o LNAPL encontra-se trapeado e não migra para o poço de monitoramento ou de bombeamento. Por análise táctil-visual não se observa contaminação no poço; por análise química pode-se interpretar que o local apresenta somente fase dissolvida .....	30
Figura 8. Diagrama de Energia de Jablonski. Detalhe para a emissão de fluorescência e fluorescência retardada. Na fluorescência, os elétrons no estado natural $S_0$ de um determinado fluoróforo absorvem energia, saltando para os estados vibracionais $S_1$ e $S_2$ de mais alta energia, e emitem fluorescência ao retornar para o estado natural $S_0$ .....	32
Figura 9. Deslocamento de Stokes do espectro de emissão de fluorescência em relação ao espectro de excitação, tendo como referência os picos de cada onda. A esquerda, uma molécula com grande deslocamento de Stokes e, a direita, outra molécula com pequeno deslocamento. ....	32
Figura 10. Espectros de absorção (excitação) e de emissão de fluorescência da substância laranja de acridina (corante de ciclo celular). A laranja de acridina é um composto heterocíclico de nitrogênio com estrutura relacionada ao antraceno (notar a estrutura da molécula na parte superior). A diferença medida no eixo x, entre os picos de absorção e de fluorescência, representa o deslocamento de Stokes entre os espectros.....	33
Figura 11. Perfil comprimento de onda-tempo-intensidade (WTI) de fluorescência da substância rodamina em etanol, contendo os dados de fluorescência resolvidos no comprimento de onda (em nanômetros) e no tempo (em nanossegundos). Intensidade em unidades arbitrárias (u.a.).....	34
Figura 12. Estruturas químicas dos 16 principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados em investigações ambientais e que possuem valores orientadores estabelecidos nacionalmente. ....	35
Figura 13. Diferentes derivados de petróleo apresentando diferentes respostas de intensidade de fluorescência para uma determinada energia de excitação de mesmo comprimento de onda. As diferentes respostas para gasolina e diesel, mais fluorescentes quando comparados a querosene e óleo, devem-se às composições por diferentes PAH, que mostram melhor interação com a energia de excitação. ....	36

- Figura 14. Espectros de emissão, característicos de intensidade relativa de fluorescência por comprimento de onda, distintos para os compostos naftaleno (acima), antraceno (meio) e indeno(1,2,3-cd)pireno. Observar a relação proporcional direta entre comprimento de onda de fluorescência e tamanho de cadeia policíclica..... 37
- Figura 15. Espectro total de fluorescência resultante de todos os espectros individuais para cada PAH contido no produto analisado, quando excitado pela energia do laser a um determinado comprimento de onda. .... 38
- Figura 16. Fotografia convencional mostrando a fase residual de QAV (região de poros emitindo fluorescência na cor azul claro), observada sob “luz negra” (radiação UV-A). As partes não fluorescentes, portanto sem QAV, correspondem à matriz sólida e poros preenchidos somente com água (ou quantidade insuficiente de QAV para identificação da fluorescência pela técnica utilizada). 39
- Figura 17. Relação entre o peso molecular de alguns compostos orgânicos e o comprimento de onda da fluorescência. O aumento do peso molecular promove o aumento do  $\lambda$  da fluorescência. A determinação dos diferentes  $\lambda$  permite distinguir faixas de pesos moleculares de contaminantes. .... 40
- Figura 18. Relação entre os tamanhos das moléculas de PAH e o  $\lambda$  da emissão da fluorescência. .. 41
- Figura 19. **A-** Substituição de átomos de hidrogênio por átomos de halogênio, nesse caso, cloro. O cloronaftaleno apresenta fluorescência retardada pela ação do átomo de cloro, enquanto que o naftaleno apresenta fluorescência normal. **B-** Grau de condensação, molécula de naftaleno mais condensada que a molécula de difenilmetano. **C-** Rigidez estrutural, sendo que a molécula de fluoreno é mais rígida que a molécula de bifenila..... 41
- Figura 20. Espectro de fluorescência característico para cada tipo de produto derivado de petróleo (Creosoto, Diesel, Querosene e Gasolina). Faixas no topo da figura representam quatro canais de comprimentos de onda distintos (azul: 350 nm, verde: 400 nm, laranja: 450 nm e vermelho: 500 nm) com 20 nm de tolerância. Filtro “cutoff” é um filtro localizado na entrada do sistema de detecção para eliminar ruídos de pequenos comprimentos de onda gerados durante o trajeto da luz de excitação e de emissão..... 42
- Figura 21. Foto superior: visualização de um modelo em escala reduzida de areia contendo óleo cru (esquerda) em cor castanha característica, e óleo diesel (direita), efetivamente não percebida a olho nu. Foto inferior: mesmos modelos, ora iluminados por luz UV como energia de excitação, com consequente emissão de fluorescência na faixa da luz visível. É possível verificar que o óleo diesel apresenta resposta de fluorescência mais intensa e nítida do que o óleo cru (setas vermelhas na fotografia inferior indicam o produto emitindo fluorescência), uma vez que o óleo cru apresenta hidrocarbonetos de cadeias mais longas, portanto com emissão em maiores comprimentos de onda, gerando o efeito de auto-supressão dos fótons emitidos para o comprimento de onda de excitação. 44
- Figura 22. Perfil típico resultante do ensaio com o equipamento OIP-UV da Geoprobe. Gráfico da esquerda: perfil de condutividade elétrica; gráfico central: intensidade de fluorescência, em porcentagem de área iluminada; gráfico da direita: imagem capturada pela câmera acoplada mostrando as áreas com resposta da fluorescência na cor azul, e imagem analisada por pixels convertendo área de fluorescência em área positiva (pixels vermelhos e verdes) e área sem fluorescência em área negativa (pixels pretos)..... 46
- Figura 23. Espectros de fluorescência para compostos monoaromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e para naftaleno (poliaromático). Os espectros para benzeno (laranja), tolueno (azul) e xileno (roxo) possuem comprimentos de ondas de emissão menores do que o comprimento de onda de excitação (308 nm para o equipamento UVOST). O espectro de emissão do naftaleno apresenta uma porção acima do comprimento de onda de excitação, indicando que o mesmo é detectável pelo método empregado. A linha verde refere-se à relação entre absorvância e comprimento de onda para fibra óptica, indicando que para menores comprimentos de onda, a absorvância de energia pela fibra óptica é maior..... 47

Figura 24. Efeito da supressão de fótons pelas moléculas de PAH de cadeias mais longas (limite superior da detecção). PAH mais leves permitem a passagem dos fótons, enquanto que PAH mais pesados absorvem fótons emitidos. A solução para esses PAH é aumentar o comprimento de onda, alterando a intensidade da energia de excitação e de emissão de fluorescência. Setas lilás: feixe de luz ultravioleta; seta verde: feixe de luz verde; setas azul e laranja: fótons de fluorescência emitidos (tamanho da seta indica intensidade de energia do fóton). .....	48
Figura 25. Modelo conceitual da distribuição das fases de LNAPL em subsuperfície, com oscilação sazonal do nível d'água em aquífero livre e redistribuição da contaminação na <i>smear zone</i> . Fonte primária: vazamento de tubulação subterrânea. Gradação do amarelo esverdeado para o verde escuro corresponde à variação do volume de LNAPL nos poros. LNAPL residual na zona não saturada - parte se move verticalmente por gravidade e pressão de entrada nos poros, parte fica retido por forças capilares; LNAPL residual na zona saturada - imóvel devido sua desconexão na rede porosa (aprisionamento); LNAPL residual ou livre - depende da posição do NA, sendo que NA mais baixo promove conexão de LNAPL (fase livre), e NA mais elevado promove desconexão (fase residual). Setas azuis indicam sentido do fluxo da água subterrânea; Bege claro: zona não saturada, bege escuro: zona capilar, castanho: zona saturada.....	54
Figura 26. Efeito da razão poro-garganta do poro no trapeamento de LNAPL em capilares não uniformes, pelo mecanismo de <i>snap-off</i> , durante processo de embebição, quando a água (fluido molhante) desloca o LNAPL ou óleo (fluido não molhante). .....	55
Figura 27. Esquemas de trapeamento pelo mecanismo de <i>bypassing</i> com a configuração do LNAPL residual nos poros duplicados ( <i>pore doublet</i> ), durante processo de embebição, quando a água (fluido molhante) desloca o LNAPL (fluido não molhante). LNAPL trapeado no poro $\beta$ , de maior diâmetro. As setas no interior dos poros indicam o movimento da interface água-óleo (menisco). $E\alpha$ : caminho mais estreito do poro duplicado. Nó tipo S: ponto em que a água se movendo para baixo no poro forma uma <i>interface</i> estável; Nó tipo F: ponto em que a água se movendo para baixo no poro forma uma <i>interface</i> instável. ....	56
Figura 28. Representação de uma pluma de contaminação conceituada nos anos 1980, a partir de uma dada área-fonte, acrescida de um esquema de investigação convencional com sondagem e instalação de poços distribuídos irregularmente na área. A seta azul indica o sentido de fluxo da água subterrânea. ....	58
Figura 29. Esquema de abordagem HRSC com investigação sistemática por pontos distribuídos segundo transectos e com detalhamento vertical contínuo. Os transectos foram orientadas para permitir caracterização em 3-D. Como resultado foram mapeadas a pluma e centro de massa em relação à área-fonte e ao fluxo preferencial da água subterrânea, mostrando que a estratégia HRSC foi definida de maneira eficiente e pode ser utilizada para localizar ou confirmar áreas-fonte específicas. ....	60
Figura 30. Mapa de localização dos pontos analisados por perfilagem LIF. Também estão identificados os poços com monitoramento de NA e NO.....	65
Figura 31. Representação esquemática do equipamento UVOST®, com detalhe em foto da unidade utilizada, e do sistema DP, utilizado para a cravação do sistema óptico no subsolo. A unidade fixa é constituída pela fonte de emissão (laser) com comprimento de onda de 308 nm, e pelo módulo de conversão de sinal luminoso em sinal elétrico (fotomultiplicadora e osciloscópio). Um computador portátil conecta-se à unidade (e-Deck) por meio de cabos USB e Ethernet. Pelo controlador remoto, o operador da perfuratriz pode visualizar a velocidade de cravação e comandar o início e parada da aquisição. O controlador e o potenciômetro são ligados ao e-Deck por meio de um cabo umbilical multicanal. A unidade também possui um módulo de eletro-condutividade (EC).....	67
Figura 32. Perfil de Intensidade de <i>Fluorescência versus</i> Profundidade, mostrando os aspectos semiquantitativos, com a Curva de Intensidade de Sinal de Fluorescência, e qualitativo, com as <i>Waveforms</i> , além do registro da velocidade de penetração da ponteira. ....	69

Figura 33. Método de obtenção das <i>waveforms</i> pelo UVOST a partir da WTIM, tendo como representação final os quatro canais distintos de 350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm. ....	70
Figura 34. <i>Waveforms</i> para amostras de QAV recém-processado e QAV recuperado em sistema de remediação da área de estudo. QAV recém processado (A) apresenta fluorescência proeminente na faixa de comprimento de onda de 350 nm ± 10 nm, devido à maior proporção de PAH leves, enquanto o QAV recuperado (B) apresenta diminuição significativa de PAH leves e enriquecimento relativo de PAH mais pesados ( <i>red shifiting</i> ), devido a processos de degradação. ....	73
Figura 35. Perfil de intensidade de fluorescência (expressa em %RE) do ponto S-13, com as representações de 5 <i>waveforms</i> ( <i>callouts</i> ) em 5 profundidades, mostrando baixo sinal e padrões não relacionados à contaminação. ....	75
Figura 36. Perfil de intensidade de fluorescência (expressa em %RE) do ponto S-01, com as representações de 5 <i>waveforms</i> ( <i>callouts</i> ) em 5 profundidades. A intensidade diferenciada entre 12,6 m e o final da perfilagem em 15,73 m configura-se como ruído mais alto que o <i>background</i> entre a superfície e a profundidade de 12,6 m. ....	76
Figura 37. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos T-01 e S-02, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	77
Figura 38. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-03 e S-04, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	78
Figura 39. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-05 e S-06, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	79
Figura 40. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-07 e S-08, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	80
Figura 41. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-09 e S-23, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	81
Figura 42. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-24 e S-25, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	82
Figura 43. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-10, S-11 e S-12 , com indicação do NA durante a perfilagem. ....	83
Figura 44. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-14 e S-20, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	84
Figura 45. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-21 e S-22, com indicação do NA durante a perfilagem. ....	85
Figura 46. Detalhe das <i>waveforms</i> mostrando as intensidades relativas (rendimento espectral da fluorescência) entre os quatro canais de comprimentos de onda (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), para os pontos T-01, S-02, S-03, S-04, S-05, S-06, S-07 e S-08, que apresentaram resposta significativa da presença de QAV. ....	87
Figura 47. Detalhe das <i>waveforms</i> mostrando as intensidades relativas (rendimento espectral da fluorescência) entre os quatro canais de comprimentos de onda (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), para os pontos S-09, S-23, S-24 e S-25, que apresentaram resposta significativa da presença de QAV. ....	88
Figura 48. Zoneamento da área-fonte com a delimitação da zona interna (linha tracejada vermelha) com maiores respostas de intensidade de fluorescência nos 21 ensaios realizados, retratadas pelas <i>waveforms</i> de maior intensidade em cada ponto. ....	90
Figura 49. Detalhe das <i>waveforms</i> mostrando as intensidades relativas (rendimento espectral da fluorescência) entre os quatro canais de comprimentos de onda (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), para as amostras de Caulim (caulinita) e de Siltito. ....	91

Figura 50. Gráficos da variação dos níveis d'água medido nos poços de monitoramento localizados na área-fonte, mostrando três agrupamentos de poços a fim de realçar a identificação dos mesmos.	100
Figura 51. Gráficos da variação dos níveis d'água medido nos poços de monitoramento localizados na área-fonte, mostrando dois agrupamentos de poços a fim de realçar a identificação dos mesmos.	101
Figura 52. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos T-01, S-02, S-03, S-04, S-05, S-06, S-07, S-08 e S-09, com resposta positiva para QAV e indicação de NA medido nos poços de monitoramento próximos. NA indicado na cor azul escuro: data da perfilagem; cor roxo: set/15; cor azul ciano: dez/17. Valores em vermelho: intensidade de fluorescência em %RE.	105
Figura 53. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-23, S-24 e S-25, com resposta positiva para QAV e indicação de NA medido nos poços de monitoramento próximos. NA indicado na cor azul escuro: data da perfilagem; cor azul ciano: dez/17. Valores em vermelho: intensidade de fluorescência em %RE.	106
Figura 54. Correlação entre o perfil LIF S-02 e o poço de monitoramento RE-PM-65, considerando os parâmetros intensidade de fluorescência, nível d'água (NA), espessura de fase livre de QAV (NO) e concentração de naftaleno.	108
Figura 55. Correlação entre o perfil LIF S-07 e o poço de monitoramento RE-PM-50, considerando os parâmetros intensidade de fluorescência, nível d'água (NA), espessura de fase livre de QAV (NO) e concentração de naftaleno.	110
Figura 56. Correlação entre o perfil de LIF S-24 e o poço de monitoramento RE-PM-52, considerando os parâmetros intensidade de fluorescência, nível d'água (NA), espessura de fase livre de QAV (NO) e concentração de naftaleno.	112
Figura 57. <b>A)</b> Seis situações de tendências teóricas de concentrações dissolvidas de BTEX baseadas em combinações de saturação de LNAPL e oscilação de nível d'água, como ilustrado em <b>(B)</b> . Esquema de flutuação do nível d'água em relação à <i>smear zone</i> : <i>smear zone</i> saturada (SZS) e <i>smear zone</i> não saturada (SZNS).	114
Figura 58. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF T-01, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação $R^2$ para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).	117
Figura 59. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-09, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação $R^2$ para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).	118
Figura 60. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-22, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação $R^2$ para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).	119
Figura 61. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-01, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação $R^2$ para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 02 trechos (conforme Tabela 1).	121
Figura 62. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-13, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação $R^2$ para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).	122
Figura 63. Zoneamento da área-fonte com base nos valores de $R^2$ obtidos por regressão linear entre os pares de canais Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4. A zona central é delimitada pelos pontos com elevada correlação entre todos os canais, e a zona periférica indicada pelos pontos com elevada correlação entre os canais Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4.	124
Figura 64. <b>(A)</b> Polígono referente à área-fonte delimitada em trabalhos anteriores. <b>(B)</b> Novo limite proposto da área-fonte, de acordo com resultados de fluorescência induzida por laser.	126
Figura 65. Modelo Conceitual Simplificado da Contaminação por QAV elaborado a partir dos resultados de fluorescência induzida por laser.	127

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Dados de intensidade de fluorescência dos quatro canais (Ch1, Ch2, Ch3 e Ch4) expressos em picovolt segundo (pVs) e em porcentagem em relação à intensidade máxima expressa em %RE e em pVs, bem como a relação entre os canais Ch1/Ch4 dos valores em pVs. Também são apresentados os valores das medidas de tendência central média, mediana e desvio-padrão dos resultados..... 89
- Tabela 2. Valores de  $R^2$  calculados para diferentes trechos de profundidade, individualizados de acordo com o espectro de intensidade de fluorescência e aspectos das *waveforms*, e para o trecho total da sondagem, considerando as seis combinações possíveis para os quatro canais de comprimentos de onda..... 93
- Tabela 3. Dados de monitoramento de NA e NO em poços de monitoramento existentes na área-fonte de QAV, medidos em três períodos: Setembro/2015, Março/2017 e Dezembro/2017..... 98

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Dados de profundidade, de contaminação, de NA e observações sobre os 21 perfis de LIF realizados nas três campanhas. ....	95
Quadro 2. Conjuntos de pontos de LIF e poços de monitoramento escolhidos para correlação de dados de NA, fase livre e concentração de naftaleno.....	107



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>22</b>
<b>1.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>22</b>
1.2.1	GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA	24
1.2.2	PLUVIOMETRIA	25
1.2.3	ÁREA-FONTE	28
<b>2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA</b>	<b>31</b>
<b>2.1</b>	<b>FLUORESCÊNCIA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAH)</b>	<b>34</b>
<b>2.2</b>	<b>FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER – LASER-INDUCED FLUORESCENCE (LIF) / ULTRA-VIOLET OPTICAL SCREENING TOOL (UVOST®)</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>DISTRIBUIÇÃO E TRAPEAMENTO DE LNAPL NO MEIO POROSO</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL EM ALTA RESOLUÇÃO – HRSC (HIGH RESOLUTION SITE CHARACTERIZATION)</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>64</b>
<b>5.1</b>	<b>PERFILAGENS LIF UTILIZANDO EQUIPAMENTO UVOST®</b>	<b>64</b>
<b>5.2</b>	<b>ENSAIO DE BANCADA EM LABORATÓRIO</b>	<b>70</b>
<b>5.3</b>	<b>ENSAIOS DE LIF EM AMOSTRAS DE MINERAL E ROCHA</b>	<b>71</b>
<b>5.4</b>	<b>MONITORAMENTO DE NÍVEL D'ÁGUA (NA) E NÍVEL DE ÓLEO (NO) NOS POÇOS DE MONITORAMENTO</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>73</b>
<b>6.1</b>	<b>RESPOSTA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER</b>	<b>73</b>
6.1.1	ENSAIO PRÉVIO DE BANCADA	73
6.1.2	PERFIS DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA DE PONTOS NA ÁREA FONTE	74
6.1.3	RESULTADOS QUALITATIVOS DOS PADRÕES DAS WAVEFORMS	86
6.1.4	AValiação de FALSO-POSITIVOS	91
<b>6.2</b>	<b>MONITORAMENTO DE NÍVEL D'ÁGUA (NA) E NÍVEL DE ÓLEO (NO) EM POÇOS</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>DISCUSSÕES</b>	<b>102</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>128</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>130</b>
	<b>APÊNDICE I</b>	<b>143</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A Constituição Federal do Brasil, em seu Artigo 225 (BRASIL, 1988), garante a toda população brasileira o direito de habitar em um meio ambiente que seja ecologicamente equilibrado, condição esta essencial para garantir sua qualidade de vida. Este mesmo artigo também confere ao poder público e à coletividade o dever de defender e preservar o meio ambiente para as futuras gerações.

No entanto, um fator que vai de encontro a esse direito é a existência de áreas contaminadas, o que acarreta, reconhecidamente, elevados prejuízos ao meio ambiente, ao bem estar da população afetada, bem como à economia, motivando assim a elaboração de políticas de gestão ambiental que sejam adequadas e viáveis; com isso, ações efetivas devem ser adotadas, permitindo que tais áreas possam ser declaradas aptas para exercer suas funções naturais originais ou para que novas funções específicas sejam selecionadas com base nos resultados de recuperação alcançados.

Sánchez (1998; 2001; 2006) definiu uma área contaminada como aquela em que ocorre um tipo particular de degradação. Para esse autor, áreas degradadas são áreas em que ocorrem: desequilíbrio dos processos naturais, supressão de componentes essenciais para manutenção das funções ecológicas, presença de substâncias perigosas para a saúde humana ou para o ecossistema e perturbação sentida como danosa ou indesejável.

CETESB (2001), em seu Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, define área contaminada como uma área com contaminação comprovada causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nela “tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural”, caracterizando impactos negativos sobre os bens a proteger, com importante destaque para a transição dos contaminantes entre os diversos compartimentos e elementos do meio.

No Estado de São Paulo, a Lei N° 13.577 de 08 de julho de 2009, no Art. 3° Inciso II, uma área contaminada é definida como:

área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de matéria em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger (SÃO PAULO, 2009).

Uma vez que uma área contaminada pode ser considerada como um tipo de área degradada, é possível adotar mecanismos legais federais como medidas para o gerenciamento ambiental, tal como a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA) estabelecida pela Lei N° 6.938 de 31 de agosto de 1981 (BRASIL, 1981), que considera o meio ambiente um patrimônio público que deve ter seu equilíbrio assegurado e protegido, e também estabelece obrigações de recuperação e/ou indenização dos danos causados ao meio ambiente por parte do poluidor e predador.

A Lei N° 9.605 de 12 de fevereiro de 1998 (BRASIL, 1998), conhecida como Lei de Crimes Ambientais, também determina sanções penais e administrativas para qualquer pessoa, física ou jurídica, que cometa condutas e/ou atividades consideradas lesivas ao meio ambiente, cabendo ao mesmo a responsabilidade pela recuperação das áreas degradadas.

No Estado de São Paulo vem sendo observado crescimento na identificação de áreas contaminadas. De acordo com o Cadastro de Áreas Contaminadas do Estado de São Paulo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), em 2002, primeiro ano da divulgação da lista de áreas contaminadas e reabilitadas, foram registradas 255 áreas contaminadas no Estado e, a última atualização, disponibilizada em dezembro de 2019, já relaciona 6285 áreas contaminadas, ou seja, um crescimento de 2365% em 17 anos. Considere-se ainda que desse total 71% ou 4475 são áreas onde estão instalados postos de combustíveis, 20% ou 1220 são áreas industriais e os demais 9% se referem às atividades de comércio, disposição de resíduos, acidentes, agricultura ou de origem desconhecida (CETESB, 2019).

---

De acordo com dados da CETESB (2019), os principais grupos de contaminantes encontrados no Estado de São Paulo são combustíveis automotivos e solventes aromáticos, especialmente Benzeno-Tolueno-Etilbenzeno-Xilenos (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAH), metais, hidrocarbonetos totais de petróleo (*Total Petroleum Hydrocarbons* - TPH) e solventes halogenados. Quando se considera esses principais grupos relacionados aos hidrocarbonetos derivados de petróleo e seus produtos de origem mais comuns, fica evidente a influência da atividade de armazenamento e revenda de combustíveis (CETESB, 2019).

O crescimento observado no número de áreas contaminadas é decorrente principalmente de ações da CETESB, dentre elas, a efetivação de procedimentos de investigação de passivos ambientais de atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas ao longo das duas últimas décadas, como definidas na Resolução SMA N° 10 de 08 de fevereiro de 2017 (SÃO PAULO, 2017), constituindo parte essencial de um sistema de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC).

O passo inicial do GAC é o estabelecimento e caracterização do modelo conceitual da área, considerando o meio físico e o cenário potencial de contaminação. Embora um modelo conceitual seja uma simplificação do cenário real, este é imprescindível para o entendimento da complexidade dos meios que podem ser afetados pela contaminação.

O meio físico apresenta comportamento temporal dinâmico e características intrínsecas que atuam distintamente ou em conjunto em cada um de seus compartimentos (matriz sólida, líquida ou gasosa). A existência de heterogeneidades e descontinuidades geológicas, bem como comportamentos isotrópicos ou anisotrópicos, influenciam a variabilidade espacial das propriedades da área em estudo (DE MARSILY *et al.*, 2005), inclusive das concentrações e do transporte dos contaminantes; como consequência, há maior dificuldade em se identificar e quantificar os contaminantes, tornando mais complexo o entendimento completo do cenário de contaminação e da definição da melhor alternativa de remediação da área contaminada (FORD *et al.*, 2007).

---

Um dos principais grupos de contaminantes, os hidrocarbonetos, quando liberados a partir de acidentes em superfície ou em subsuperfície (vazamentos em sistemas de armazenamento subterrâneos, aéreos ou móveis, rompimentos de tubulações subterrâneas ou aéreas, lançamentos de produtos oleosos ou efluentes, entre outros), atingem o meio subsuperficial em quantidade suficiente para permitir a migração vertical pela ação da gravidade e da pressão de entrada nos poros, podem alcançar a zona saturada em água e promover, assim, o deslocamento da água e do ar contidos nos poros ao longo do trajeto. Nesse caso, podem se acumular como fase líquida não aquosa imiscível (*Non-Aqueous Phase Liquid* - NAPL), frequentemente menos densos que a água (*Light Non-Aqueous Phase Liquid* - LNAPL), nas formas residual e livre (MERCER e COHEN, 1990).

Entretanto, sabe-se que o nível da água (NA) da zona saturada não é constante no tempo, mas oscila pela alternância de eventos de recarga em períodos chuvosos e de rebaixamento por drenagem em períodos de estiagem. Essa oscilação sazonal e cíclica promove a redistribuição vertical dinâmica do NAPL, delimitando uma zona de espalhamento ou *smear zone*, em que ocorre uma sucessão de eventos de migração de NAPL para níveis mais profundos da zona saturada, durante o descenso do NA, e seu aprisionamento em frações descontínuas como bolhas e gânglios na rede porosa, pela ação de forças capilares, com a elevação do NA (CHOMPUSRI, RIVETT e MACKAY, 2002).

Diante desse panorama, vem sendo necessária a realização de investigações que tenham abordagens sistemáticas, inclusive com extensivo levantamento de dados em escala compatível com a boa resolução espacial, além de integração de informações obtidas por métodos diretos e indiretos, para que os modelos conceituais elaborados sejam mais representativos e mais próximos da realidade do meio físico local, do cenário de contaminação presente e dos processos de migração dos contaminantes nesses meios.

A Decisão de Diretoria DD Nº 038/2017/C de 07 de fevereiro de 2017 (CETESB, 2017) dispõe sobre três importantes aspectos, o Procedimento para Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas, a revisão do Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas e as Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental.

---

A DD N°38 altera os itens dos dois processos de gerenciamento, a Identificação e a Recuperação de Áreas Contaminadas, indicadas no Cap. 1100 do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001). Nesta DD as etapas de Investigação Detalhada e Avaliação de Risco são reunidas ao processo de Identificação, permitindo assim que ao final destas etapas seja possível decidir sobre a necessidade de se adotar medidas de intervenção.

A DD N°38 versa também sobre o escopo para condução adequada da investigação detalhada, esclarecendo a necessidade de delimitação completa horizontal e vertical das concentrações de contaminantes, determinação dos centros de massa e quantificação das massas das substâncias químicas de interesse (SQI), com resolução adequada. A Observação 1 do item 4.1.5. do Anexo 2 da DD N° 38 contém a recomendação de emprego de métodos de investigação de alta resolução em áreas complexas quanto ao meio físico, distribuição das SQI e delimitação das fontes primárias de contaminação não identificadas em etapas anteriores.

Campanhas de investigação de áreas contaminadas devem e podem ser realizadas com o emprego de técnicas convencionais para caracterização do meio físico e da contaminação, tais como sondagens verticais e instalação de poços de monitoramento para descrição da constituição do meio e para coleta de amostras pontuais sólidas e líquidas. Em áreas de baixa complexidade, essas técnicas podem responder satisfatoriamente sobre o comportamento de contaminantes; entretanto, ainda deixam importantes lacunas de informação na elaboração de modelos conceituais mais realísticos em áreas de média a elevada complexidade (do meio físico e da contaminação), principalmente no aspecto de delimitação tridimensional da contaminação e na determinação da *smear zone*, uma vez que a densidade dos dados coletados é baixa e descontínua.

A baixa densidade de dados em área e em profundidade eleva a incerteza associada ao processo de interpolação, levando a resultados menos precisos. Para contornar essa situação, no decorrer das últimas décadas têm sido desenvolvidas técnicas mais avançadas, precisas e acuradas, denominadas técnicas de alta resolução para caracterização da área, ou *High Resolution Site Characterization* (HRSC), que se caracterizam pela elevada densidade vertical e horizontal de dados, reduzindo significativamente a incerteza da avaliação da área contaminada.

As técnicas de alta resolução se caracterizam, dentre diversos fatores, pela determinação *in situ* de parâmetros em curtos intervalos verticais, com amostragem praticamente contínua. Dentre as técnicas de alta resolução existentes, a fluorescência induzida por laser, ou *Laser-Induced Fluorescence* (LIF) é adequadamente aplicada para identificação de espécies oleosas que contenham PAH em sua constituição.

A área de estudo foi escolhida por apresentar contaminação por querosene de aviação (QAV), constituído em parte por PAH, com resposta satisfatória de emissão de fluorescência quando excitado por uma onda eletromagnética na faixa da luz ultravioleta.

Assim, o presente trabalho buscou analisar o fenômeno de trapeamento de QAV, fazendo para tanto o uso da técnica de fluorescência induzida por laser, com o objetivo de identificar e delimitar verticalmente o LNAPL presente na *smear zone*, nas zonas saturada e não saturada do meio subsuperficial.

## 1.1 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a ocorrência do contaminante QAV em subsuperfície quanto ao trapeamento e redistribuição vertical em função da oscilação sazonal do NA, utilizando a técnica de LIF, por meio de perfilagens contínuas com método de cravação contínua (*direct push*). Para cumprir este objetivo, foram estabelecidas as seguintes ações:

- a) Identificar a distribuição de QAV na área de estudo, considerando a resposta de intensidade de fluorescência do LNAPL;
- b) Avaliar o fenômeno do trapeamento de LNAPL na zona saturada, integrando as respostas de intensidade de fluorescência com a oscilação sazonal do NA registrado em poços de monitoramento a partir de 2002;
- c) Integrar as respostas de intensidade de fluorescência com resultados analíticos de amostras de água subterrânea coletadas ao longo do período de monitoramento da área; e
- d) Elaborar o Modelo Conceitual Simplificado da Área de Estudo ao final da etapa de investigação de alta resolução.

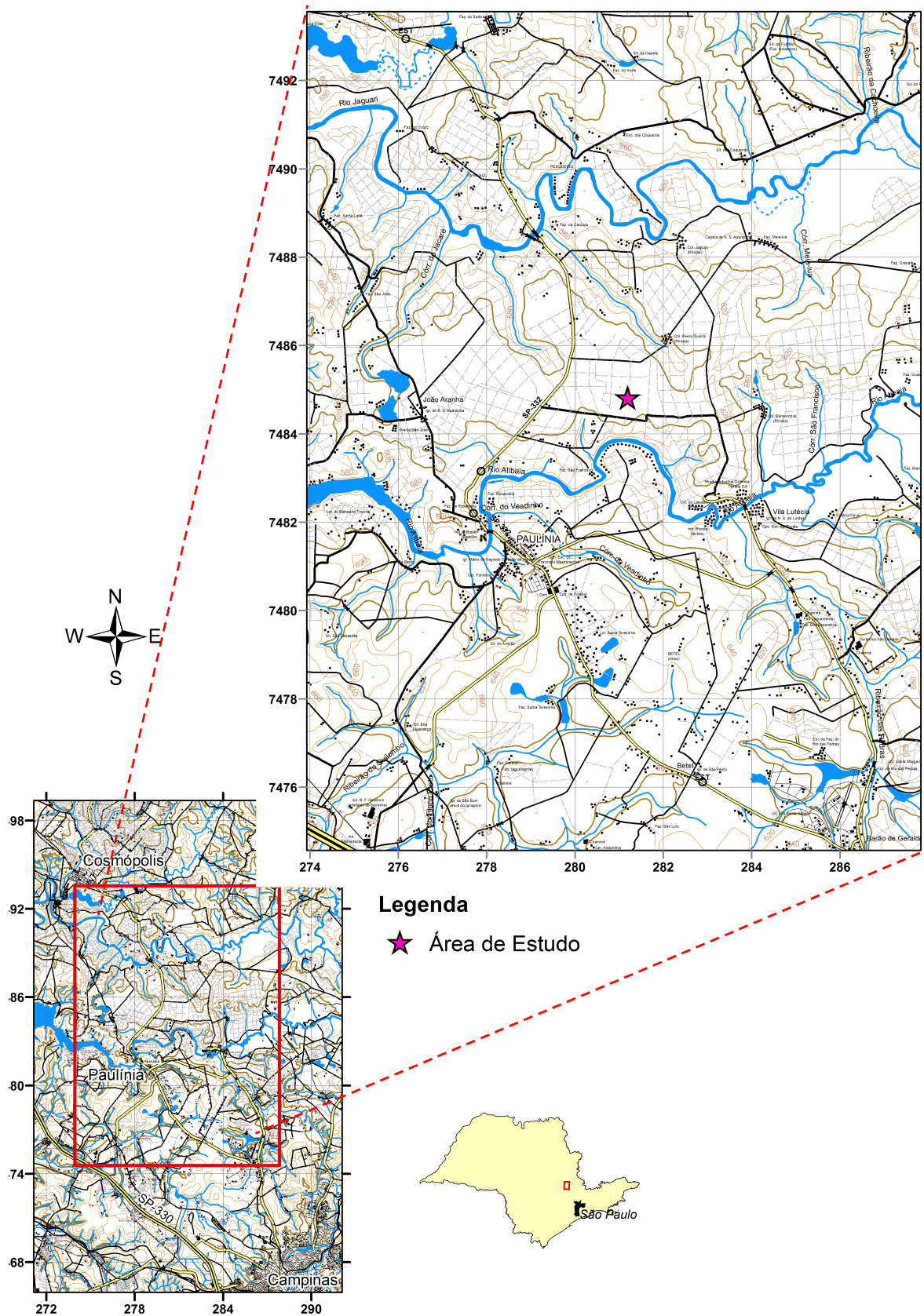
## 1.2 Caracterização da Área de Estudo

A área de estudo está localizada na região de Campinas (SP), no município de Paulínia (Figura 1).

A área contaminada está contida dentro do limite industrial da empresa cedente da área de estudo, especificamente na região sudeste da planta industrial, com área de 81.000 m<sup>2</sup>.



Figura 1. Localização do município de Paulínia (SP) na Região Metropolitana de Campinas (mapa inferior); no destaque, o município de Paulínia com a localização da área de estudo (mapa superior).



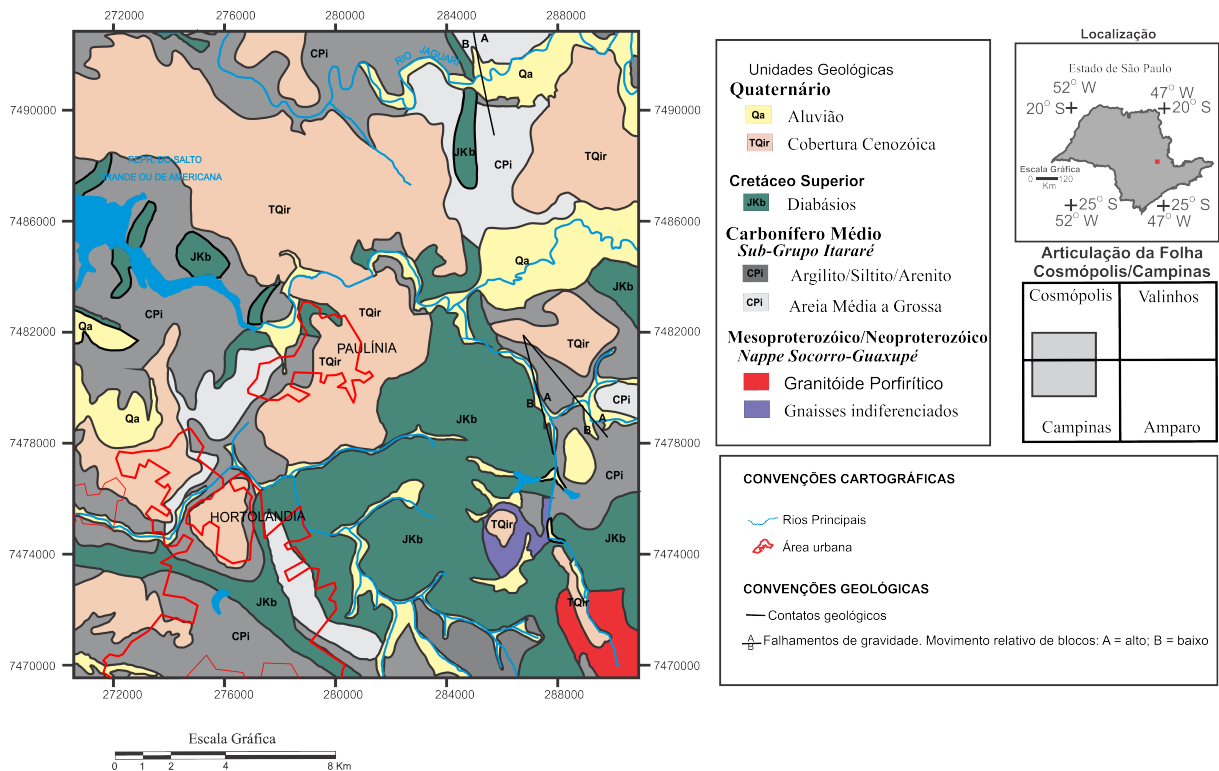
Fonte: Isler *et al.* (2018).

### 1.2.1 Geologia e Hidrogeologia

Na região de interesse são identificadas duas províncias estruturais – Província Mantiqueira, representando o Embasamento Cristalino, e Província do Paraná ou Bacia Sedimentar do Paraná. O Embasamento Cristalino é representado pela Nappe Socorro-Guaxupé, enquanto a Bacia do Paraná é representada pelas unidades litoestratigráficas Subgrupo Itararé, rochas intrusivas básicas da Formação Serra Geral, depósitos cenozoicos atribuídos à Formação Rio Claro, e outras coberturas e depósitos cenozoicos (Figura 2).

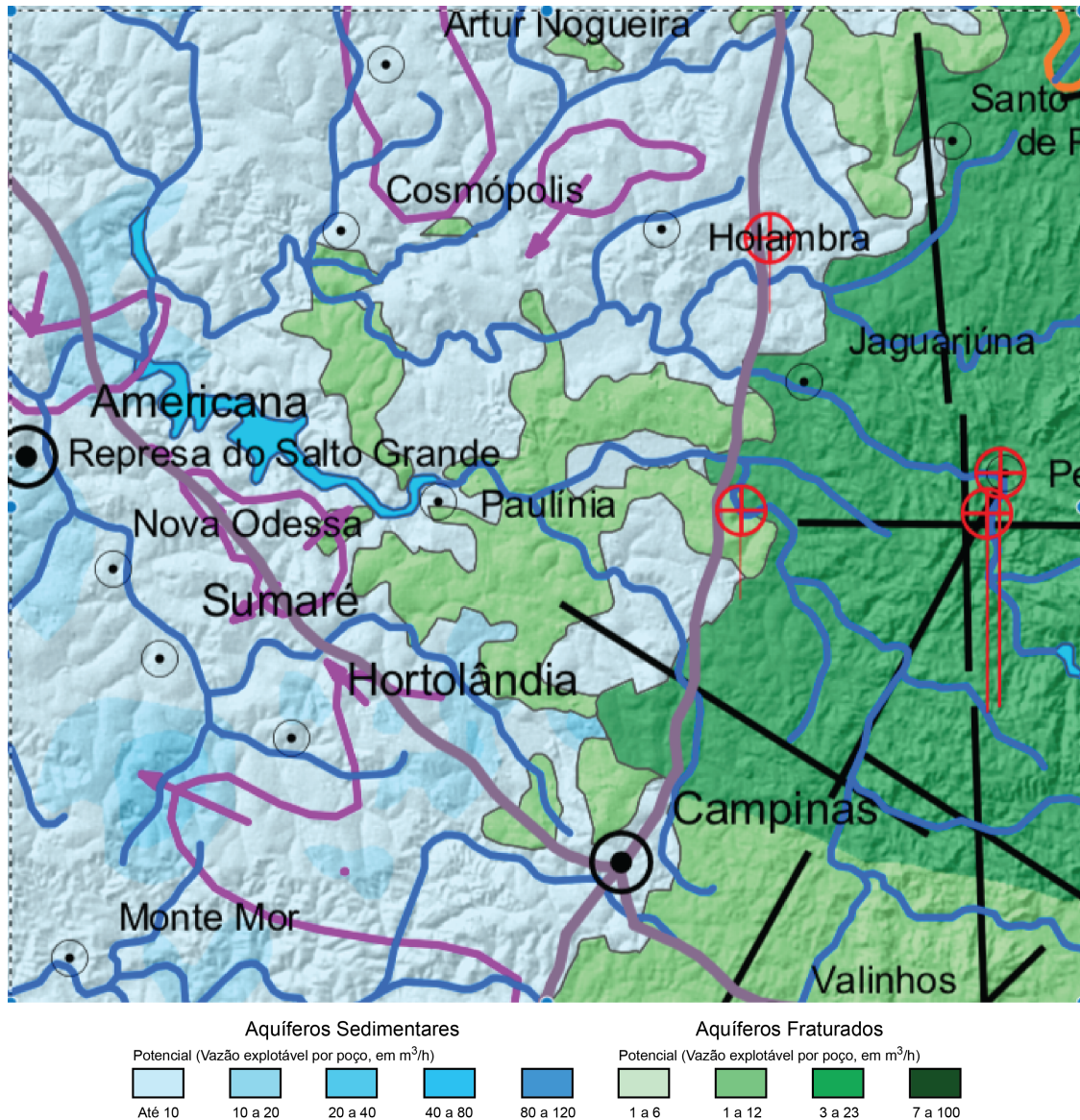
Na região, ocorrem quatro sistemas aquíferos distintos – sistemas aquíferos Cristalino e Serra Geral, formados por rochas intrusivas, de caráter fissural, e sistemas aquíferos Tubarão e Cenozoico, sedimentares (Figura 3).

Figura 2. Mapa geológico da região de Campinas e Paulínia.



Fonte: Teramoto (2015).

Figura 3. Mapa Hidrogeológico da região de Campinas e Paulínia.



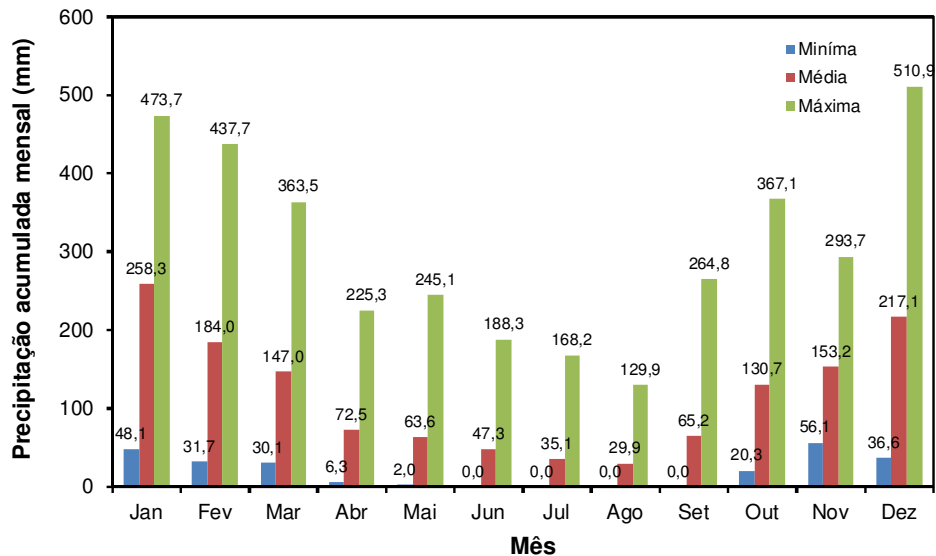
Fonte. DAEE (2007).

### 1.2.2 Pluviometria

A região de Campinas está inserida na zona climática Cwa, segundo Classificação Climática de Köppen-Geiger, do tipo subtropical úmido com inverno seco e verão quente. A média anual das temperaturas é de 21°C.

A média anual da pluviometria é de 1403,9 mm, com concentração das chuvas entre os meses de outubro e março, que concentram aproximadamente 78% da média pluviométrica anual (Figura 4).

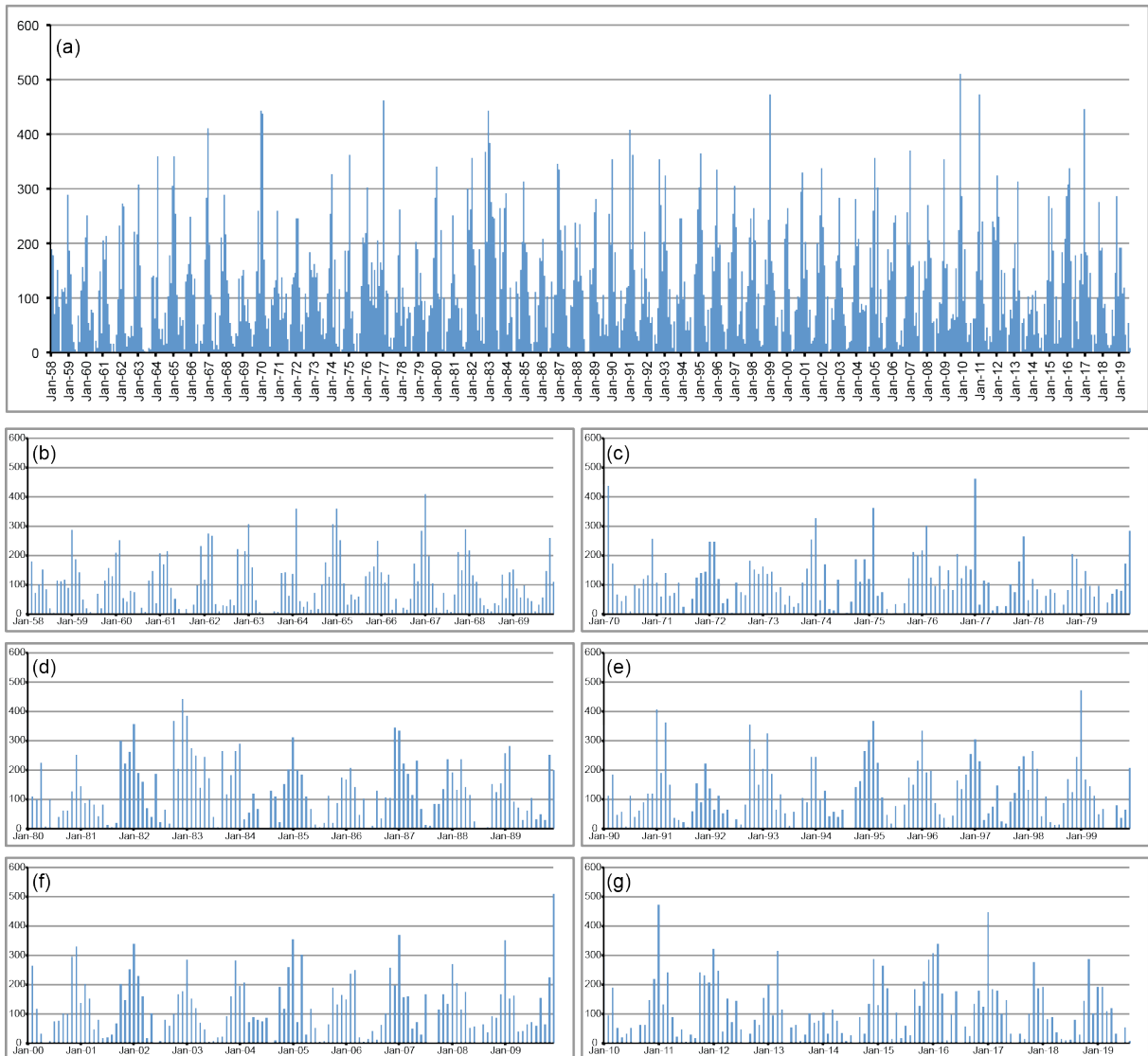
Figura 4. Distribuição das precipitações médias mensais para o período de 01/1958 a 12/2014.



Fonte. Teramoto (2015).

Ao detalhar os dados mensais de pluviometria entre janeiro de 1958 e agosto de 2019 para a estação DAEE prefixo D4-046, localizada na área rural do município de Campinas, distante cerca de 11,6 km a sudeste da área de estudo (Figura 5), é observado um comportamento uniforme no período, com chuvas concentradas entre os meses de outubro e março. Cabe ressaltar os anos mais chuvosos, como os períodos entre outubro/1971 e março/1974, outubro/1975 e abril/1977, outubro/1981 e maio/1984 e outubro/2008 e fevereiro/2010. Outro ponto a se destacar é o período mais seco entre maio/2013 e agosto/2014, em que apenas os meses janeiro e março do ano de 2014 ultrapassaram chuvas acumuladas de 100 mm, indicando uma importante ruptura quanto à recarga dos aquíferos.

Figura 5. Distribuição das precipitações mensais para o período de 01/1958 a 08/2019, para a estação pluviométrica DAEE prefixo D4-046, localizada na Fazenda Monte D’Este, em Campinas, distante 11,6 km a sudeste da área de estudo. (a) Hietograma para o período total, entre 01/1958 e 08/2019; (b) Hietograma para o período entre 01/1958 e 12/1969; (c) Hietograma para o período entre 01/1970 e 12/1979; (d) Hietograma para o período entre 01/1980 e 12/1989; (e) Hietograma para o período entre 01/1990 e 12/1999; (f) Hietograma para o período entre 01/2000 e 12/2009; (g) Hietograma para o período entre 01/2010 e 08/2019.



Fonte. Elaborado pelo autor. Dados: DAEE (2020).

### 1.2.3 Área-Fonte

A área fonte está situada na Formação Rio Claro, constituída por arenitos finos a grossos, siltitos, argilitos e termos intermediários, característicos de sistema fluvial meandrante de clima úmido, com fácies de canal e planície de inundação (MELO *et al.*, 1997; FERNANDES, 1997).

Segundo Teramoto (2015), afloramentos da Formação Rio Claro no entorno da área apresentam, frequentemente, coloração avermelhada ou alaranjada, resultante da presença de óxidos e hidróxidos de ferro na matriz da rocha ou na forma de películas recobrando grãos de areia, além de couraças lateríticas centimétricas no contato entre litologias arenosas e pelíticas.

O aquífero local é do tipo freático, poroso intersticial nas fácies de canal; as fácies de planície de inundação constituem aquíferos. Segundo Teramoto (2007), existe um descompasso de aproximadamente 4 meses entre os máximos valores de precipitação e de ascensão do NA (Figura 6), com fluxo subterrâneo de nordeste para sudoeste, e condutividade hidráulica entre  $10^{-4}$  m/s e  $10^{-6}$  m/s.

O QAV, constituído por hidrocarbonetos entre 9 e 15 átomos de carbono, entre parafínicos e aromáticos, ocorre nas formas residual e livre, e uma fase dissolvida restrita a uma pequena borda, com intenso processo de degradação por atenuação natural após o particionamento dos compostos da fase oleosa para a fase aquosa (TERAMOTO, 2015; TERAMOTO; CHANG, 2017).

O QAV atualmente comercializado no Brasil é dividido em três tipos principais, o QAV-1, querosenes de aviação alternativos e QAV-C (ANP, 2019). Especificamente, o QAV-1 presente na área de estudo é utilizado como combustível de transporte aéreo mundial.

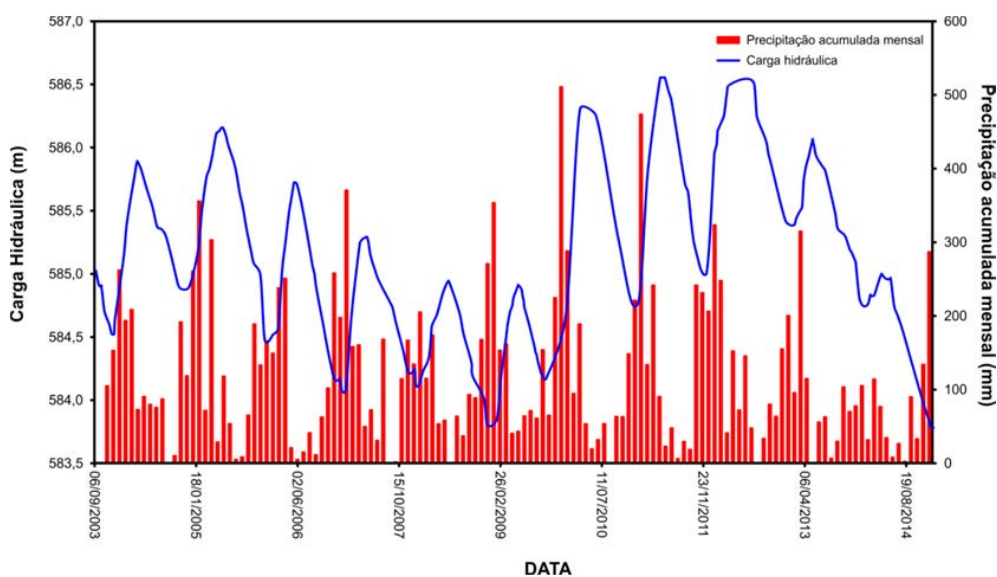
Teramoto (2015) apresentou resultados analíticos de amostras de QAV recém-processado e de QAV oriundo de poços de monitoramento existentes na área de estudo. De acordo com esse autor, o QAV coletado em poços apresenta forte depleção de compostos aromáticos e alifáticos, com destaque para a depleção de BTEX. Compostos PAH não foram analisados pelo referido autor.

De acordo com a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ) versão 08 da Petrobras (PETROBRAS, 2019), o QAV-1 apresenta densidade de  $0,804 \text{ g/cm}^3$ , é insolúvel em água e miscível em outros solventes de petróleo, coeficiente de partição octanol-água ( $k_{ow}$ ) estimado entre 3,3 e 6,0, viscosidade entre 1 e  $2,4 \text{ mm}^2/\text{s}$  a  $40^\circ\text{C}$  e pressão de vapor de  $0,480 \text{ mmHg}$  a  $20^\circ\text{C}$ .

A Resolução ANP N° 778 de 05 de abril de 2019 da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2019) estabelece as especificações do querosene de aviação para comercialização em território nacional. De acordo com esta resolução, o QAV-1 deve apresentar volume máximo de compostos aromáticos de 25% e naftalenos com máximo de 3% em volume.

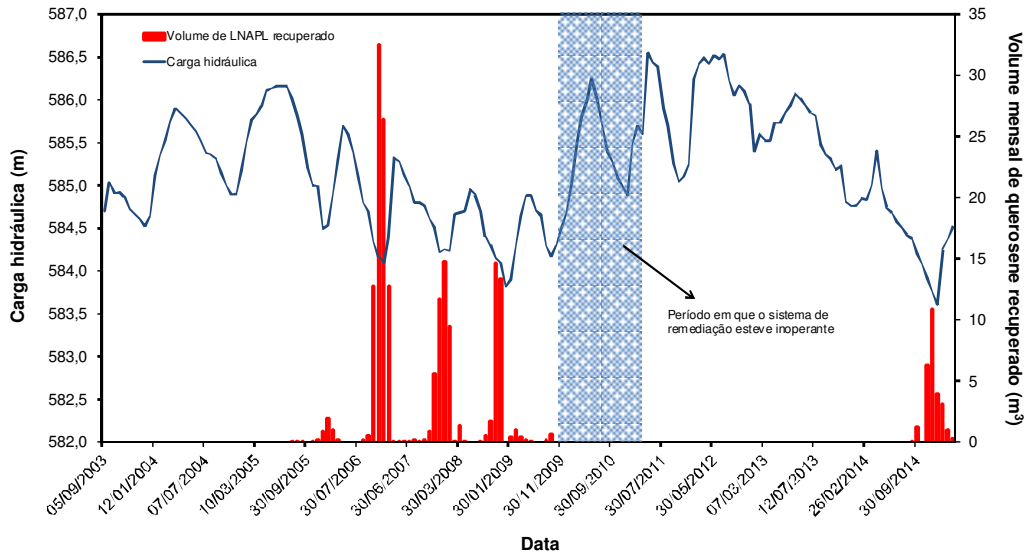
Pede (2009) estabeleceu os primeiros limites da área-fonte e as bases do modelo conceitual da contaminação, mostrando a distribuição de QAV entre as fases residual e livre; devido à oscilação sazonal do NA ocorre o trapeamento e destrapeamento de QAV (Figura 7). O autor estabelece, ainda, que as janelas de remediação para o sistema de bombeamento ocorrem nos períodos de NA baixo.

Figura 6. Precipitações acumuladas mensais (barras vermelhas) e hidrógrafas (linha azul) do poço de monitoramento RE-PM-57, localizado fora da área de influência do sistema de bombeamento, entre os anos de 2003 e 2014, mostrando a sazonalidade da variação da carga hidráulica em decorrência das precipitações.



Fonte. Teramoto (2015).

Figura 7. Recuperação de LNAPL (barras vermelhas) durante o período de operação do sistema de remediação. LNAPL recuperado somente nos intervalos de NA mais baixo (linha azul). Em períodos de NA mais elevado, o LNAPL encontra-se trapeado e não migra para o poço de monitoramento ou de bombeamento. Por análise táctil-visual não se observa contaminação no poço; por análise química pode-se interpretar que o local apresenta somente fase dissolvida.



Fonte. Teramoto; Pede; Chang (submetido).

Teramoto (2015), Teramoto e Chang (2017) e Teramoto e Chang (2019) acrescentaram que a transferência de massa de hidrocarbonetos monoaromáticos ocorre a partir da fase residual trapeada durante os eventos de subida e descida do NA, resultando no melhor entendimento da atenuação natural da área-fonte – *Natural Source Zone Depletion (NSZD)*.

Os estudos destes autores revelam que quase a totalidade da área-fonte é composta por fase residual trapeada, sendo que os hidrocarbonetos leves, especialmente benzeno e tolueno, mais facilmente particionados para a água subterrânea são biodegradados a elevadas taxas pelo processo de redução de ferro trivalente (Fe-III) e por metanogênese pela disponibilidade de oxigênio no ar trapeado em bolhas na zona saturada.

Hidalgo *et al.* (2020), estudando o microbioma na área em questão, indicou que na área contaminada ocorre degradação anaeróbica de benzeno e tolueno, e sugeriu atividade de biodegradação aeróbica na borda da área fonte.



---

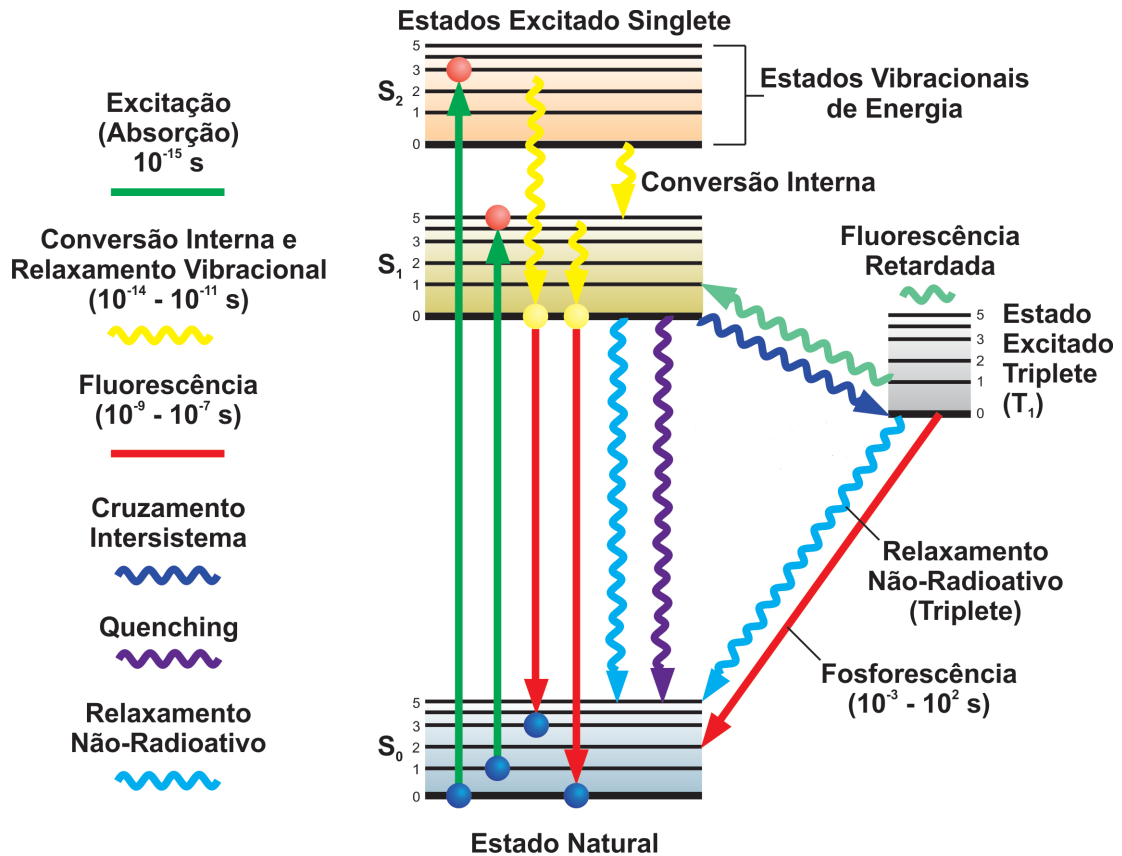
## 2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Compostos que, ao absorverem energia têm a capacidade de emitir resposta eletromagnética correspondente à uma fração da energia absorvida, são denominados fluoróforos, e o processo recebe o nome de luminescência (LIEBERMAN, 2007; PEREZ, 2011; FERREIRA *et al.*, 2014).

Todo fenômeno luminescente é caracterizado por uma energia de excitação a um determinado comprimento de onda  $\lambda$ , ou faixa de comprimentos de onda, e por uma energia de resposta, referida como espectro de emissão (VO-DINH, 1978). Luminescência é o termo geral, e a fluorescência é um tipo possível de emissão de luz por determinada substância, quando esta, após mudar seu estado de energia pela absorção de uma onda de excitação (Figura 8), volta ao estado natural por decaimento não radioativo (LOZANO; YIP; HANSON, 1992), emitindo luz na forma de fótons, com tempo de decaimento entre  $10^{-9}$  s e  $10^{-7}$  s (PEREZ, 2011).

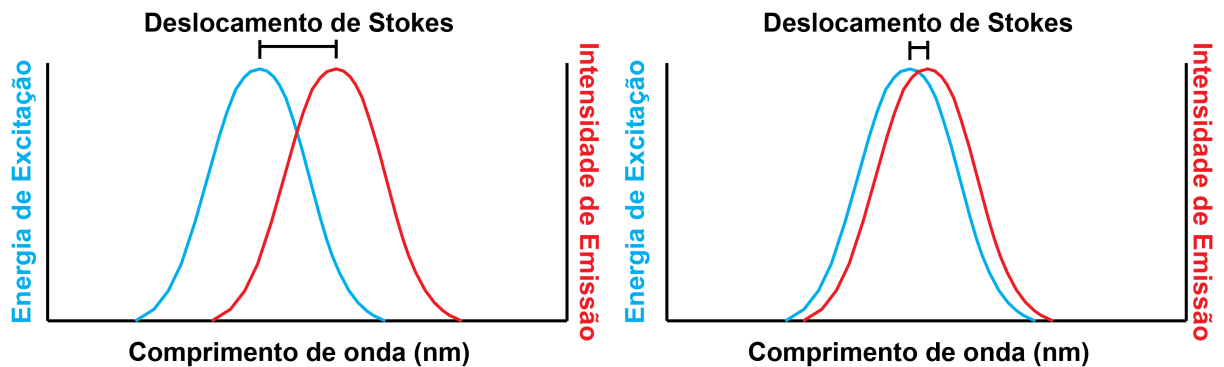
Os comprimentos de onda das energias de excitação e de emissão são diferentes entre si em qualquer fenômeno luminescente (Figura 9); esta diferença é característica de cada substância, sendo denominada Deslocamento de Stokes, pois o fóton emitido carrega menor energia devido às perdas por relaxamento vertical durante as transições entre estados atômicos e, portanto, apresenta maior comprimento de onda quando comparado ao fóton de excitação (VO-DINH, 1978; INMAN e WINEFORDNER, 1982; PAVONI *et al.*, 2014). A Figura 10 ilustra um exemplo do deslocamento de Stokes para a substância laranja de acridina (PAVONI *et al.*, 2014).

Figura 8. Diagrama de Energia de Jablonski. Detalhe para a emissão de fluorescência e fluorescência retardada. Na fluorescência, os elétrons no estado natural  $S_0$  de um determinado fluoróforo absorvem energia, saltando para os estados vibracionais  $S_1$  e  $S_2$  de mais alta energia, e emitem fluorescência ao retornar para o estado natural  $S_0$ .



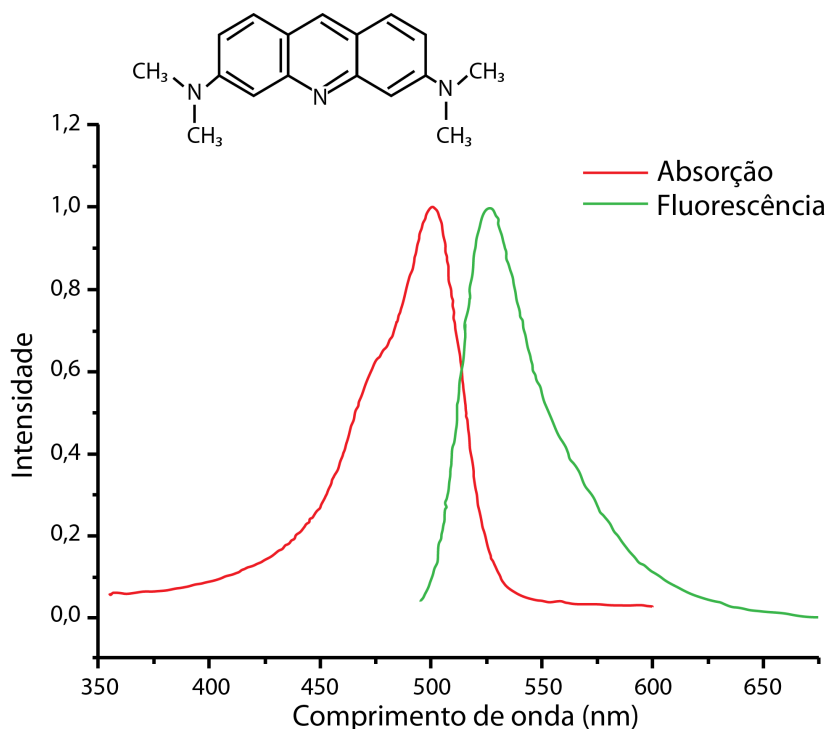
Fonte. Traduzido de Perez (2011).

Figura 9. Deslocamento de Stokes do espectro de emissão de fluorescência em relação ao espectro de excitação, tendo como referência os picos de cada onda. A esquerda, uma molécula com grande deslocamento de Stokes e, a direita, outra molécula com pequeno deslocamento.



Fonte. Pavoni *et al.* (2014)

Figura 10. Espectros de absorção (excitação) e de emissão de fluorescência da substância laranja de acridina (corante de ciclo celular). A laranja de acridina é um composto heterocíclico de nitrogênio com estrutura relacionada ao antraceno (notar a estrutura da molécula na parte superior). A diferença medida no eixo x, entre os picos de absorção e de fluorescência, representa o deslocamento de Stokes entre os espectros.

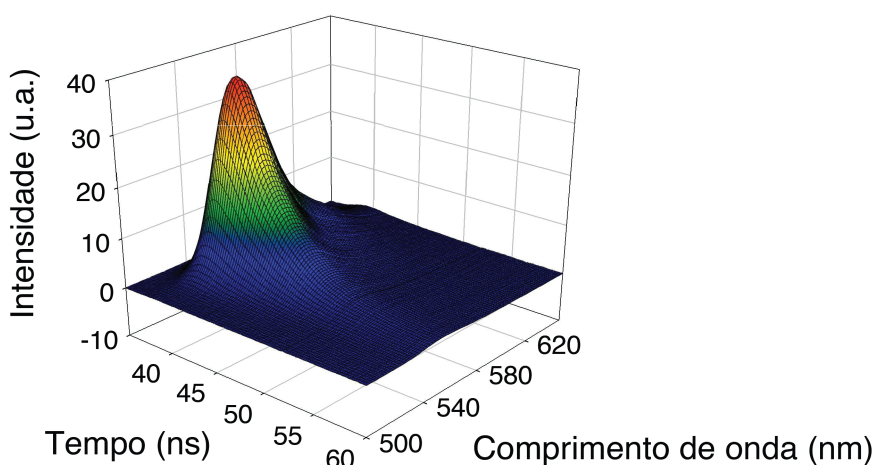


Fonte. Pavoni *et al.* (2014)

Para a adequada interpretação dos resultados de fluorescência, o espectro de emissão deve ser representado de forma multidimensional (Figura 11), comumente tridimensional, com eixos do comprimento de onda, intensidade de luz e tempo de decaimento ( $\tau$ ), resultando em uma matriz comprimento de onda-tempo *Wavelength Time Matrix* (WTM), ou perfil comprimento de onda-tempo-intensidade *Wavelength Time Intensity Matrix* (WTIM) (BUJEWSKI e RUTHERFORD, 1997; LIEBERMAN, 2007).

A matriz WTM (ou WTIM) devidamente interpretada revela características dos fluoróforos presentes no meio, sendo que  $\lambda$  e  $\tau$  indicam os tipos de fluoróforo presentes (aspecto qualitativo), e a intensidade espectral está diretamente relacionada à concentração (aspecto semiquantitativo) (BUJEWSKI e RUTHERFORD, 1997; SINFIELD; GERMAINE; HEMOND, 1999, MCCALL *et al.*, 2006).

Figura 11. Perfil comprimento de onda-tempo-intensidade (WTI) de fluorescência da substância rodamina em etanol, contendo os dados de fluorescência resolvidos no comprimento de onda (em nanômetros) e no tempo (em nanossegundos). Intensidade em unidades arbitrárias (u.a.).

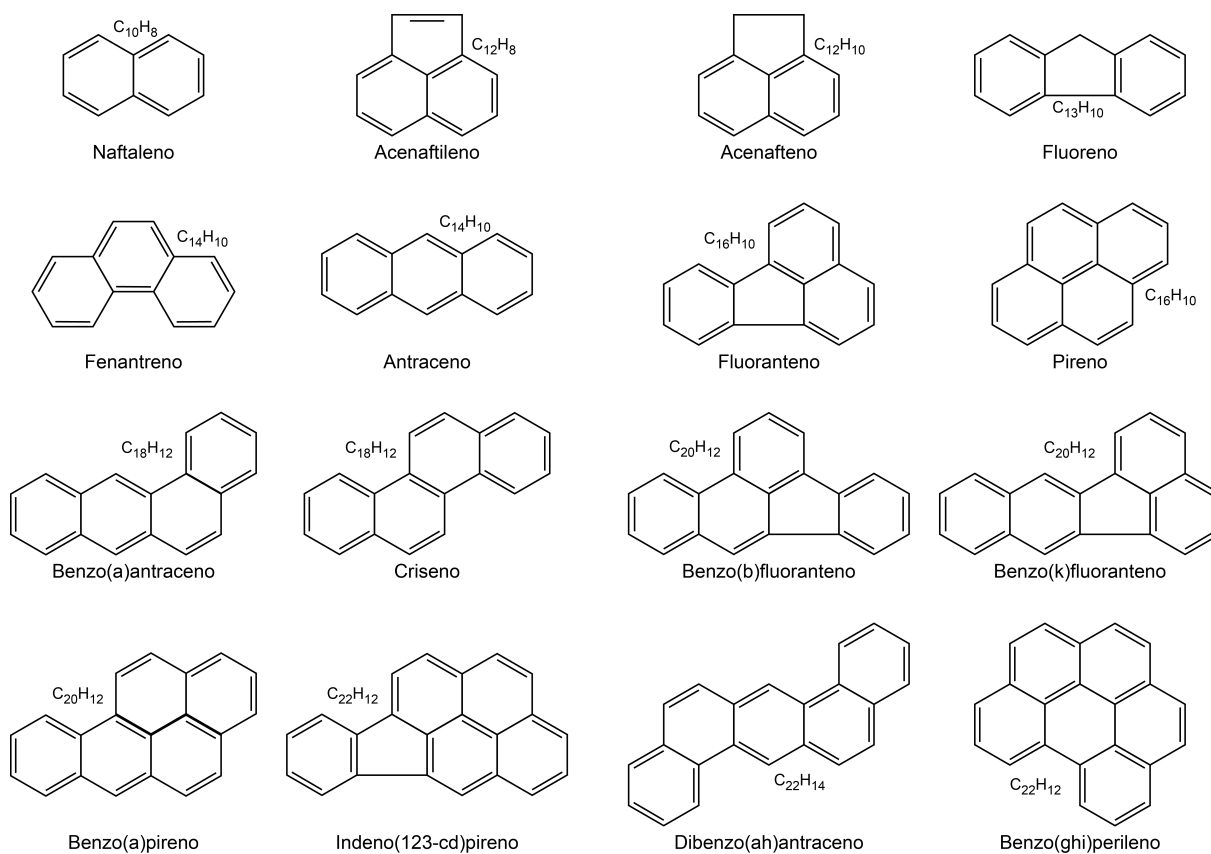


Fonte. Lloyd *et al.* (2010)

## 2.1 Fluorescência de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH)

Grande parte das substâncias conhecidas emitem fluorescência quando excitadas por ondas eletromagnéticas energéticas, como a luz ultravioleta (UV) (SINFIELD; GERMAINE; HEMOND, 1999). O fenômeno da fluorescência é tipicamente observado em moléculas de estruturas que contêm anéis aromáticos. Dentre essas estão os diferentes compostos PAH que são encontrados em petróleo e seus derivados (Figura 12) (MCCALL *et al.*, 2006; LIEBERMAN, 2007).

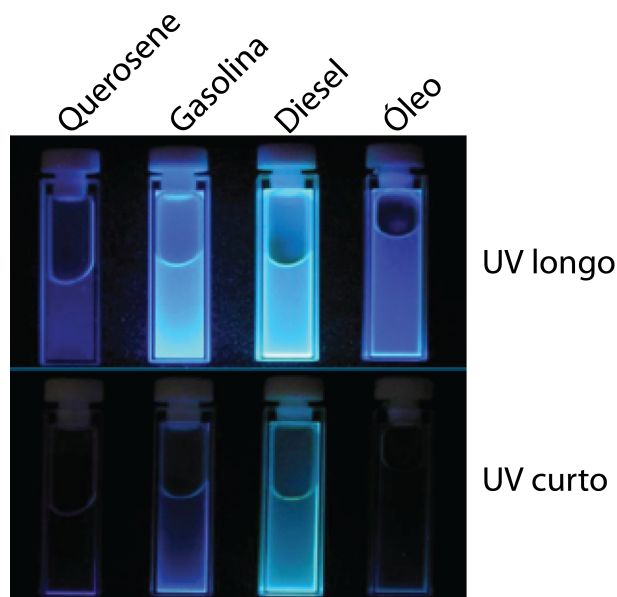
Figura 12. Estruturas químicas dos 16 principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados em investigações ambientais e que possuem valores orientadores estabelecidos nacionalmente.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Estudos anteriores já confirmaram que a espectroscopia de fluorescência é uma técnica eficaz de determinação de PAH em solo e água (NIESSNER *et al.*, 1991). Cada molécula fluorófora emite um espectro de emissão característico de intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação e do tempo de decaimento da emissão, permitindo a sua identificação (SINFIELD; GERMAINE; HEMOND, 1999). Também, diferentes produtos oleosos (hidrocarbonetos), contendo diferentes concentrações de diversos PAH, apresentam distintas intensidades de fluorescência quando iluminados (Figura 13); essas diferenças são proporcionais às concentrações dos contaminantes (KINSEY, 1977; BUJEWSKI e RUTHERFORD, 1997).

Figura 13. Diferentes derivados de petróleo apresentando diferentes respostas de intensidade de fluorescência para uma determinada energia de excitação de mesmo comprimento de onda. As diferentes respostas para gasolina e diesel, mais fluorescentes quando comparados a querosene e óleo, devem-se às composições por diferentes PAH, que mostram melhor interação com a energia de excitação.

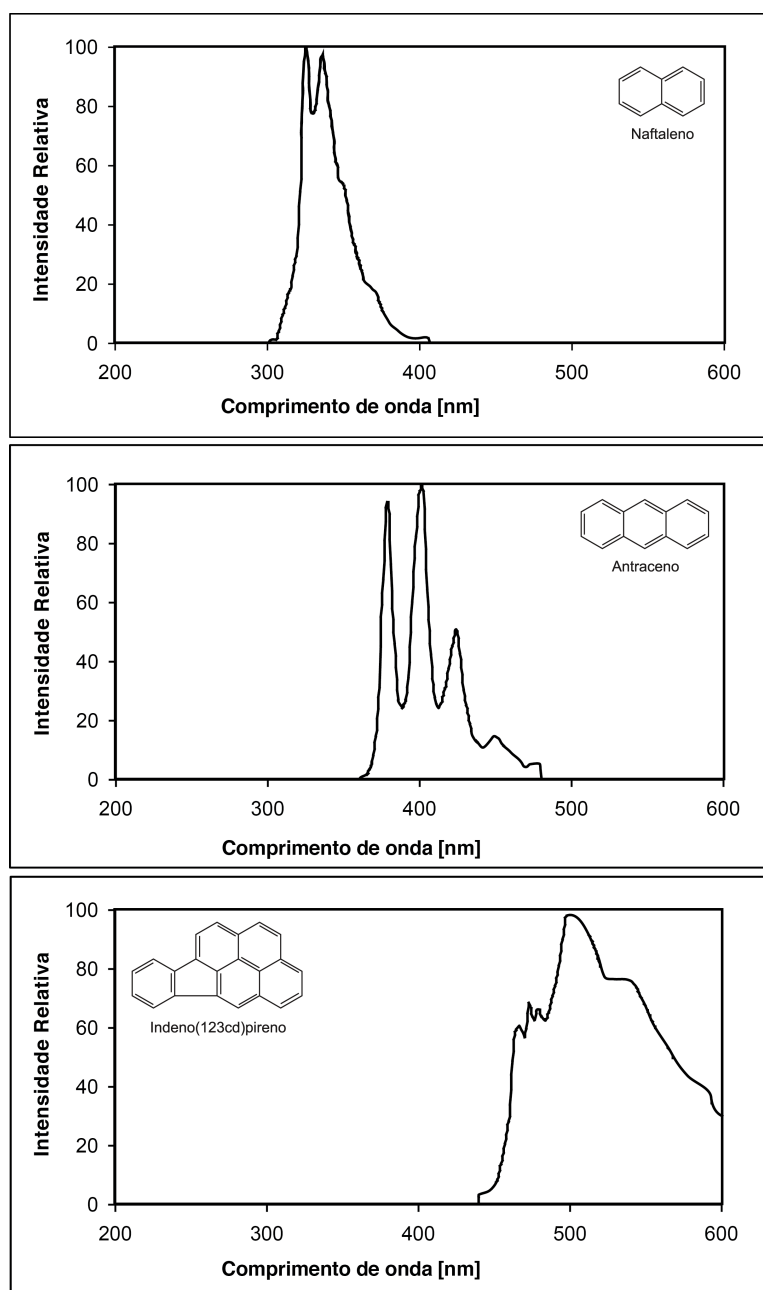


Fonte. St. Germain (2012).

Cada uma das moléculas de PAH em sua forma pura apresenta espectro de emissão característico, o qual independe do comprimento de onda de excitação, uma vez que o fóton da fluorescência sempre é emitido a partir do menor estado vibracional  $S_1$  (ver Diagrama de Jablonski na Figura 8), seguindo a Regra de Kasha (LIEBERMAN, 2007). Contudo, segundo esse mesmo autor, essa afirmação não é válida para misturas de moléculas de PAH pois, nesse cenário, alterações do comprimento de onda de excitação selecionarão quais serão as moléculas excitadas e qual será a intensidade de fluorescência, alterando assim o espectro total de emissão. Kinsey (1977) afirma que alterações no comprimento de onda de excitação induzem fluorescência de diferentes moléculas na amostra sempre que a faixa espectral da fonte de energia sobrepuser a linha de absorção das mesmas. Outro fator característico é a relação proporcional direta entre o comprimento de onda de fluorescência e o tamanho da cadeia policíclica.

A Figura 14 ilustra três exemplos de faixas de comprimento de onda de fluorescência para as moléculas de PAH – naftaleno, antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno.

Figura 14. Espectros de emissão, característicos de intensidade relativa de fluorescência por comprimento de onda, distintos para os compostos naftaleno (acima), antraceno (meio) e indeno(1,2,3-cd)pireno. Observar a relação proporcional direta entre comprimento de onda de fluorescência e tamanho de cadeia policíclica.

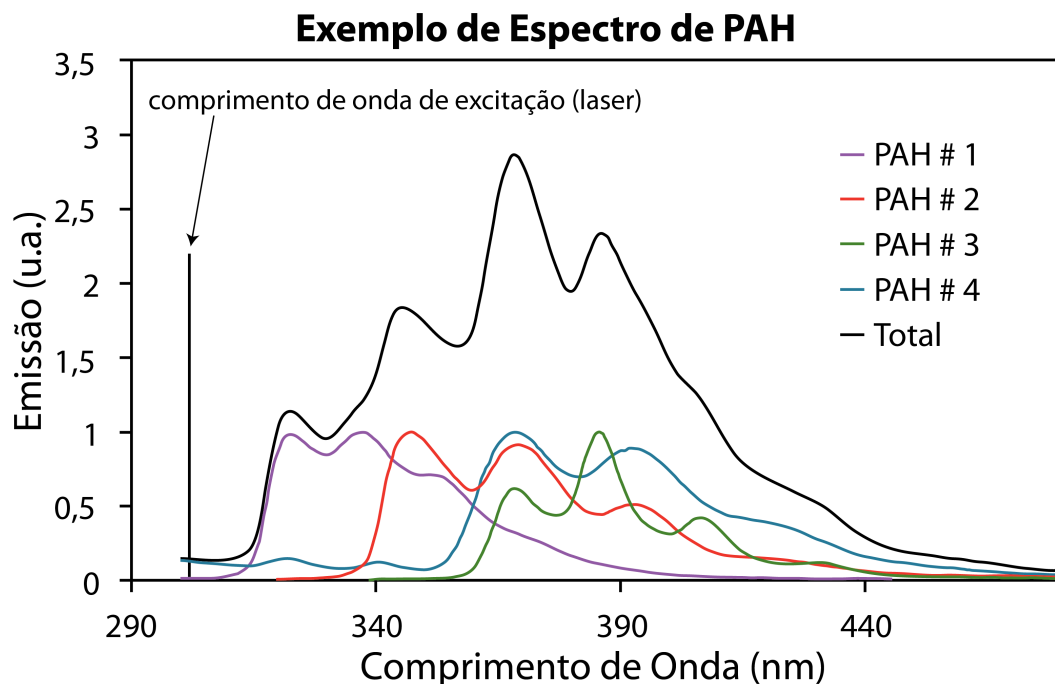


Fonte. Compilado de Cignoli *et al.* (2012).

A Figura 15 ilustra a situação de um espectro resultante de fluorescência em função da mistura de diferentes moléculas de PAH, que constituem um determinado NAPL, cada qual respondendo com seu comprimento de onda específico para a energia de excitação.

Diante dessas informações conclui-se que os limites de detecção dos PAH e, conseqüentemente, da contaminação, dependerão exclusivamente do comprimento de onda eletromagnética de excitação da fonte geradora, culminando em limitações quanto aos equipamentos que buscam detectar a fluorescência do NAPL.

Figura 15. Espectro total de fluorescência resultante de todos os espectros individuais para cada PAH contido no produto analisado, quando excitado pela energia do laser a um determinado comprimento de onda.

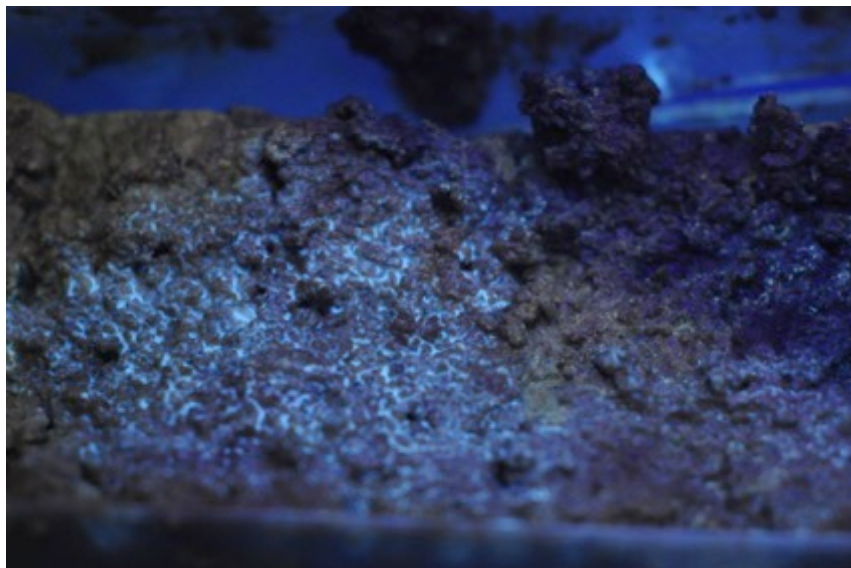


Fonte. Lieberman (2007), St. Germain (2012).

A Figura 16 traz uma fotografia de testemunho de solo contaminado com QAV, que mostra a resposta de fluorescência quando as moléculas de PAH presentes são excitadas por energia no comprimento de onda da luz ultravioleta longa (UV-A), entre 320 nm e 400 nm.



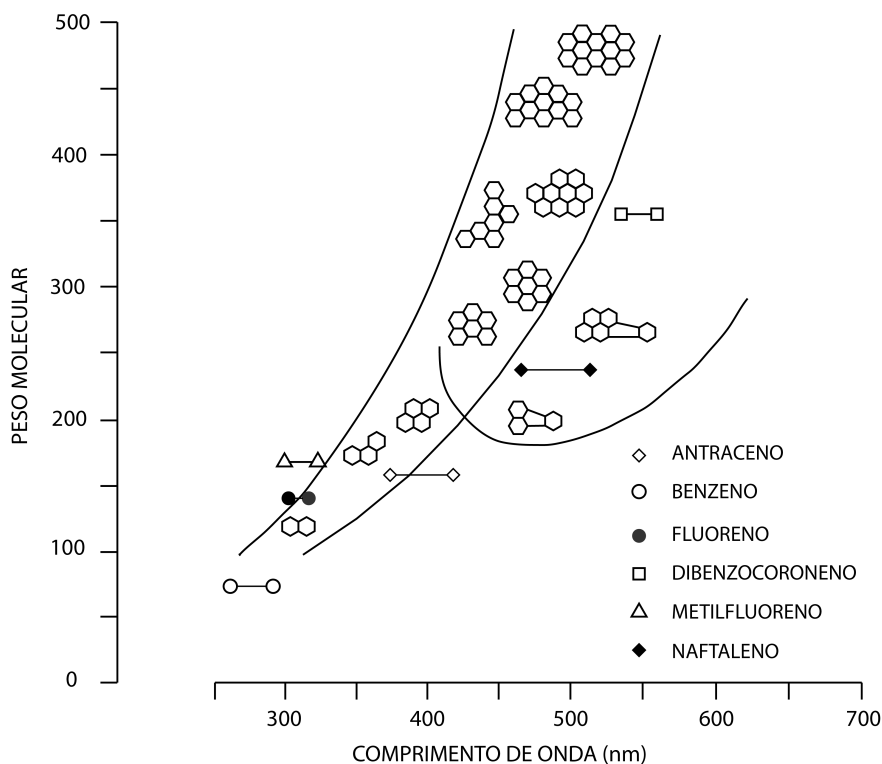
Figura 16. Fotografia convencional mostrando a fase residual de QAV (região de poros emitindo fluorescência na cor azul claro), observada sob “luz negra” (radiação UV-A). As partes não fluorescentes, portanto sem QAV, correspondem à matriz sólida e poros preenchidos somente com água (ou quantidade insuficiente de QAV para identificação da fluorescência pela técnica utilizada).



Fonte. Teramoto (2015).

Outro ponto a ser destacado é a relação proporcional entre peso molecular e comprimento de onda da fluorescência (Figuras 14 e 17), pois moléculas leves tendem a emitir fluorescência em pequenos comprimentos de onda, enquanto moléculas pesadas emitem fluorescência em maiores comprimentos (VO-DINH; GAMMAGE; MARTINEZ, 1981; PATTON e KUHLMAN, 2010). Essa relação também é válida em casos de degradação do LNAPL, com alteração da composição e consequentemente do espectro de fluorescência (MCCALL *et al.*, 2006). É importante ainda observar essa relação para se distinguir os diferentes hidrocarbonetos de cadeias curtas, intermediárias e longas, por meio da discriminação dos diferentes comprimentos de onda de resposta.

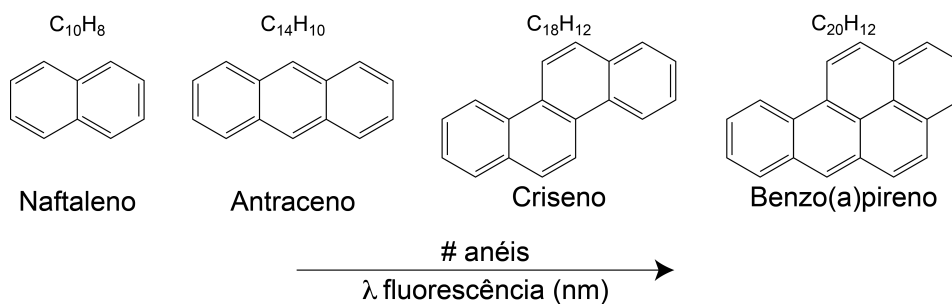
Figura 17. Relação entre o peso molecular de alguns compostos orgânicos e o comprimento de onda da fluorescência. O aumento do peso molecular promove o aumento do  $\lambda$  da fluorescência. A determinação dos diferentes  $\lambda$  permite distinguir faixas de pesos moleculares de contaminantes.



De acordo com St. Germain (2012), a emissão de fluorescência pelos PAH varia com:

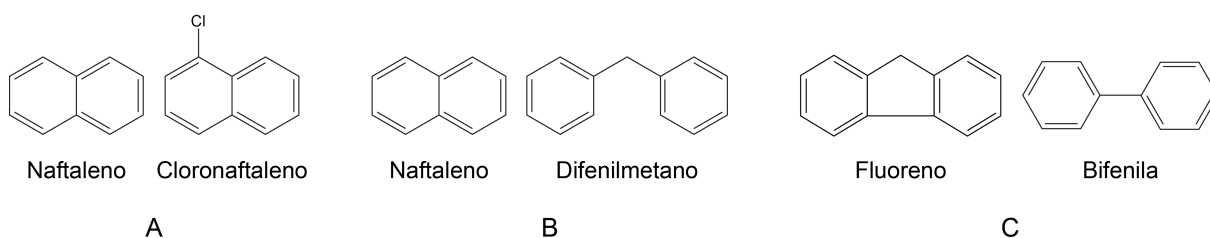
- Tamanho da molécula, dado pelo número de anéis aromáticos (Figura 18);
- Grau de substituição por outros átomos, especialmente halogênios (Figura 19A);
- Grau de condensação da molécula, com maior ou menor compartilhamento entre átomos de carbono (Figura 19B);
- Rigidez estrutural da molécula (Figura 19C).

Figura 18. Relação entre os tamanhos das moléculas de PAH e o  $\lambda$  da emissão da fluorescência.



Fonte. Elaborado pelo autor.

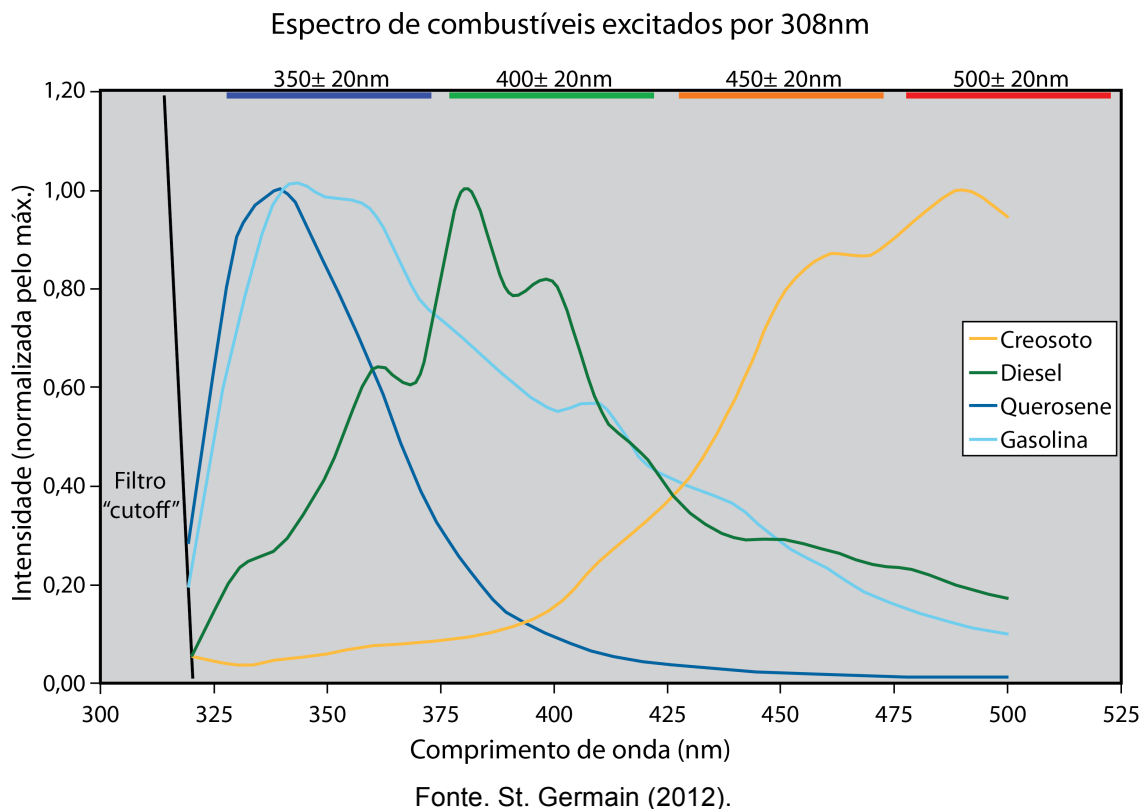
Figura 19. **A-** Substituição de átomos de hidrogênio por átomos de halogênio, nesse caso, cloro. O cloronaftaleno apresenta fluorescência retardada pela ação do átomo de cloro, enquanto que o naftaleno apresenta fluorescência normal. **B-** Grau de condensação, molécula de naftaleno mais condensada que a molécula de difenilmetano. **C-** Rigidez estrutural, sendo que a molécula de fluoreno é mais rígida que a molécula de bifenila.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Como efeito da combinação de espectros de fluorescência individuais dos PAH constituintes de um NAPL tem-se que cada tipo de produto também possuirá um espectro de emissão resultante característico (Figura 20).

Figura 20. Espectro de fluorescência característico para cada tipo de produto derivado de petróleo (Creosoto, Diesel, Querosene e Gasolina). Faixas no topo da figura representam quatro canais de comprimentos de onda distintos (azul: 350 nm, verde: 400 nm, laranja: 450 nm e vermelho: 500 nm) com 20 nm de tolerância. Filtro “cutoff” é um filtro localizado na entrada do sistema de detecção para eliminar ruídos de pequenos comprimentos de onda gerados durante o trajeto da luz de excitação e de emissão.



## 2.2 Fluorescência Induzida por Laser – *Laser-Induced Fluorescence (LIF) / Ultra-Violet Optical Screening Tool (UVOST®)*

LIF é uma técnica aplicada na investigação de áreas contaminadas utilizada na abordagem HRSC; consiste na varredura, *in situ* e em tempo real, de fluoróforos presentes em um determinado meio, que emitirão fluorescência quando excitados por um feixe de laser como fonte de energia eletromagnética. Aqui serão discutidos exclusivamente os fluoróforos PAH.

---

Como visto no capítulo 2.1, moléculas de vários PAH emitem espectros de fluorescência quando excitadas por energia com comprimento de onda na faixa UV, caracterizando a técnica LIF como uma ferramenta apropriada para investigações de alta resolução em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Sinfield; Germaine; Hemond (1999) afirmam que o LIF é um dos métodos mais diretos e práticos para avaliação do conteúdo do poro sem a extração de material de subsuperfície. Para Kinsey (1977), a técnica LIF é tida como uma ferramenta para detecção de quantias mínimas de átomos ou moléculas em específicos estados quânticos localizados nos poros. Assim, pode ser aplicada nas mais variadas situações, como LNAPL residual ou livre, zonas saturada, não saturada e franja capilar, tendo como limitação a não detecção de LNAPL dissolvido em virtude da pequena razão soluto/solvente (LIEBERMAN, 2007).

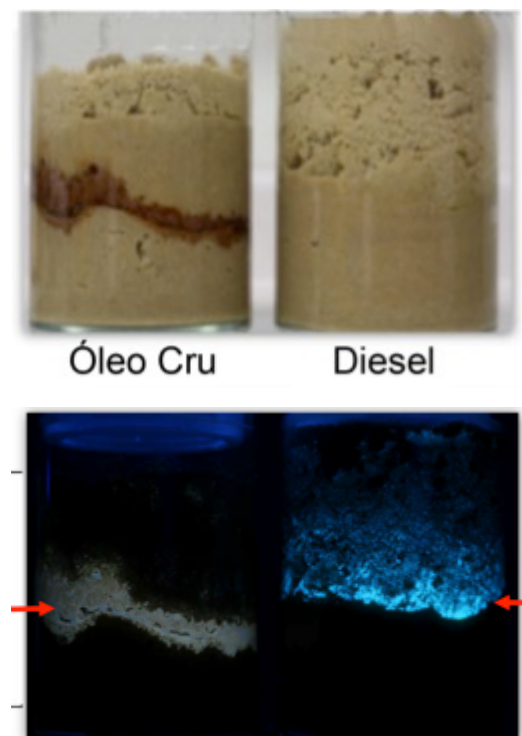
A capacidade de detecção de hidrocarbonetos de petróleo é influenciada principalmente pelo comprimento de onda da fonte de geração de energia. Dessa forma, diferentes comprimentos de onda excitarão moléculas de PAH diferentes e, portanto, a escolha do equipamento deve considerar o contaminante presente no meio e sua faixa de emissão de fluorescência (ST. GERMAIN, 2012; BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014).

Equipamentos de campo para investigação de áreas com a técnica LIF utilizam perfuração por cravação contínua, ou *direct push* (DP) (KINSEY, 1977; SINFIELD; GERMAINE; HEMOND, 1999; LIEBERMAN, 2007), para fornecer, com detalhe, dados qualitativos e semiquantitativos da contaminação subsuperficial (BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014). As respostas dessa técnica são perfis de intensidade de fluorescência em curtos intervalos de profundidade.

A técnica LIF, no entanto, não é capaz de distinguir compostos, uma vez que o espectro de emissão de fluorescência detectado pelos equipamentos é o resultado dos espectros individuais de cada fluoróforo, como ilustrado anteriormente na Figura 15. Contudo, pelas características qualitativas das respostas de fluorescência após separação dos comprimentos de onda da fluorescência em canais com bandas bem definidas, é possível distinguir PAH de cadeias mais curtas, que emitem fótons em comprimentos de onda menores, e PAH de cadeias mais longas, que emitem fótons em comprimentos de onda maiores (ST. GERMAIN, 2012).

Hidrocarbonetos, como o petróleo e seus derivados (querosene, gasolina, óleo diesel, lubrificantes, entre outros), quando excitados por feixe de laser no comprimento de onda de 308 nm (UV) emitem significativa fluorescência em comprimentos de onda maiores, também na faixa da luz UV. A Figura 21 mostra a fluorescência de dois NAPL, óleo cru e diesel, excitadas por outra fonte, que não o laser.

Figura 21. Foto superior: visualização de um modelo em escala reduzida de areia contendo óleo cru (esquerda) em cor castanha característica, e óleo diesel (direita), efetivamente não percebida a olho nu. Foto inferior: mesmos modelos, ora iluminados por luz UV como energia de excitação, com consequente emissão de fluorescência na faixa da luz visível. É possível verificar que o óleo diesel apresenta resposta de fluorescência mais intensa e nítida do que o óleo cru (setas vermelhas na fotografia inferior indicam o produto emitindo fluorescência), uma vez que o óleo cru apresenta hidrocarbonetos de cadeias mais longas, portanto com emissão em maiores comprimentos de onda, gerando o efeito de auto-supressão dos fótons emitidos para o comprimento de onda de excitação.



Fonte. St. Germain (2012).

---

O LIF é considerado uma ferramenta óptica de varredura (*Optical Screening Tool – OST*), sendo aqui utilizado o *Ultra-Violet Optical Screening Tool (UVOST)*, e, portanto, para que a técnica funcione, é necessário que o NAPL esteja dentro do alcance do feixe de laser à medida que a ferramenta é cravada no subsolo.

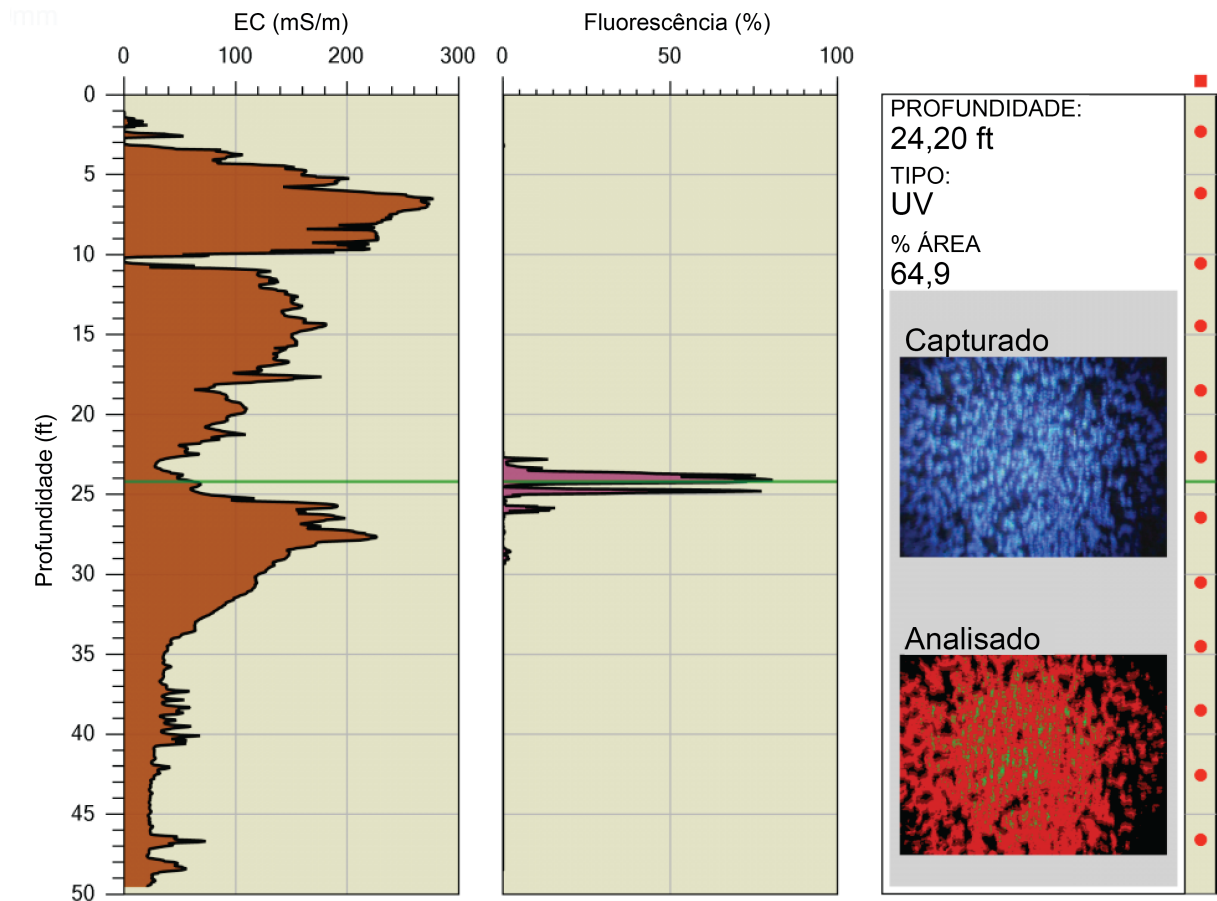
Outros equipamentos se fundamentam na técnica de LIF, com destaque para o *Optical Image Profiler Ultra-Violet (OIP-UV)*, desenvolvido pela empresa Geoprobe, também utilizando o sistema DP. O OIP difere principalmente quanto à fonte de energia e o comprimento de onda de excitação. Este equipamento utiliza como fonte de energia um diodo emissor de luz (*light-emitting diode – LED*), gerando luz UV no comprimento de onda de 275 nm (GEOPROBE, 2020).

O OIP-UV registra a fluorescência emitida por PAH por meio de uma câmera acoplada à ponteira, e as imagens capturadas são interpretadas como porcentagem da área fluorescente em relação à área visível do quadro analisado (Figura 22).

Contudo, em determinadas situações, mesmo que exista NAPL no meio, este pode não ser detectado pelo LIF, uma vez que a resposta da intensidade de fluorescência é influenciada pela granulometria, mineralogia, conteúdo de matéria orgânica e cor do solo (RUDNICK e CHEN, 1998; SINFIELD; GERMAINE; HEMOND, 1999). Sinfield; Germaine; Hemond (1999) demonstraram que a intensidade da fluorescência decresce com a diminuição do tamanho médio das partículas, enquanto que alguns minerais presentes podem absorver energia do feixe de laser. Além disso, materiais mais claros auxiliam na reflexão da fluorescência de volta ao sistema óptico do equipamento de medição, e materiais mais escuros tendem a absorver a emissão da fluorescência.

A técnica LIF, como qualquer outra técnica analítica, apresenta limites de detecção que devem ser considerados quando de seu emprego. Hidrocarbonetos monoaromáticos, como BTEX, apresentam curto tempo de decaimento da fluorescência (SINFIELD; GERMAINE; HEMOND, 1999), bem como fluorescem em menores comprimentos de onda, abaixo de 300 nm (MCCALL *et al.*, 2006), necessitando de maior energia do feixe de laser. Contudo, ondas de pequeno comprimento e maior energia tendem a ser absorvidas mais facilmente pelos materiais no caminho de propagação do feixe (HAMAMATSU, 2007), configurando um limite inferior de detecção (Figura 23).

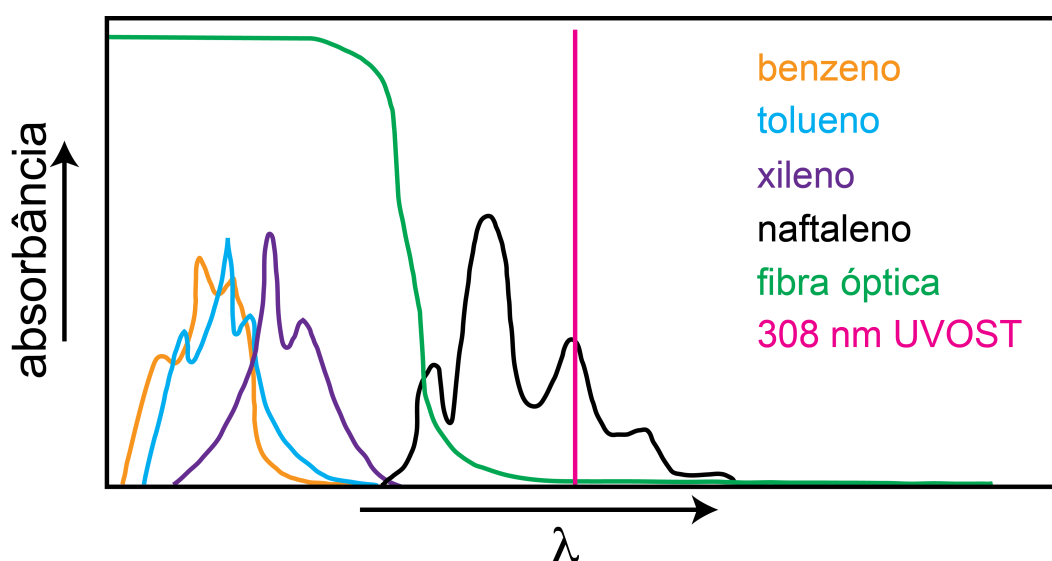
Figura 22. Perfil típico resultante do ensaio com o equipamento OIP-UV da Geoprobe. Gráfico da esquerda: perfil de condutividade elétrica; gráfico central: intensidade de fluorescência, em porcentagem de área iluminada; gráfico da direita: imagem capturada pela câmera acoplada mostrando as áreas com resposta da fluorescência na cor azul, e imagem analisada por pixels convertendo área de fluorescência em área positiva (pixels vermelhos e verdes) e área sem fluorescência em área negativa (pixels pretos).



Fonte. GEOPROBE (2020).



Figura 23. Espectros de fluorescência para compostos monoaromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e para naftaleno (poliaromático). Os espectros para benzeno (laranja), tolueno (azul) e xileno (roxo) possuem comprimentos de ondas de emissão menores do que o comprimento de onda de excitação (308 nm para o equipamento UVOST). O espectro de emissão do naftaleno apresenta uma porção acima do comprimento de onda de excitação, indicando que o mesmo é detectável pelo método empregado. A linha verde refere-se à relação entre absorbância e comprimento de onda para fibra óptica, indicando que para menores comprimentos de onda, a absorbância de energia pela fibra óptica é maior.

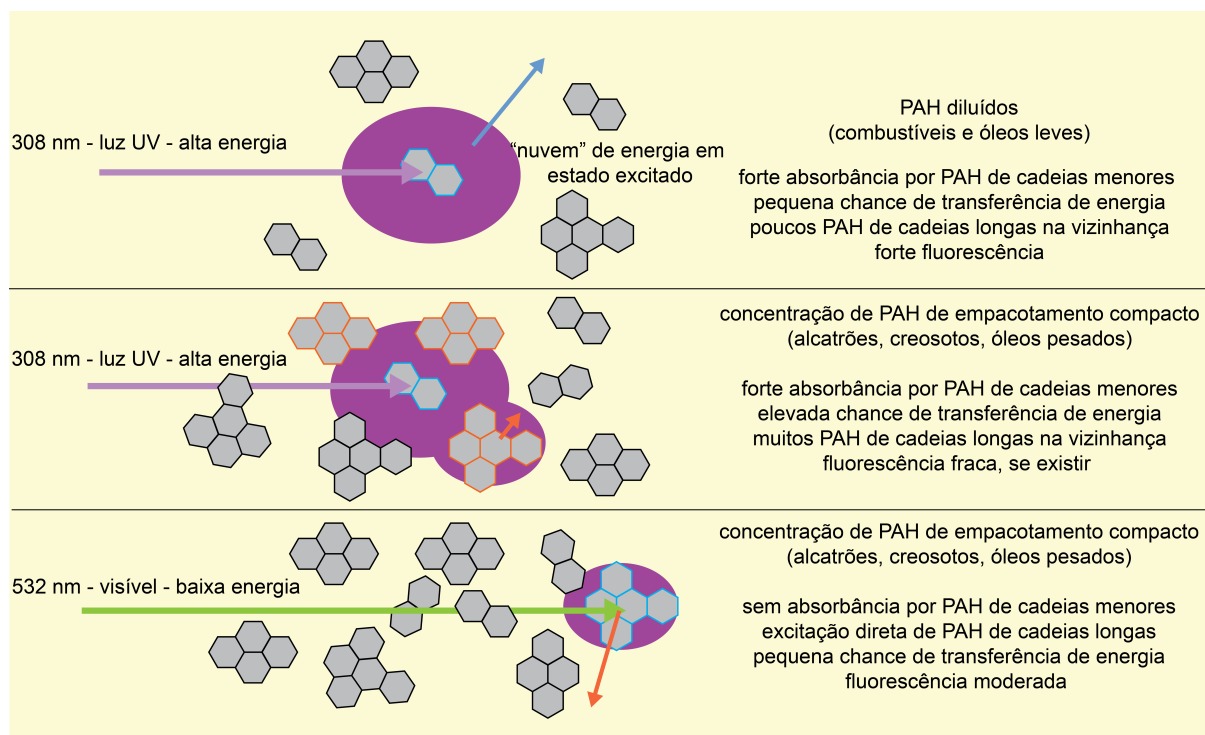


Fonte. St. Germain (2012).

Como os compostos monoaromáticos fluorescem em comprimentos de onda menores que 300 nm, necessitam de maior energia de excitação e o tempo de decaimento da fluorescência é curto, estes compostos não são detectáveis pelo equipamento UVOST, o qual gera luz UV com  $\lambda$  de 308 nm, tampouco pelo equipamento OIP-UV, o qual gera luz UV com  $\lambda$  de 275 nm.

O limite superior é dado pela presença de PAH mais pesados, com longas cadeias policíclicas e maior densidade de moléculas/volume de produto. Para esses PAH, o comportamento da fluorescência difere do esperado (ST. GERMAIN, 2012). A transferência de energia do estado excitado para o estado fundamental dessas moléculas de PAH ocorre em um tempo de decaimento mais curto. Dessa forma, somente os fótons mais superficiais emitidos pelo LNAPL são captados pelo sistema de detecção, enquanto que a maior parcela fica aprisionada dentro do conjunto de moléculas do LNAPL (Figura 24).

Figura 24. Efeito da supressão de fótons pelas moléculas de PAH de cadeias mais longas (limite superior da detecção). PAH mais leves permitem a passagem dos fótons, enquanto que PAH mais pesados absorvem fótons emitidos. A solução para esses PAH é aumentar o comprimento de onda, alterando a intensidade da energia de excitação e de emissão de fluorescência. Setas lilás: feixe de luz ultravioleta; seta verde: feixe de luz verde; setas azul e laranja: fótons de fluorescência emitidos (tamanho da seta indica intensidade de energia do fóton).



Fonte. St. Germain (2012).

Para os casos de NAPL mais pesados, a solução para a detecção da presença de moléculas de contaminantes é alterar o comprimento de onda da luz de excitação para valores maiores, dentro da faixa da luz visível (acima de 380 nm), especialmente na faixa da luz verde (495 nm a 570 nm), tal como o princípio do equipamento TarGOST – *Tar Specific Green Optical Screening Tool* desenvolvido pela Dakota Technologies, o qual excita no comprimento de onda de 532 nm e detecta emissões a 532 nm, 582 nm, 632 nm e 682 nm (KNUDSEN e SAINI-EIDUKAT, 2008), e do *Optical Image Profiler Green (OIP-G)* desenvolvido pela Geoprobe, o qual excita moléculas no comprimento de onda de 520 nm.

---

Ressalte-se aqui que resultados falso-positivos podem ocorrer, uma vez que materiais/substâncias presentes no meio também têm a capacidade de emitir fluorescência dentro do espectro detectado pelo LIF. De acordo com St. Germain (2012), os materiais/substâncias mais comuns são: conchas carbonáticas, calcita e/ou areias calcárias, papel, matéria orgânica, asfalto (piche), carvão, cal e raízes. Segundo o mesmo autor, existem ainda os resultados falso-negativos, devidos aos produtos que, embora sejam capazes, não emitem fluorescência pelos mais diversos motivos, sendo os mais comuns: combustíveis extremamente intemperizados, gasolina de aviação (predomínio de compostos monoaromáticos), alcatrão e creosoto, maioria dos solventes clorados (átomo de cloro eletronegativo suprime a energia do fóton emitido), e fase dissolvida (concentração de moléculas não é suficiente para ser energizada pelo laser).

Além dos limites inferior e superior, e dos problemas de falso-positivos e falso-negativos relacionados à técnica LIF, outra questão a se considerar é o efeito da supressão ou extinção (do inglês, *quenching*). O *quenching* é o fenômeno da supressão de parte da intensidade de emissão de fluorescência e diminuição do tempo de decaimento pela absorção de fótons por outras moléculas não NAPL, presentes no meio iluminado pela energia de excitação (CAMAGNI *et al.*, 1991; BUJEWSKI e RUTHERFORD, 1997; LIEBERMAN, 2007; ST. GERMAIN, 2012). Os supressores ou *quenchers* mais comuns no meio são oxigênio, NAPL pesados, moléculas contendo halogênios, umidade, matéria orgânica e alguns sais de metais (VO-DINH; GAMMAGE; MARTINEZ, 1981; LIEBERMAN, 2007). O oxigênio, naturalmente presente na atmosfera e no meio subterrâneo, é um importante *quencher*, por sua ampla distribuição e capacidade de atenuação.

Bujewski e Rutherford (1997) afirmam que a supressão de fluorescência pela molécula de oxigênio promove a diminuição da intensidade emitida em todos os comprimentos de onda, e que a variação dos teores de oxigênio com a profundidade no solo influencia na sensibilidade da resposta da fluorescência do NAPL no meio, ao longo do perfil.

Dessa forma, é fundamental a avaliação dos resultados de fluorescência para determinação da existência ou não do efeito do *quenching*, evitando-se desta forma a conclusão de um falso-negativo no ponto avaliado.

Diversas aplicações da técnica de LIF são descritas na literatura, contemplando estudos em laboratório, como Taylor e Patterson (1987), Sinfield; Germaine; Hemond (1999) e Chi *et al.* (2001), e estudos de campo.

A aplicação em campo é voltada basicamente para o entendimento de áreas contaminadas quanto à determinação de volume de LNAPL e definição das melhores alternativas de remediação da área.

Patton e Kuhlman (2010) avaliaram uma área contaminada na Califórnia, Estados Unidos da América (EUA), na qual foi removida emergencialmente mais de 150.000 galões de gasolina no início dos anos 1990. Os autores utilizaram técnicas em conjunto, como UVLIF (*Ultra-Violet Induced Fluorescence*) e UVOST, e CPT (*Cone Penetration Test*), alcançando resultados satisfatórios de cubagem de fase residual ainda existente abaixo do NA.

Krahenbuhl; Teramoto; Chang (2018) estudaram uma área contaminada por resíduos oleosos diversos, entre outros resíduos, no município de São Vicente, Estado de São Paulo, utilizando o UVOST. Os resíduos oleosos datam da década de 1980, e encontravam-se intensamente intemperizados. Os resultados indicaram com boa precisão os intervalos com a presença de resíduo, mesmo em acelerado estado de intemperismo, corroborando resultados de estudos anteriores.

Riyis (2019) apresenta resultados importantes de fluorescência de hidrocarbonetos de petróleo, dentre óleo lubrificante e diesel, identificados em testemunhos de sondagem coletados nas zonas vadosa e saturada, a partir de aparato consistido de caixa preta de luz UV-A com comprimento de onda entre 380 nm e 420 nm. Este mesmo autor identificou a interferência da distribuição do NAPL pela oscilação sazonal do NA e a ocorrência de produto em camadas de alta e de baixa permeabilidade. Wagner e Barker (2019) aplicaram a técnica para avaliação da distribuição de PAH em *permafrost* em área contaminada por vazamento de petróleo no Alasca, nos EUA, identificando áreas com elevadas intensidades de fluorescência atribuídas ao petróleo.

Teramoto *et al.* (2019) empregaram a técnica LIF com o equipamento UVOST em um modelo físico reduzido de aquífero para avaliação da quantificação empírica da saturação de óleo diesel introduzido no modelo físico com base nas intensidades de fluorescência. Como resultado experimental específico, os autores puderam prever a saturação de LNAPL como função exponencial a partir da intensidade de fluorescência registrada pelo equipamento UVOST. Os autores ainda enfatizaram que esta relação deve ser avaliada em cada caso, em função das heterogeneidades, variabilidade da composição do LNAPL e estágio de intemperismo.

### 3 DISTRIBUIÇÃO E TRAPEAMENTO DE LNAPL NO MEIO POROSO

Grande parte dos contaminantes orgânicos apresenta características químicas que são atribuídas à entalpia e entropia entre as moléculas que induzem seu agrupamento em vez de promoverem mistura com outras moléculas (como a água), fazendo a separação espontânea e tornando a fase orgânica imiscível em água (CAETANO, 2003).

Para um NAPL, um fluido contaminante imiscível com a água – considerada em grande parte das situações o líquido molhante do meio subsuperficial –, se sua densidade for menor, então o NAPL é denominado *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (LNAPL), enquanto que se sua densidade for maior, então é denominado *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPL). Grande parcela dos hidrocarbonetos derivados de petróleo se enquadram na classe LNAPL.

Segundo Feenstra e Cherry (1988 apud MERCER e COHEN, 1990), a migração de NAPL em subsuperfície é influenciada por:

- a) Volume de NAPL infiltrado;
- b) Área de infiltração;
- c) Duração da infiltração;
- d) Propriedades do NAPL;
- e) Propriedades do meio; e
- f) Condições de fluxo subterrâneo.

As áreas de armazenamento e de transporte de LNAPL constituem grande parcela das áreas contaminadas, uma vez que os produtos, normalmente no estado líquido, podem facilmente infiltrar no meio subsuperficial, em eventos pontuais ou contínuos, por meio de falhas nas estruturas/equipamentos.

---

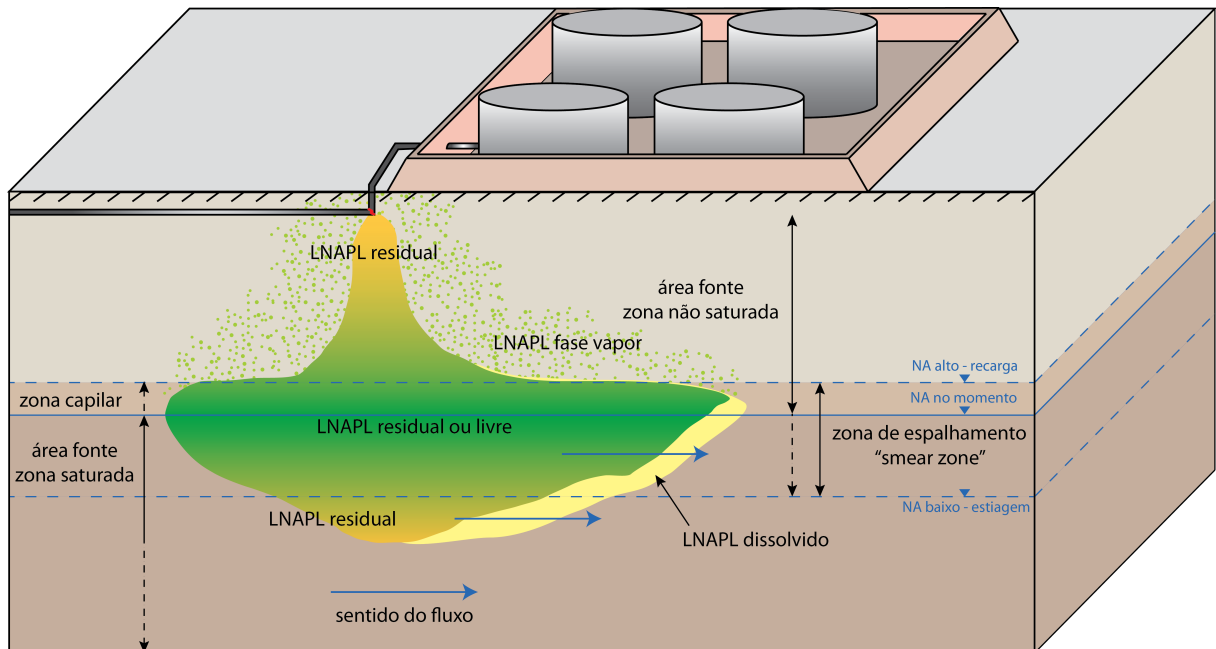
Segundo Mercer e Cohen (1990), Sharma e Mohamed (2003) e ITRC (2018), quando ocorrem eventos de liberação de LNAPL em subsuperfície em volumes significativamente grandes, parcela poderá alcançar a zona saturada; a distribuição do LNAPL depende das pressões do LNAPL, da água e do ar, bem como da distribuição da rede de poros. No meio subsuperficial, o LNAPL pode ocorrer em quatro fases distintas que, porém, interagem entre si dinamicamente: fase residual, fase livre, fase dissolvida e fase vapor ou volátil (Figura 25). As interações ocorrem por mecanismos de partição óleo-água e óleo-ar, e de conexão/desconexão da fase oleosa em razão da oscilação de descida e subida do NA local (API,2018).

Durante a migração vertical do LNAPL, as presenças de camadas confinantes, heterogeneidades e outros caminhos preferenciais podem resultar em um cenário complexo da contaminação (ITRC, 2018). LNAPL trapeado como saturação residual é um fator fundamental para o sucesso da remediação de áreas contaminadas, uma vez que LNAPL remanescente sustenta concentrações de contaminantes acima dos valores máximos permitidos (API, 2018).

Com a descida do NA, as gotas ou gânglios de LNAPL podem se conectar, promovendo sua mobilidade, enquanto que, com a subida no NA, a pressão capilar de entrada da água nos poros promoverá a separação ou descontinuidade entre frações de LNAPL, tornando-o residual imóvel. A fase dissolvida é originada pela transferência de massa dos constituintes do LNAPL para a água subterrânea, a partir das fases residual e livre, migrando por processos de advecção e dispersão, enquanto que a fase vapor ou volátil deve-se à pressão de vapor de determinados constituintes do LNAPL (TOMLINSON *et al.*, 2017; API, 2018).

Segundo Steffy, Johnson e Barry (1995), o processo de migração do LNAPL em subsuperfície depende de seu volume, distribuição de poros e saturação de água; o LNAPL pode ocorrer desde a forma de gotículas/gânglios individualizados até saturação completa; os gânglios aprisionados na zona saturada podem se tornar móveis pela aglutinação durante períodos de queda do NA; o LNAPL pode se tornar imóvel novamente durante a elevação do NA (embebição), pelos mecanismos de estrangulamento capilar (*snap-off*) ou de aprisionamento em poros duplicados (*bypassing*); a massa de LNAPL é depletada por mecanismos de volatilização, degradação e transferência de massa para fase aquosa.

Figura 25. Modelo conceitual da distribuição das fases de LNAPL em subsuperfície, com oscilação sazonal do nível d'água em aquífero livre e redistribuição da contaminação na *smear zone*. Fonte primária: vazamento de tubulação subterrânea. Gradação do amarelo esverdeado para o verde escuro corresponde à variação do volume de LNAPL nos poros. LNAPL residual na zona não saturada - parte se move verticalmente por gravidade e pressão de entrada nos poros, parte fica retido por forças capilares; LNAPL residual na zona saturada - imóvel devido sua desconexão na rede porosa (aprisionamento); LNAPL residual ou livre - depende da posição do NA, sendo que NA mais baixo promove conexão de LNAPL (fase livre), e NA mais elevado promove desconexão (fase residual). Setas azuis indicam sentido do fluxo da água subterrânea; Bege claro: zona não saturada, bege escuro: zona capilar, castanho: zona saturada.



Fonte. Do autor.

Outro ponto importante, a remoção de LNAPL durante a remediação na zona saturada resulta na invasão de água na rede porosa, promovendo linhas de fluxo de LNAPL menores, mais tortuosas, reduzindo assim a capacidade da rede porosa conduzir LNAPL, tornando-o descontínuo e imóvel (API, 2018).

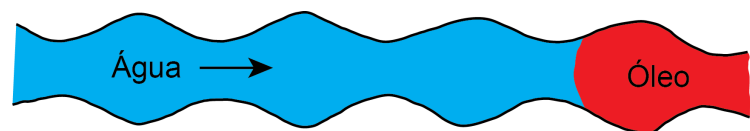
O processo de trapeamento no meio poroso se dá por dois mecanismos: *snap-off* ou *bypassing* (CHATZIS e DULLIEN, 1983; CHATZIS; MORROW; LIM, 1983, STEFFY; JOHNSON; BARRY, 1995).



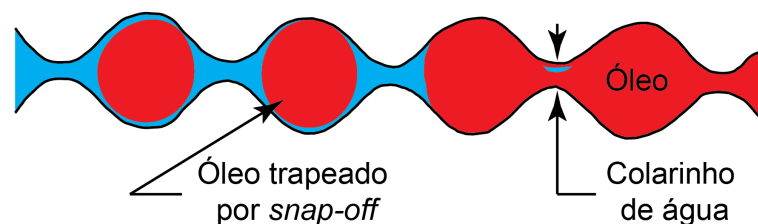
O *snap-off* ocorre durante o processo de embebição, ou seja, a água, considerada o fluido molhante da superfície mineral do meio, desloca o LNAPL, considerado o fluido não-molhante, e envolve a instabilidade capilar das interfaces nas gargantas de poros menores (CHATZIS; MORROW; LIM, 1983), acarretando o aprisionamento de LNAPL nos poros (Figura 26). Os mesmos autores denominam poros tipo T (tubo T de gargantas mais estreitas), aqueles que aprisionam LNAPL por *snap-off*, e poros tipo E (tubo E de gargantas mais largas), aqueles que não conseguem aprisionar LNAPL por não serem afetados pela instabilidade capilar.

O *bypassing* ocorre em poros duplicados (*pore doublet*), também durante o processo de embebição (Figura 27); contudo, como a configuração do poro (poros  $\alpha$  – menor diâmetro, poros  $\beta$  – maior diâmetro) condiciona a passagem dos fluidos, o fluido molhante tenderá a passar pelo poro  $\alpha$ , devido à maior pressão capilar, até encontrar um nó tipo F (direção do movimento da água para baixo), incapaz de acomodar uma *interface* estável, deixando o LNAPL aprisionado no poro  $\beta$  (CHATZIS e DULLIEN, 1983; CHATZIS; MORROW; LIM, 1983).

Figura 26. Efeito da razão poro-garganta do poro no trapeamento de LNAPL em capilares não uniformes, pelo mecanismo de *snap-off*, durante processo de embebição, quando a água (fluido molhante) desloca o LNAPL ou óleo (fluido não molhante).



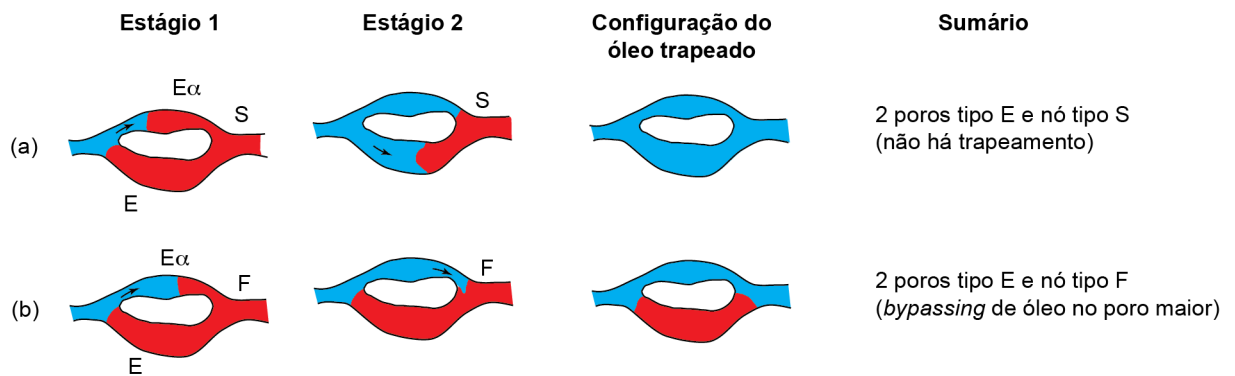
(a) Razão poro-garganta do poro baixa (tubo E)



(b) Razão poro-garganta do poro alta (tubo T)

Fonte. CHATZIS; MORROW; LIM (1983)

Figura 27. Esquemas de trapeamento pelo mecanismo de *bypassing* com a configuração do LNAPL residual nos poros duplicados (*pore doublet*), durante processo de embebição, quando a água (fluido molhante) desloca o LNAPL (fluido não molhante). LNAPL trapeado no poro  $\beta$ , de maior diâmetro. As setas no interior dos poros indicam o movimento da interface água-óleo (menisco).  $E\alpha$ : caminho mais estreito do poro duplicado. Nó tipo S: ponto em que a água se movendo para baixo no poro forma uma *interface* estável; Nó tipo F: ponto em que a água se movendo para baixo no poro forma uma *interface* instável.



Fonte. CHATZIS; MORROW; LIM (1983)

---

## **4 INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL EM ALTA RESOLUÇÃO – HRSC (HIGH RESOLUTION SITE CHARACTERIZATION)**

Todos os setores industriais, comerciais e até residenciais em que são manipulados hidrocarbonetos de petróleo podem gerar contaminação do meio subsuperficial. De acordo com CETESB (2001), a simples presença desses produtos já torna passível uma área ser classificada como Área com Potencial de Contaminação (AP).

As técnicas convencionais de investigação de áreas contaminadas, de caráter confirmatório ou detalhado, incluem coleta de amostras de solo e de água subterrânea, por meio de sondagens diretas, instalação de poços de monitoramento, medição dos potenciais hidráulicos para caracterização dos sentidos de fluxo e gradientes hidráulicos, além de ensaios hidrogeológicos para determinação de propriedades do meio saturado e não saturado, como ensaio de condutividade hidráulica.

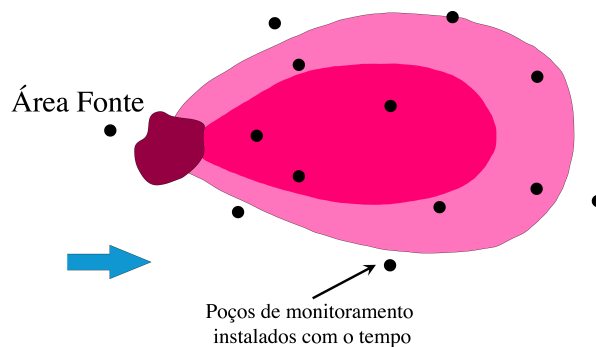
Embora as descrições das sondagens possam ser realizadas de maneira contínua e detalhada, obtendo-se assim uma caracterização litológica, pedológica, faciológica e estrutural de boa qualidade, incluindo análises petrofísicas, a coleta de amostras para análises químicas é pontual, em profundidades determinadas de acordo com o modelo conceitual da área.

Dessa forma, são necessárias várias amostras por sondagem para quantificação vertical da contaminação. Além disso, embora existam ensaios de campo para auxiliar na identificação da contaminação, com vistas a nortear a escolha da amostra a ser enviada para o laboratório – por exemplo, detecção de gases de compostos orgânicos voláteis por fotoionização, ionização por chama ou sensores catalíticos de compensação –, a identificação da presença de produto depende também da observação de indícios visuais (KNUDSEN e SAINI-EIDUKAT, 2008). Desse modo, a resolução vertical obtida por técnicas convencionais não é alta.

Riyis (2019) caracteriza a investigação convencional por uma baixa densidade de dados coletados por métodos e ferramentas inadequadas em escala não condizente com a distribuição da contaminação, gerando resultados pouco ou não representativos.

Outro ponto a se considerar refere-se à distribuição superficial dos pontos de investigação, os quais são locados inicialmente de acordo com as áreas potenciais e suspeitas, mas nem sempre seguindo uma distribuição regular ou em malha (Figura 28).

Figura 28. Representação de uma pluma de contaminação conceituada nos anos 1980, a partir de uma dada área-fonte, acrescida de um esquema de investigação convencional com sondagem e instalação de poços distribuídos irregularmente na área. A seta azul indica o sentido de fluxo da água subterrânea.



Fonte. Einarson (2008 apud BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014).

Uma importante questão a ser respondida em trabalhos de investigação convencional é se a escala de medição é apropriada à escala da heterogeneidade, uma vez que, frequentemente, observa-se grande variabilidade de vários parâmetros hidrodinâmicos, da distribuição das fontes e dos mecanismos de dispersão (BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014; TREMBLAY *et al.*, 2014). Inúmeros casos são relatados na literatura especializada, como em McCall *et al.* (2006), Merritt (2010), US-EPA (2010), Tremblay *et al.* (2014), entre outros.

Riyis (2019) afirma que a principal causa de falha das remediações é a etapa de investigação mal conduzida, acarretando em elevação de custos e podendo gerar uma falsa reabilitação e riscos aos bens a proteger.

Segundo Applegate e Fitton (1997), a abordagem de investigação convencional é mais lenta e onerosa, e tecnologias de rápida caracterização seriam a melhor alternativa para caracterização de uma área contaminada visando sua recuperação.

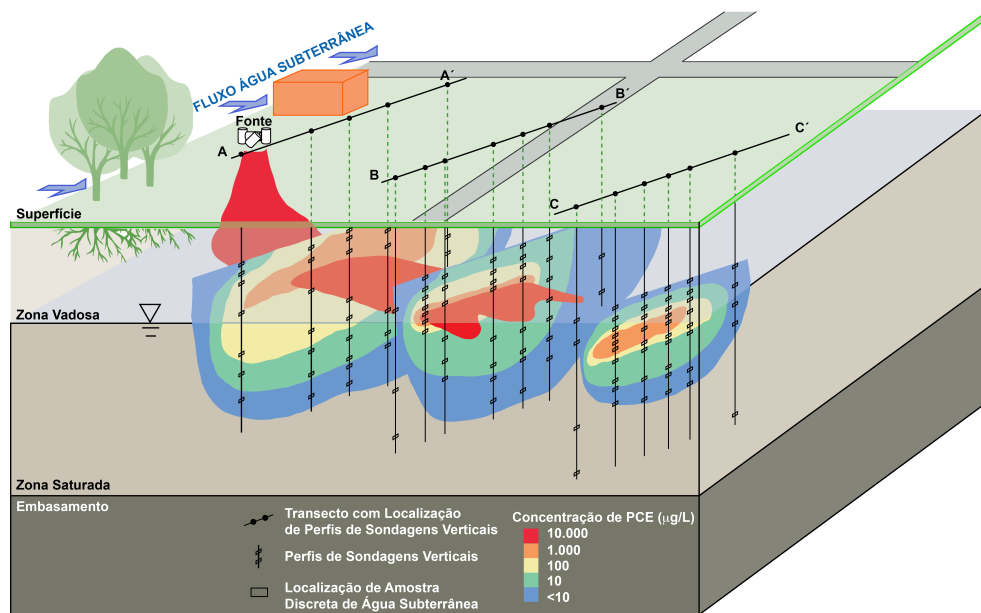
Suthersan *et al.* (2016) afirmam que durante as últimas décadas as áreas contaminadas têm sido cada vez maiores, enquanto que a coleta de dados tem sido cada vez mais detalhada. Para os mesmos autores, as simplificações dos modelos conceituais no passado geravam graves deficiências em muitas remediações, uma vez que observações inconsistentes eram descartadas por serem consideradas anomalias ou *outliers*.

Para suprir lacunas deixadas pelos métodos convencionais, têm sido desenvolvidas técnicas de investigação que visam o detalhamento dos parâmetros necessários para elucidar o comportamento dos contaminantes (distribuição, transporte e taxas de decaimento) no meio geológico heterogêneo, descontínuo e anisotrópico. Tais técnicas, utilizadas individualmente ou em conjunto, caracterizam um pilar da investigação de alta resolução.

A abordagem HRSC é definida por US-EPA (2016) como a associação entre estratégias e técnicas que realizam medidas em escalas apropriadas e estabelecem uma densidade de amostras para definição da distribuição da contaminação e do meio afetado, com elevado grau de certeza, para suporte rápido e efetivo da recuperação de uma área contaminada. Para Barber, Dymont e Pitkin (2014), a definição de HRSC depende do objetivo da investigação e da natureza física da área, ou seja, varia de acordo com a investigação, desde que obedecida a coerência entre as escalas de medição e da variabilidade da propriedade medida. Suthersan *et al.* (2015) apresentam a HRSC como um conjunto de métodos de caracterização inteligente (*smart characterization*), que abrange amostragem integrada dinâmica de solo e água subterrânea, em tempo real, e elevada densidade de dados, com interpretação e mapeamento hidrogeológico em três dimensões.

Quando executada em escala de medição coerente com a escala da variabilidade da propriedade medida (BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014), a HRSC tem-se mostrado eficiente para determinar com maior exatidão a distribuição do contaminante, uma vez que a observação do parâmetro de análise de maneira mais contínua gera uma densidade de dados maior na área investigada em relação à investigação convencional (Figura 29).

Figura 29. Esquema de abordagem HRSC com investigação sistemática por pontos distribuídos segundo transectos e com detalhamento vertical contínuo. Os transectos foram orientadas para permitir caracterização em 3-D. Como resultado foram mapeadas a pluma e centro de massa em relação à área-fonte e ao fluxo preferencial da água subterrânea, mostrando que a estratégia HRSC foi definida de maneira eficiente e pode ser utilizada para localizar ou confirmar áreas-fonte específicas.



Para Suthersan *et al.* (2016), o reconhecimento da significância dos *outliers* e das anomalias é fundamental para considera-las chaves para resoluções dos comportamentos dos contaminantes em subsuperfície, sendo necessário descrever detalhadamente e de maneira compreensiva as nuances, heterogeneidades e complexidades da área contaminada.

---

A abordagem HRSC pode ser aplicada para detalhamento de diversos parâmetros além de contaminação, como propriedades geotécnicas e estratigrafia de solos (MCCALL *et al.*, 2006), propriedades hidráulicas, físicas e químicas (TREMBLAY *et al.*, 2014).

Algumas características básicas são importantes para as técnicas de HRSC, como (BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014):

- a) Os parâmetros são obtidos em tempo real;
- b) Os trabalhos são executados com duração de tempo menor;
- c) permite uma caracterização qualitativa e (semi)quantitativa;
- d) permite caracterização vertical contínua ou quase contínua, aumentando a densidade de dados para interpretação tridimensional mais realista.

A estratégia HRSC é implementada a partir da Abordagem Tríade (*Triad Approach*), formulada pela agência ambiental norte americana *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA), que prioriza a coleta de maior número de amostras em elevada densidade e com menor custo, e de menor quantidade de amostras convencionais de maior custo (KNUDSEN e SAINI-EIDUKAT, 2008).

Segundo US-EPA (2010), a Abordagem Tríade enfatiza a necessidade de um planejamento sistemático do projeto, para que as partes interessadas tenham consenso sobre qual é a melhor abordagem de uma área contaminada.

A abordagem e o planejamento sistemático devem ser baseados no modelo conceitual da área e no planejamento de uso e ocupação futuros, reforçando o desenvolvimento da caracterização da área pela estratégia dinâmica “aprenda conforme avance” (*learn as you go*), ou seja, o planejamento sistemático deve considerar alterações durante a execução em campo, e por isso a estratégia deve ser robusta, com tomadas de decisão em tempo real (KNUDSEN e SAINI-EIDUKAT, 2008; US-EPA, 2010; BARBER; DYMENT; PITKIN, 2014).

Segundo US-EPA (2010) e Barber, Dymont e Pitkin (2014), a Abordagem Tríade é um método integrado de gerenciamento das incertezas com base nas melhores práticas de gestão (*Best Management Practices* - BMP). Barber, Dymont e Pitkin (2014) resumem as três BMP, como segue:

- a) Planejamento sistemático: identifica todos os elementos necessários, com base em informações passadas por todas as partes interessadas, para coleta de dados usando tecnologias de medição em tempo real, que propiciem tomadas de decisão com redução da incerteza associada;
- b) Estratégias dinâmicas de trabalho: constituem uma sequência acordada de atividades dinâmicas de coleta de dados que, eficientemente ajustadas, identifiquem interesses do projeto, usando informações em tempo real para reduzir e gerenciar incertezas de desenvolvimento do projeto, de área e de decisão;
- c) Tecnologias de medição em tempo real: incluem qualquer mecanismo de geração de dados que forneça informação em prazo suficiente para conduzir as estratégias dinâmicas de trabalho. Essas tecnologias auxiliam no gerenciamento das incertezas, fornecendo medidas ou aquisições confiáveis e análises do meio com muito maior densidade do que é tipicamente possível, economicamente, com métodos convencionais.

Contudo, US-EPA (2010) avalia que as tecnologias convencionais e tecnologias inovadoras de alta resolução devem ser usadas em colaboração, com o intuito de elevar a validade das conclusões da caracterização de uma área contaminada e das decisões de recuperação.

Segundo Riyis (2019), a abordagem HRSC no Brasil tem produzido resultados abaixo das potencialidades das técnicas devido à utilização das ferramentas seguindo a abordagem de investigação convencional, dificuldade de utilização dos equipamentos devido ao alto custo de aquisição, operação e manutenção, interpretação equivocada dos resultados quando a técnica é inadequada ao cenário de contaminação e problemas de adaptação dos equipamentos para as condições brasileiras, diferente das condições dos países de origem.

Para o mesmo autor, os trabalhos em áreas contaminadas no Brasil têm seu foco na etapa de remediação, com maior investimento nesta, enquanto que as etapas de diagnóstico não são priorizadas, delegando menor investimento, capacitação profissional, culminando em erros inaceitáveis.



O referido autor entende que é fundamental o emprego de investimento na coleta de dados nas etapas de investigação (preliminar, confirmatória e detalhada) para que o entendimento do comportamento dos contaminantes no meio físico seja o mais completo e refinado possível, o que acarretará em maior eficiência das etapas posteriores.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

Para consecução do presente trabalho foram enfocados três pontos: (a) monitoramento do NA e do nível de óleo (NO) em poços de monitoramento durante um intervalo de tempo, especificamente entre os anos de 2002 e 2017, para caracterização da oscilação sazonal da superfície freática e da fase livre sobrenadante; (b) execução de ensaios de perfilagem contínua DP com a ferramenta UVOST®, técnica LIF, para detecção de contaminantes presentes no meio investigado; e (c) elaboração de um modelo conceitual da área, com a distribuição do QAV nas duas fases detectáveis pela técnica – residual e livre.

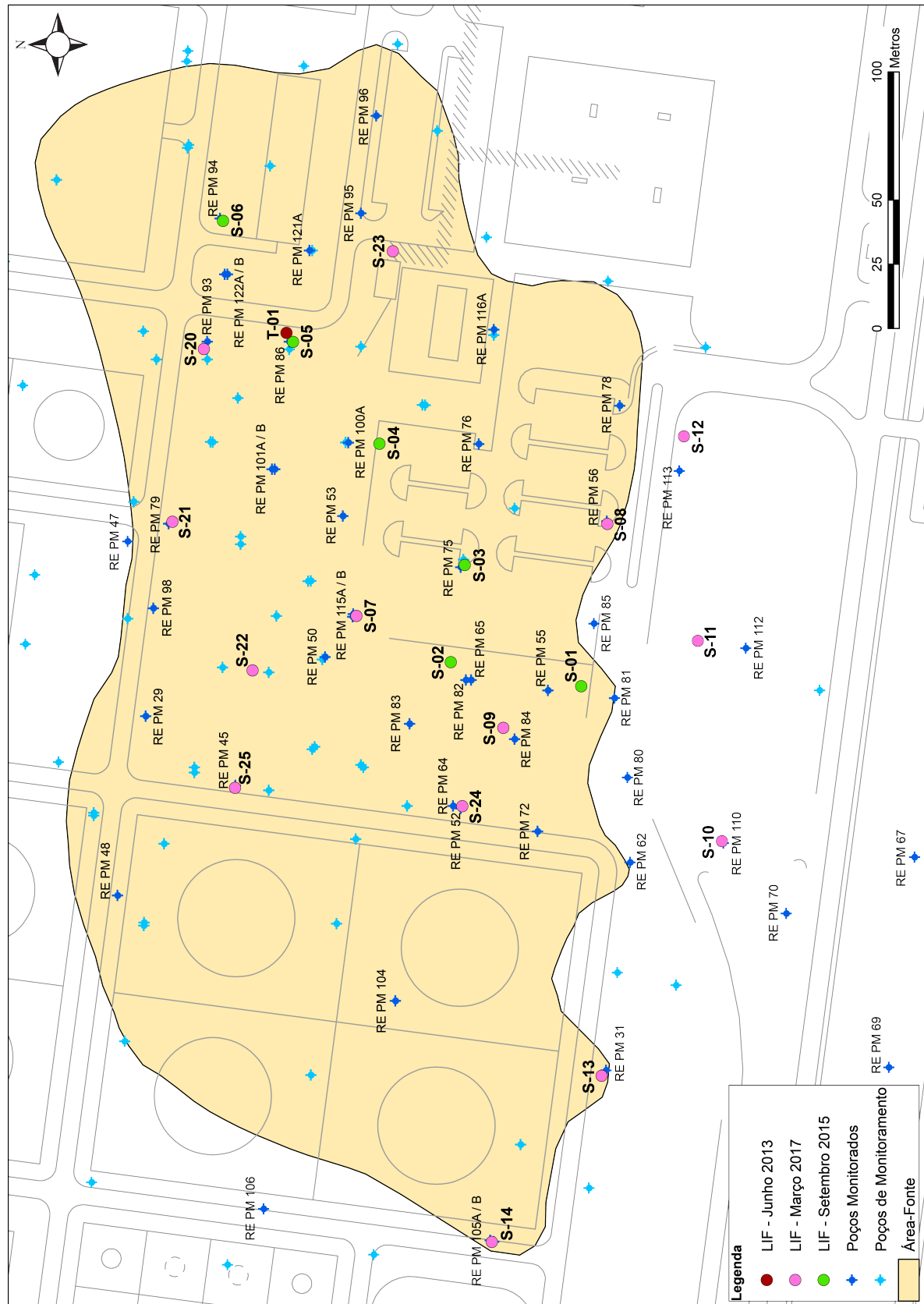
### 5.1 Perfilagens LIF utilizando Equipamento UVOST®

Na área fonte contaminada com QAV foram realizados 21 ensaios de perfilagem contínua pela técnica LIF com o equipamento UVOST®, desenvolvido pela empresa Dakota Technologies Inc. Os 21 perfis foram executados em três etapas, a pioneira realizada em junho de 2013 (ponto T-01), a segunda em setembro de 2015 (pontos S-01 a S-06), e a última em março de 2017 (pontos S-07 a S-14 e S-20 a S-25).

A Figura 30 ilustra a localização dos pontos avaliados, os quais foram distribuídos pela área contaminada por QAV obedecendo a três critérios:

- a) Proximidade de poços de monitoramento (distâncias variando entre 1 m e 19 m, com mediana 2,5 m) que apresentaram elevada contaminação (presença de fase livre sobrenadante ou de concentração na água subterrânea) ao longo do período de monitoramento, para correlação com os dados de fluorescência e registro do NA;
- b) Abranger a maior parte da área contaminada; e
- c) Permitir distinção entre outras possíveis fontes de contaminação.

Figura 30. Mapa de localização dos pontos analisados por perfilagem LIF. Também estão identificados os poços com monitoramento de NA e NO.



Fonte. Elaborado pelo autor. Fonte do polígono da área-fonte: Teramoto (2015).

---

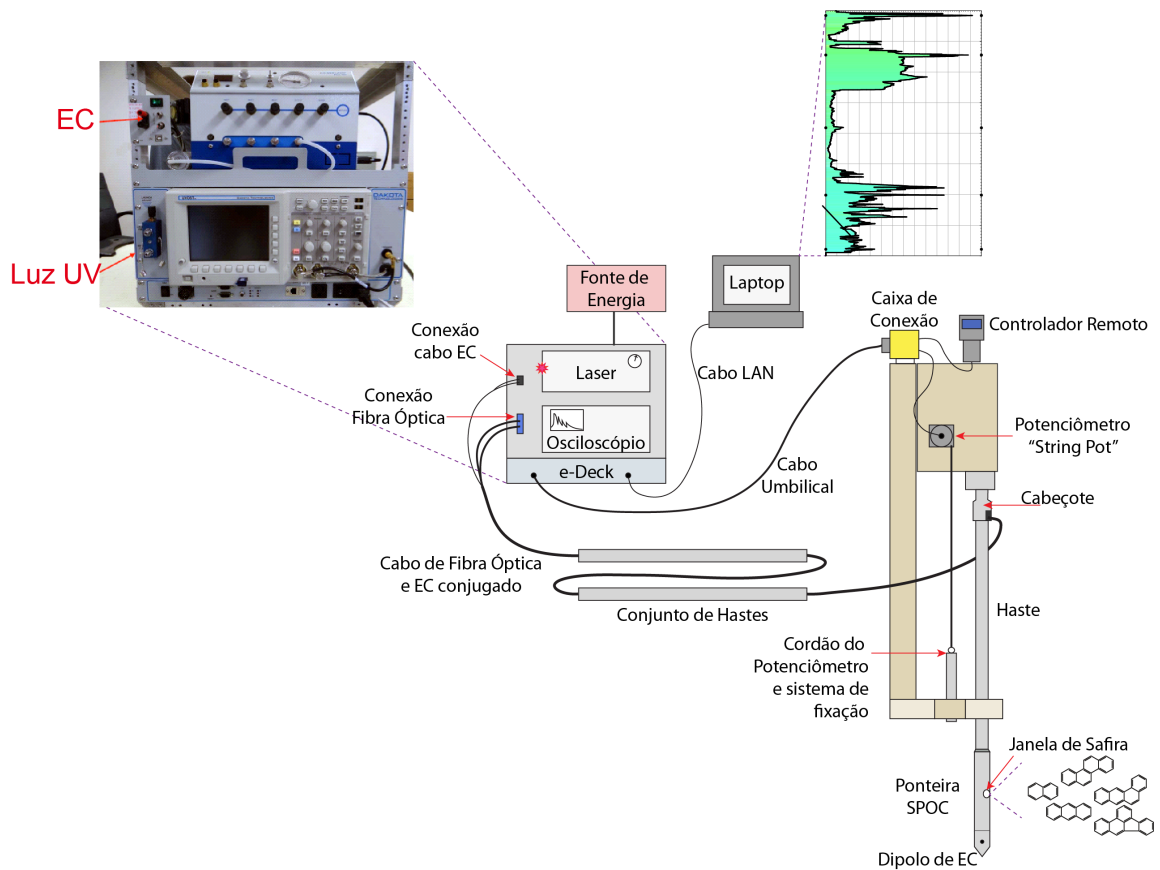
A Figura 31 mostra um esquema do equipamento junto ao sistema *direct push*. O UVOST® é composto basicamente de quatro módulos:

- a) Fonte de emissão: laser do tipo *excimer* de cloreto de xenônio (XeCl) para emissão de comprimento onda de 308 nm (faixa UV);
- b) Módulo de transmissão de luz: sistema de envio e recebimento do feixe de laser, sendo subdividido em duas partes:
  - Cabo flexível dotado de duas fibras ópticas, uma para envio da luz UV e outra para recepção de fluorescência emitida;
  - Ponteira de aço inox reforçado com sistema de redução de choque (*Shock-Protected Optical Compartment - SPOC*), que é cravada no substrato e dotada de conjunto óptico (espelho parabólico e janela de safira) para desvio da luz da ponteira para o meio.
- c) Módulo de conversão de sinal: tubo fotomultiplicador e osciloscópio, para transformação do sinal luminoso em sinal elétrico amplificado e para separação da luz fluorescente em quatro faixas ou canais de comprimentos de onda distintos: 350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm;
- d) Módulo de interpretação de informação – computador e *software* de interpretação OST®.

A cravação da ponteira do equipamento no subsolo deu-se via perfuratriz percussiva hidráulica Geoprobe® 54LT. Para correta detecção de contaminantes, o equipamento requer velocidade máxima de penetração de 2 cm/s, visto que velocidades maiores provocam desencontro da resposta de fluorescência com o sistema óptico (janela de safira), induzindo leituras de menor intensidade e, em casos extremos, o falso-negativo.

A luz UV gerada pelo laser é enviada por uma das fibras ópticas até o espelho parabólico do sistema óptico localizado na ponteira, o qual é responsável pela inflexão do feixe de luz; esse feixe atravessa uma janela de safira transparente e ilumina uma porção do meio que, se contiver LNAPL com PAH em sua composição, promoverá a excitação e emissão de espectro de fluorescência correspondente.

Figura 31. Representação esquemática do equipamento UVOST®, com detalhe em foto da unidade utilizada, e do sistema DP, utilizado para a cravação do sistema óptico no subsolo. A unidade fixa é constituída pela fonte de emissão (laser) com comprimento de onda de 308 nm, e pelo módulo de conversão de sinal luminoso em sinal elétrico (fotomultiplicadora e osciloscópio). Um computador portátil conecta-se à unidade (e-Deck) por meio de cabos USB e Ethernet. Pelo controlador remoto, o operador da perfuratriz pode visualizar a velocidade de cravação e comandar o início e parada da aquisição. O controlador e o potenciômetro são ligados ao e-Deck por meio de um cabo umbilical multicanal. A unidade também possui um módulo de eletro-condutividade (EC).



Fonte. Adaptado de St. Germain (2012).

---

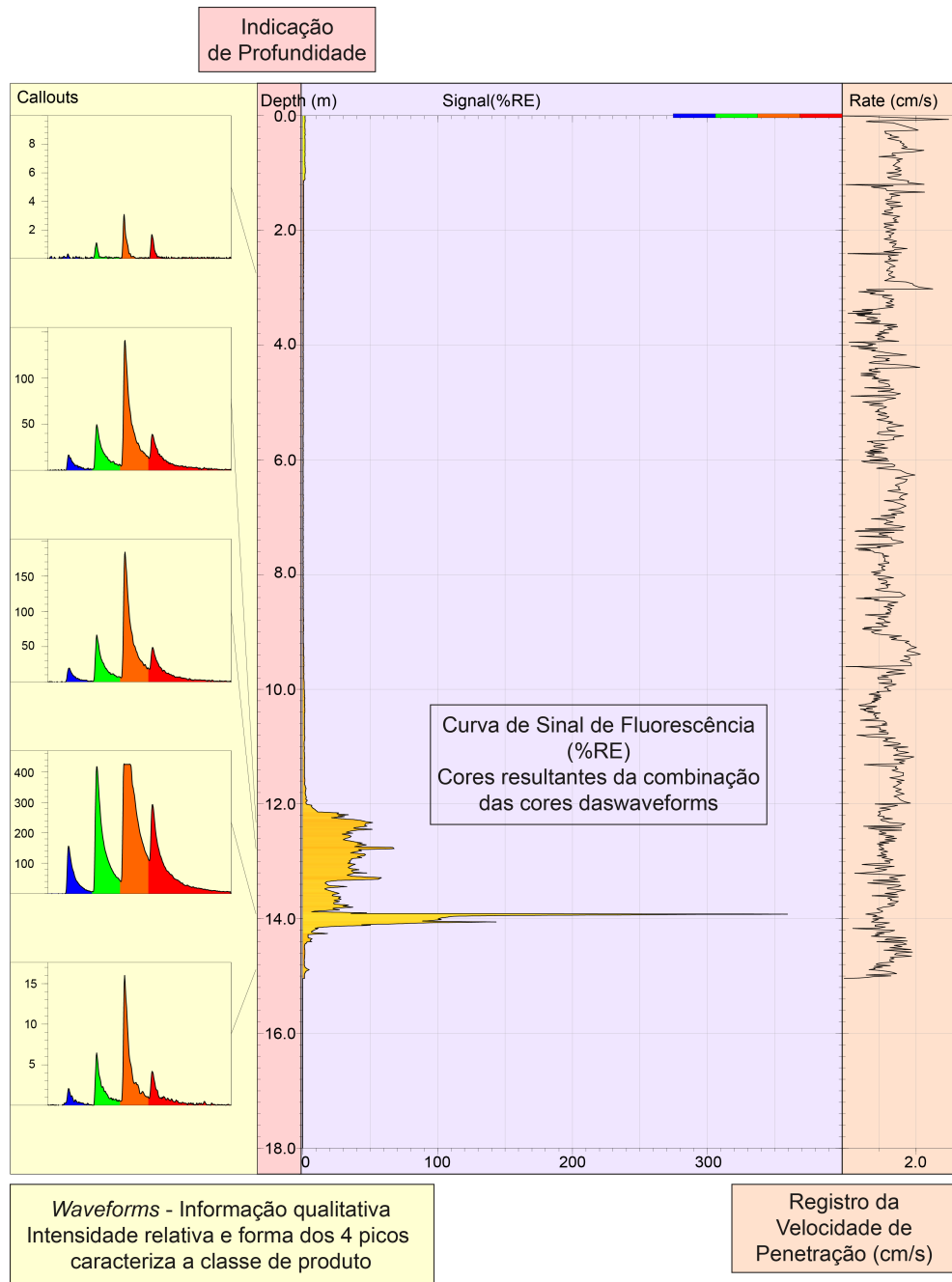
A fluorescência emitida na zona de visibilidade da janela de safira é então enviada, por meio da segunda fibra óptica, para o módulo de conversão de sinal, em tempo real; neste módulo o sinal luminoso é transformado em sinal elétrico para ser quantificado como intensidade de fluorescência. Esta intensidade de fluorescência é registrada de acordo com o avanço da cravação da ferramenta no subsolo, sendo medida pelo potenciômetro acoplado ao sistema DP, que gera uma curva de intensidade de fluorescência *versus* profundidade para cada ponto avaliado, como mostra a Figura 32.

A perfilagem fornece informações qualitativas quanto ao tipo de óleo presente, com base no padrão da resposta de fluorescência. Essa resposta é registrada em gráficos de formas de onda com multicomprimentos de onda (*multi-wavelength waveform*, ou simplesmente *waveform*), e separada em quatro canais com comprimentos de onda distintos – 350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm –, com tolerância para cada faixa de  $\pm 10$  nm (Figura 33). As *waveforms* representam as variáveis rendimento espectral (eixo y) e tempo de decaimento (largura da faixa no eixo x). Esses gráficos são gerados a partir da matriz comprimento de onda-tempo-intensidade WTIM.

Como o espectro de emissão de fluorescência, conseqüentemente as WTIM, depende dos PAH presentes, a avaliação dos quatro picos das *waveforms* permite a caracterização geral do LNAPL.

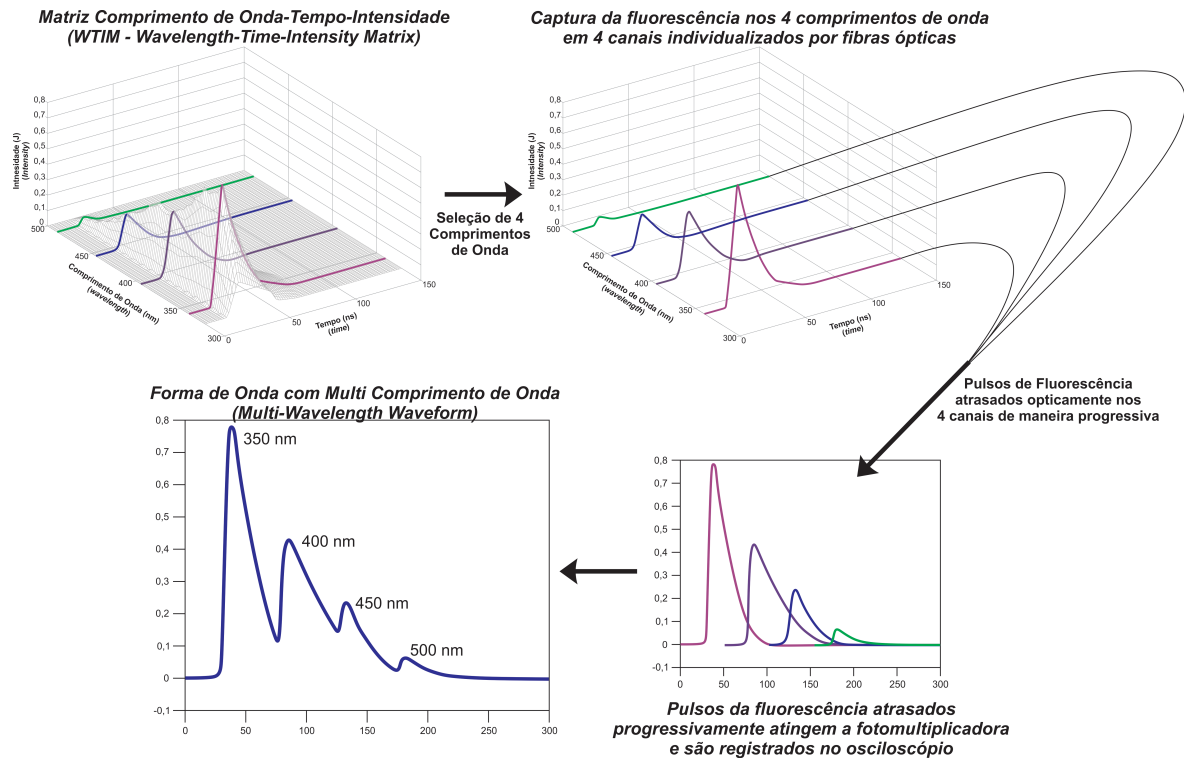
Os perfis de fluorescência também fornecem informações semiquantitativas do conteúdo de LNAPL presente, de forma que quanto maior a quantidade presente, mais intensa é a resposta de fluorescência. Além disso, as intensidades de resposta são comparadas com um padrão de calibração (*Reference Emitter* – RE). O RE apresenta em sua constituição uma mistura de produtos oleosos em proporções estabelecidas pela empresa Dakota Technologies, com especificação voltada para o UVOST®, cujo objetivo é fornecer uma ampla faixa de cobertura do espectro de fluorescência das diferentes respostas de contaminantes encontrados nas mais diferentes áreas investigadas. Durante a calibração antes da perfilagem a leitura do RE é normalizada para 100%, e as respostas de intensidade durante o ensaio são comparadas à intensidade de 100% do RE.

Figura 32. Perfil de Intensidade de *Fluorescência versus Profundidade*, mostrando os aspectos semiquantitativos, com a Curva de Intensidade de Sinal de Fluorescência, e qualitativo, com as *Waveforms*, além do registro da velocidade de penetração da ponteira.



Fonte. Isler *et al.* (2018).

Figura 33. Método de obtenção das *waveforms* pelo UVOST a partir da WTIM, tendo como representação final os quatro canais distintos de 350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm.



Fonte: Adaptado de St. Germain (2012).

## 5.2 Ensaio de Bancada em Laboratório

Em 20 de junho de 2013, véspera da primeira etapa de ensaio de campo, foi realizado um ensaio de bancada no laboratório de mecânica dos solos do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC), da UNESP campus Rio Claro, em duas amostras de QAV oriundas da área de estudo, uma de QAV recém-processado, e outra de QAV recuperado em sistema de remediação por bombeamento, visando a observação das respostas semiquantitativas de intensidade de fluorescência e qualitativas dos produtos que seriam posteriormente identificados em campo.



O teste de bancada consistiu em acrescentar quantidades iguais das duas amostras de QAV em dois meios físicos em pequena escala compostos de areia quartzosa de granulometria fina a média, desprovido de saturação em água e de matéria orgânica. As amostras de QAV foram acrescentadas até se observar a saturação por óleo, e então a janela de safira foi posicionada diretamente sobre o meio para incidência do laser sobre as moléculas de PAH constituintes, enquanto era registrada a resposta de intensidade de fluorescência, tal como em ensaio de campo, para então ser analisada quanto aos aspectos qualitativos e semiquantitativos.

### **5.3 Ensaios de LIF em Amostras de Mineral e Rocha**

Uma amostra do mineral caulinita e uma amostra de rocha identificada como siltito foram analisadas visando a determinação dos aspectos qualitativos e semiquantitativos de materiais que se comportam como falso-positivos.

A amostra de caulinita foi coletada em afloramento de granitoides localizados próximo ao município de Campinas/SP. A amostra de siltito foi coletada no local como testemunho de sondagem disponibilizada pela empresa geradora da área-fonte.

As duas amostras foram posicionadas sobre a janela de safira para incidência do laser sobre as moléculas constituintes dos materiais, enquanto era registrada a resposta de intensidade de fluorescência, tal como em ensaio de campo.

---

#### 5.4 Monitoramento de Nível d'Água (NA) e Nível de Óleo (NO) nos Poços de Monitoramento

Na área de estudo existem 107 poços de monitoramento cadastrados até o ano de 2017, tendo sido os primeiros instalados em 2002, e 84 desses situados dentro da área-fonte. Todos os poços apresentam coordenadas georreferenciadas segundo projeção UTM (Universal Transversa de Mercator) Zona 23S, *datum* SIRGAS2000. Esses 84 poços possuem séries históricas de NA, de espessura de LNAPL (quando identificada) e de monitoramento analítico. Dentre esses poços, 20 foram selecionados para este trabalho, tendo como critério de escolha o maior período de monitoramento dos parâmetros de interesse.

As leituras de NA e NO realizadas durante as etapas de campo deram-se por meio de medidor portátil do tipo *interface*, da marca Solinst, modelo 122M, tendo como referenciais as bocas dos poços e a superfície do terreno. Nos poços com identificação de fase livre sobrenadante foram medidas as espessuras com o mesmo aparelho.

O monitoramento de NA e NO ocorreu em quatro etapas, as três primeiras coincidentes com as campanhas de perfilagem de LIF – junho/2013, setembro/2015 e março/2017 – e a última realizada em dezembro/2017.

Pede e Teramoto forneceram dados compilados de medições de NA e NO dos poços existentes na área-fonte (informação verbal). Esses dados foram considerados para a interpretação da oscilação sazonal do aquífero freático local.

## 6 RESULTADOS

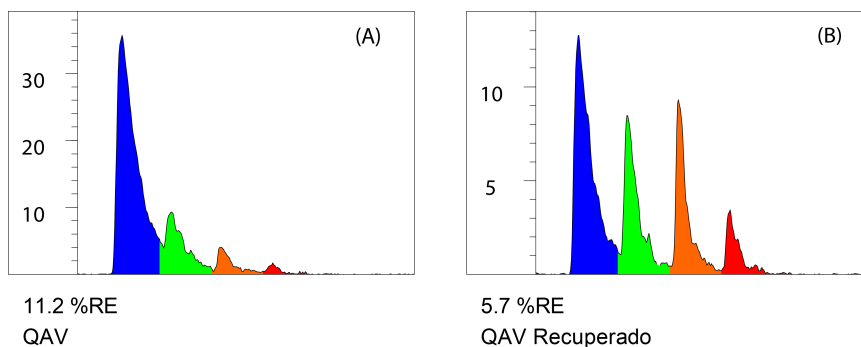
### 6.1 Resposta de Fluorescência Induzida por Laser

#### 6.1.1 Ensaio Prévio de Bancada

Os resultados do ensaio de bancada revelou diferenças significativas das respostas qualitativas e semiquantitativas entre as amostras de QAV recém-processado e do QAV presente em subsuperfície e recuperado em sistema de remediação.

A Figura 34 apresenta duas *waveforms*, a primeira corresponde à análise de uma amostra de QAV recém-processado pela empresa responsável pela área de estudo, e a segunda corresponde à análise de uma amostra de QAV recuperado em sistema de remediação de bombeamento em operação na mesma área.

Figura 34. *Waveforms* para amostras de QAV recém-processado e QAV recuperado em sistema de remediação da área de estudo. QAV recém processado (A) apresenta fluorescência proeminente na faixa de comprimento de onda de  $350 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , devido à maior proporção de PAH leves, enquanto o QAV recuperado (B) apresenta diminuição significativa de PAH leves e enriquecimento relativo de PAH mais pesados (*red shifting*), devido a processos de degradação.



Fonte. Elaborado pelo autor.

---

A resposta qualitativa da fluorescência na *waveform* correspondente ao QAV recém-processado apresenta padrão de composição com predomínio de PAH de cadeias curtas, respondendo com menores comprimentos de onda, em 350 nm. Por outro lado, a *waveform* que corresponde ao QAV recuperado, que representa com fidelidade as condições do contaminante na área de estudo, apresenta diminuição significativa de intensidade de fluorescência para o Ch1 de 350 nm, com rendimento espectral diminuindo de 36% para 13% e, conseqüentemente, aumento relativo dos sinais dos demais canais. Esse deslocamento da intensidade da fluorescência da esquerda para a direita da *waveform* é denominado *red-shifting*.

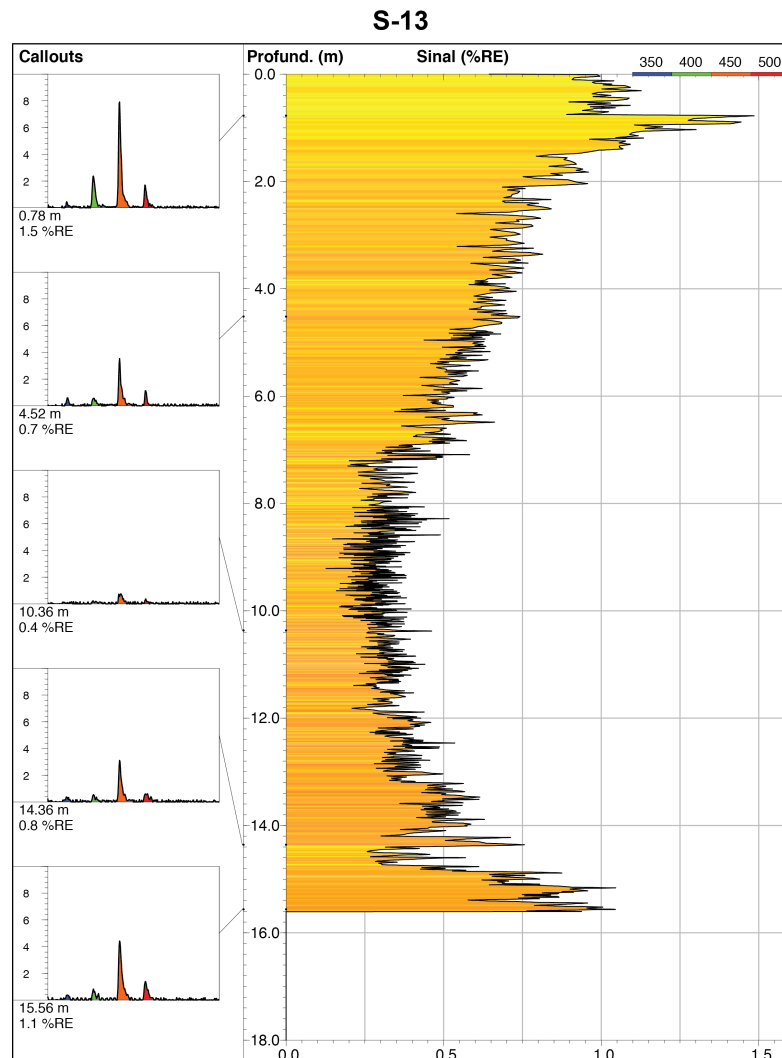
### 6.1.2 Perfis de Intensidade de Fluorescência de Pontos na Área Fonte

Dos 21 pontos investigados, apenas no ponto S-13 (Figura 35) a resposta de intensidade de fluorescência não evidencia a presença de QAV em fase residual ou livre até a profundidade investigada. No ponto S-01 (Figura 36) foi verificado ruído elevado em maiores profundidades (>14,2 m), aumentando a incerteza da detecção de fluorescência e, assim, dificultando a determinação da presença de contaminação.

Os pontos T-01, S-02 a S-09 e S-23 a S-25 (Figuras 37 a 42) mostram resultados claros da presença de QAV no meio investigado, sendo grande parte na zona saturada, com intensidades de fluorescência variando entre 14,7 %RE no ponto S-06 e 368,9 %RE no ponto S-07. Em todos os perfis, exceto S-04 e S-05 realizados em setembro de 2015, os sinais de fluorescência mais intensos estão abaixo dos NA medidos próximos a cada ponto, em todas as campanhas. Nos pontos S-04 e S-05 ocorrem respostas de fluorescência cerca de 0,8 m acima do NA durante a perfilagem. Os perfis S-07 a S-09 e S-23 a S-25 mostram resultados de intensidade de fluorescência cerca de 2,0 m abaixo do NA durante a perfilagem.

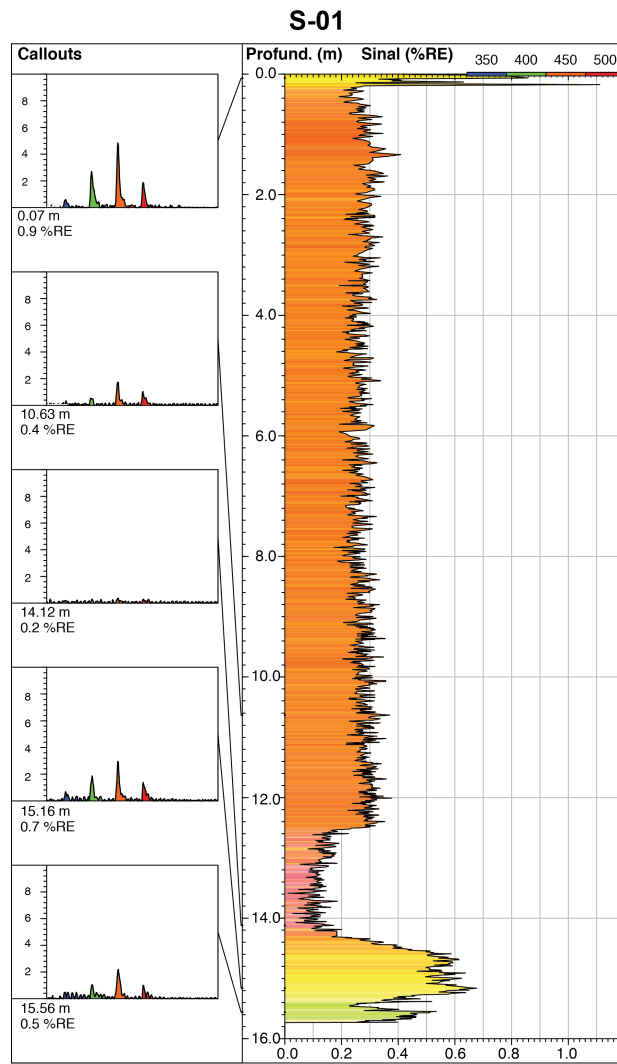
Os pontos S-10 a S-12, S-14 e S-20 a S-22 (Figuras 43 a 45) mostram pequenas intensidades de fluorescência, entre 1,4 %RE (S-11) e 3,2 %RE (S-20), podendo indicar contaminação. Todos esses pontos foram perfilados em março/2017 e mostram os sinais de fluorescência abaixo do NA medido durante a perfilagem.

Figura 35. Perfil de intensidade de fluorescência (expressa em %RE) do ponto S-13, com as representações de 5 *waveforms* (*callouts*) em 5 profundidades, mostrando baixo sinal e padrões não relacionados à contaminação.



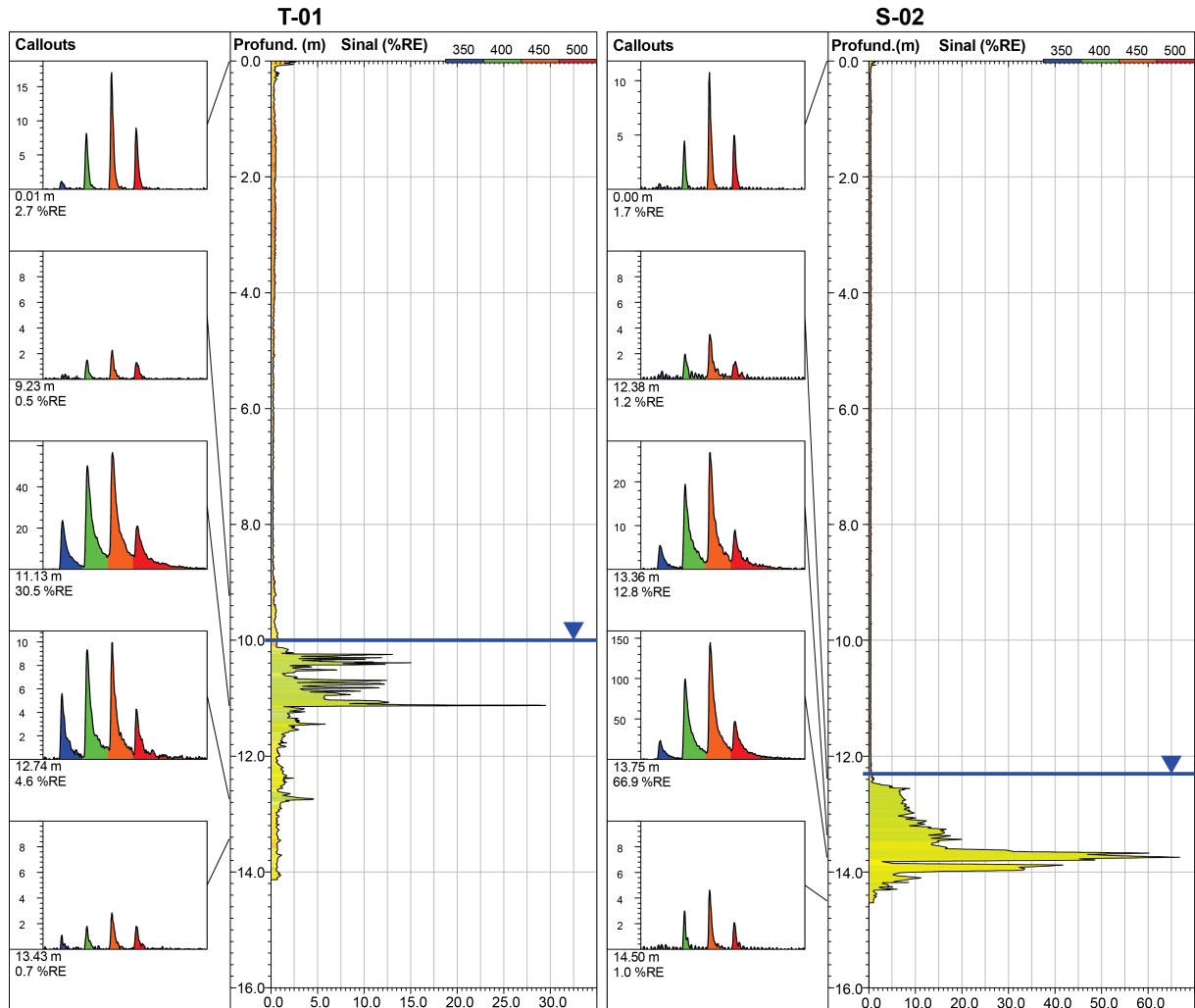
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 36. Perfil de intensidade de fluorescência (expressa em %RE) do ponto S-01, com as representações de 5 *waveforms* (*callouts*) em 5 profundidades. A intensidade diferenciada entre 12,6 m e o final da perfilagem em 15,73 m configura-se como ruído mais alto que o *background* entre a superfície e a profundidade de 12,6 m.



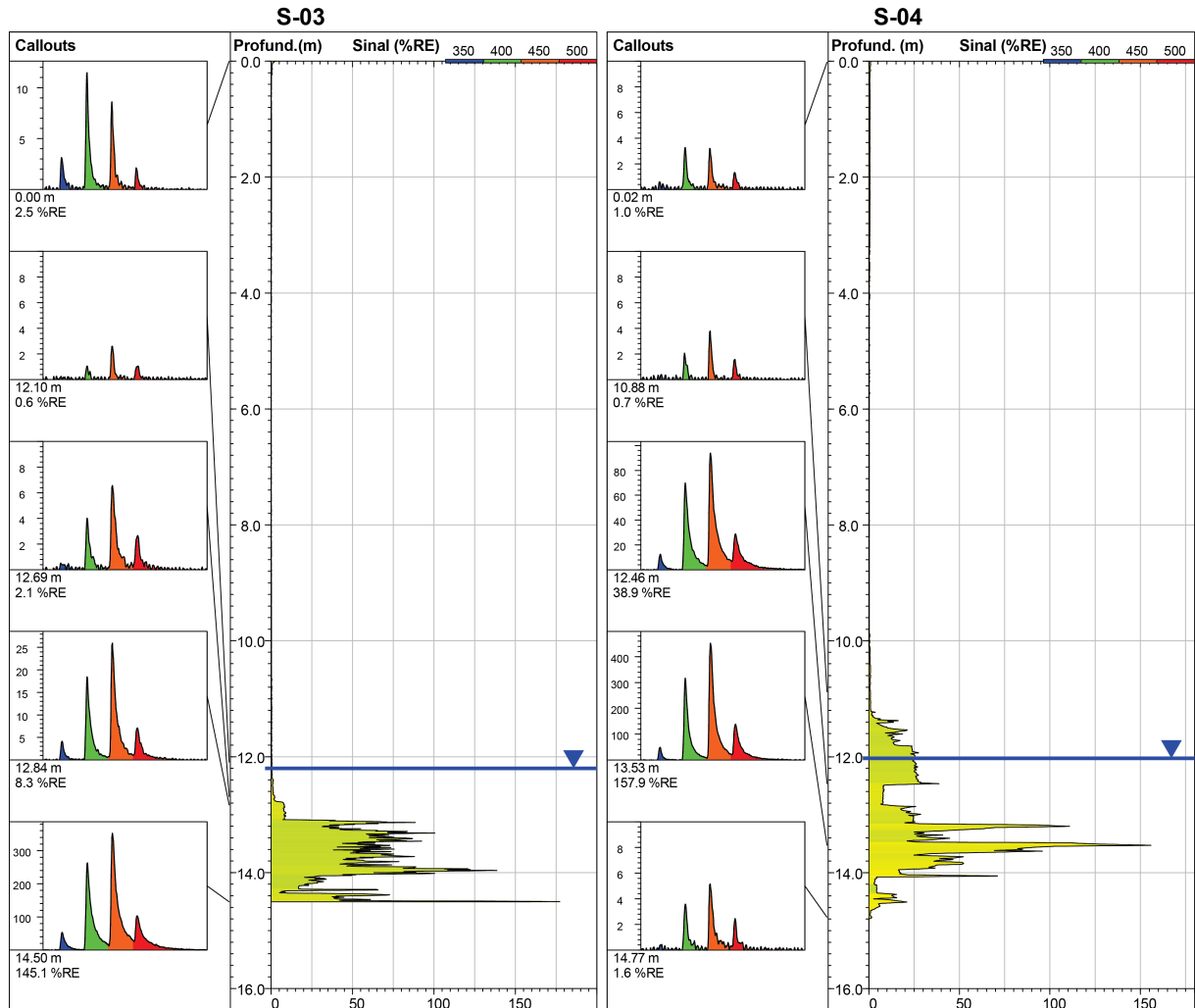
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 37. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos T-01 e S-02, com indicação do NA durante a perfilagem.



Fonte. Elaborado pelo autor.

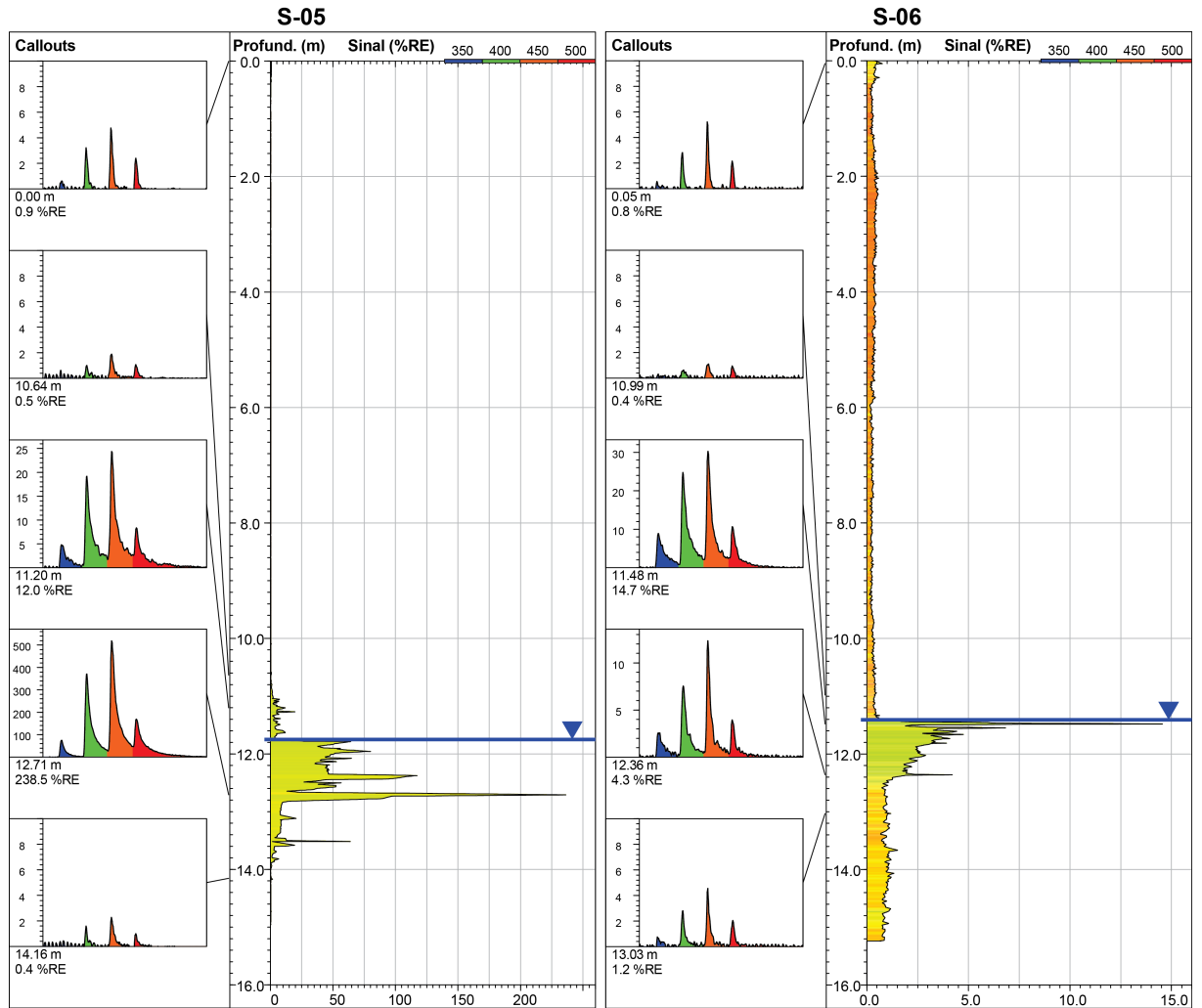
Figura 38. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-03 e S-04, com indicação do NA durante a perfilagem.



Fonte. Elaborado pelo autor.

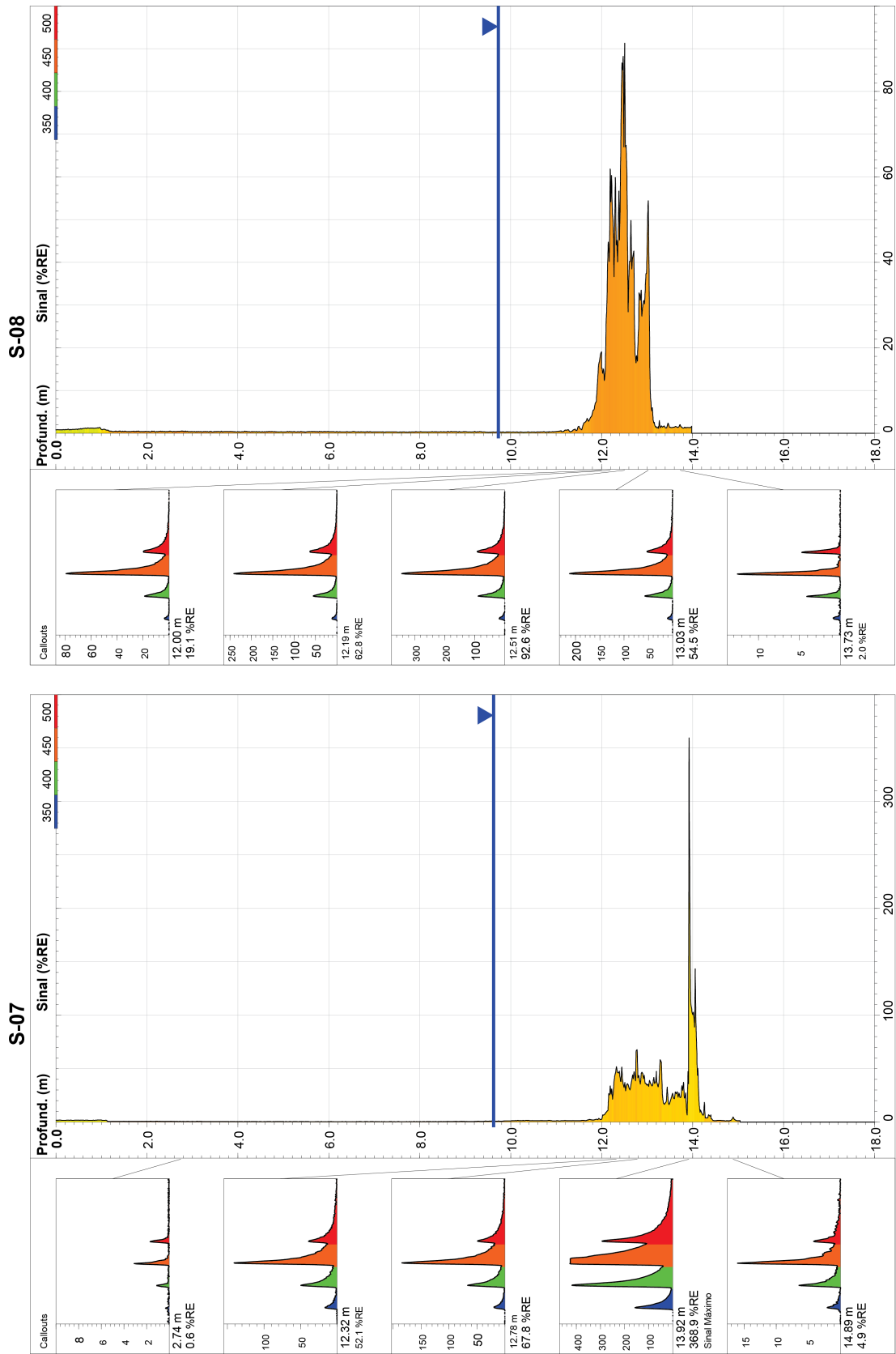


Figura 39. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-05 e S-06, com indicação do NA durante a perfilagem.



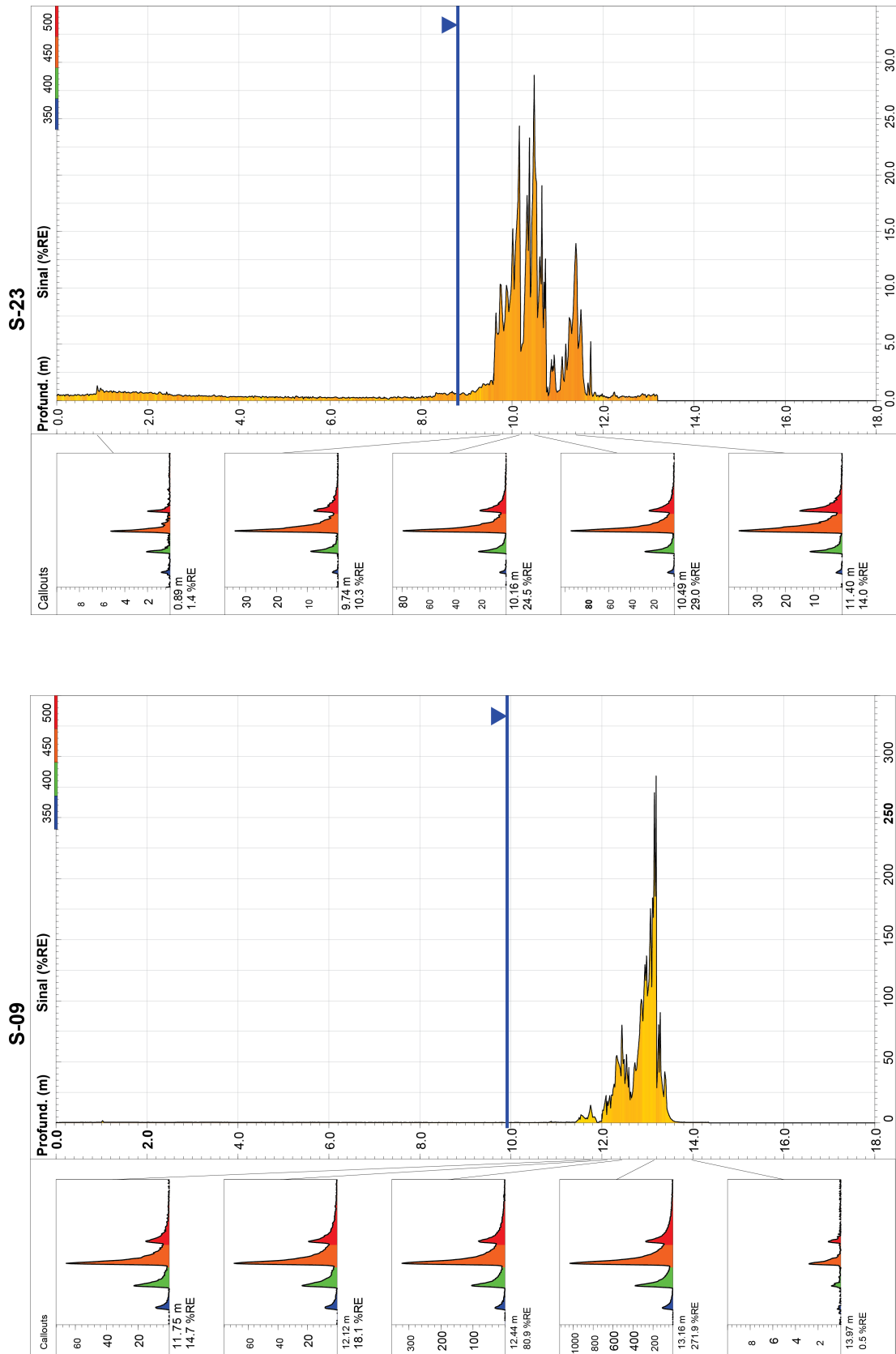
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 40. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-07 e S-08, com indicação do NA durante a perfilagem.



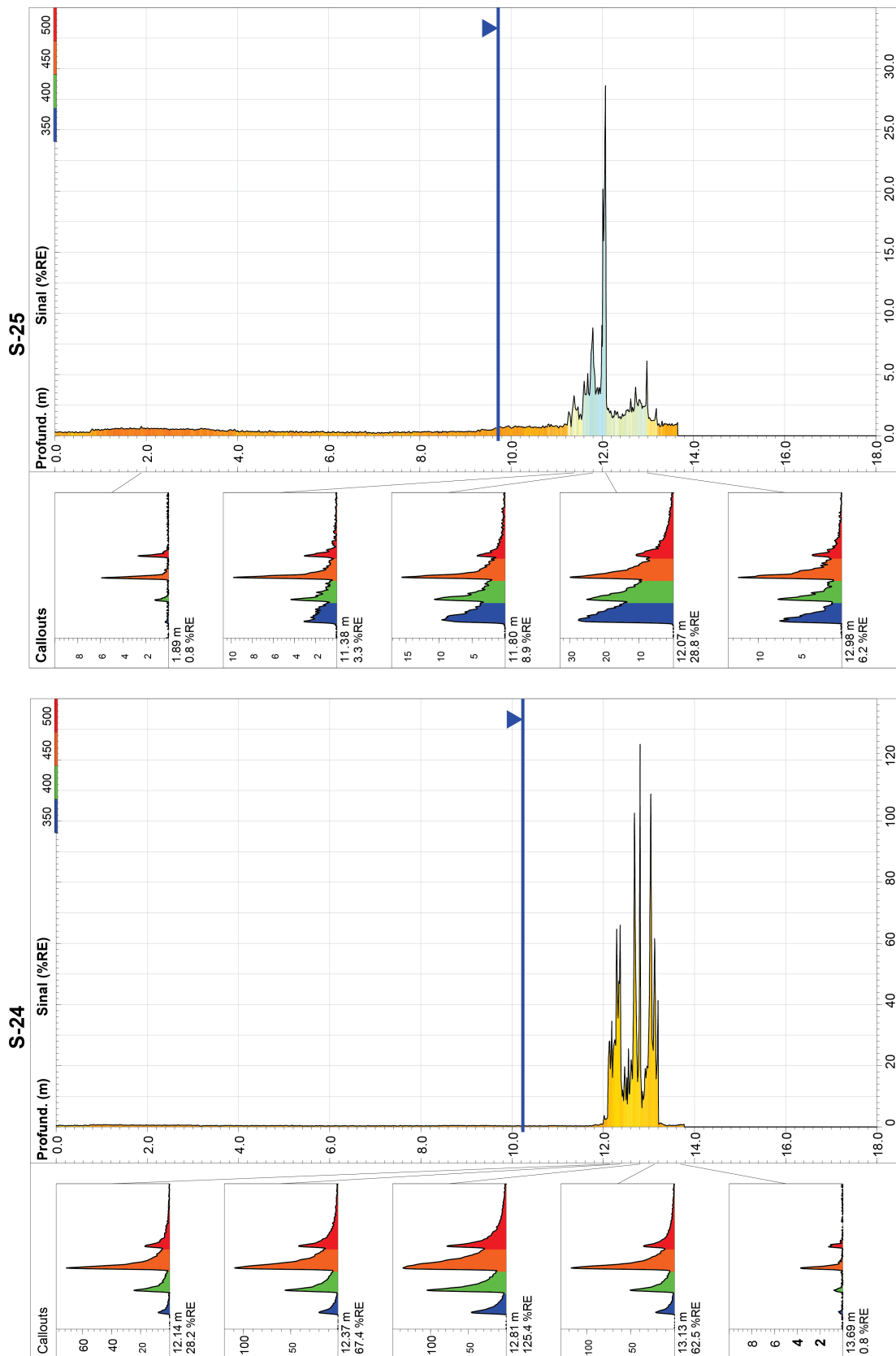
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 41. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-09 e S-23, com indicação do NA durante a perfilagem.



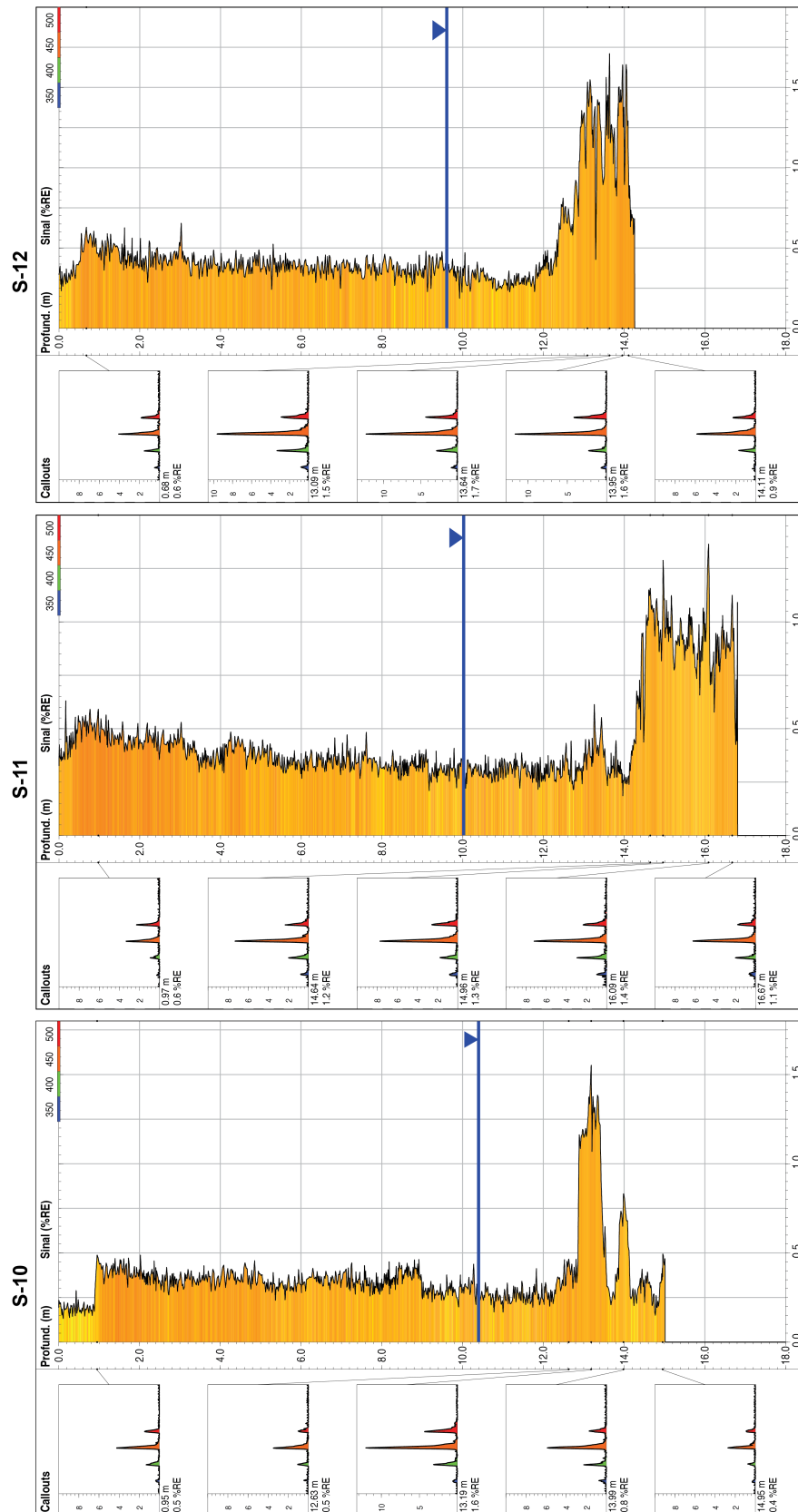
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 42. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-24 e S-25, com indicação do NA durante a perfilagem.



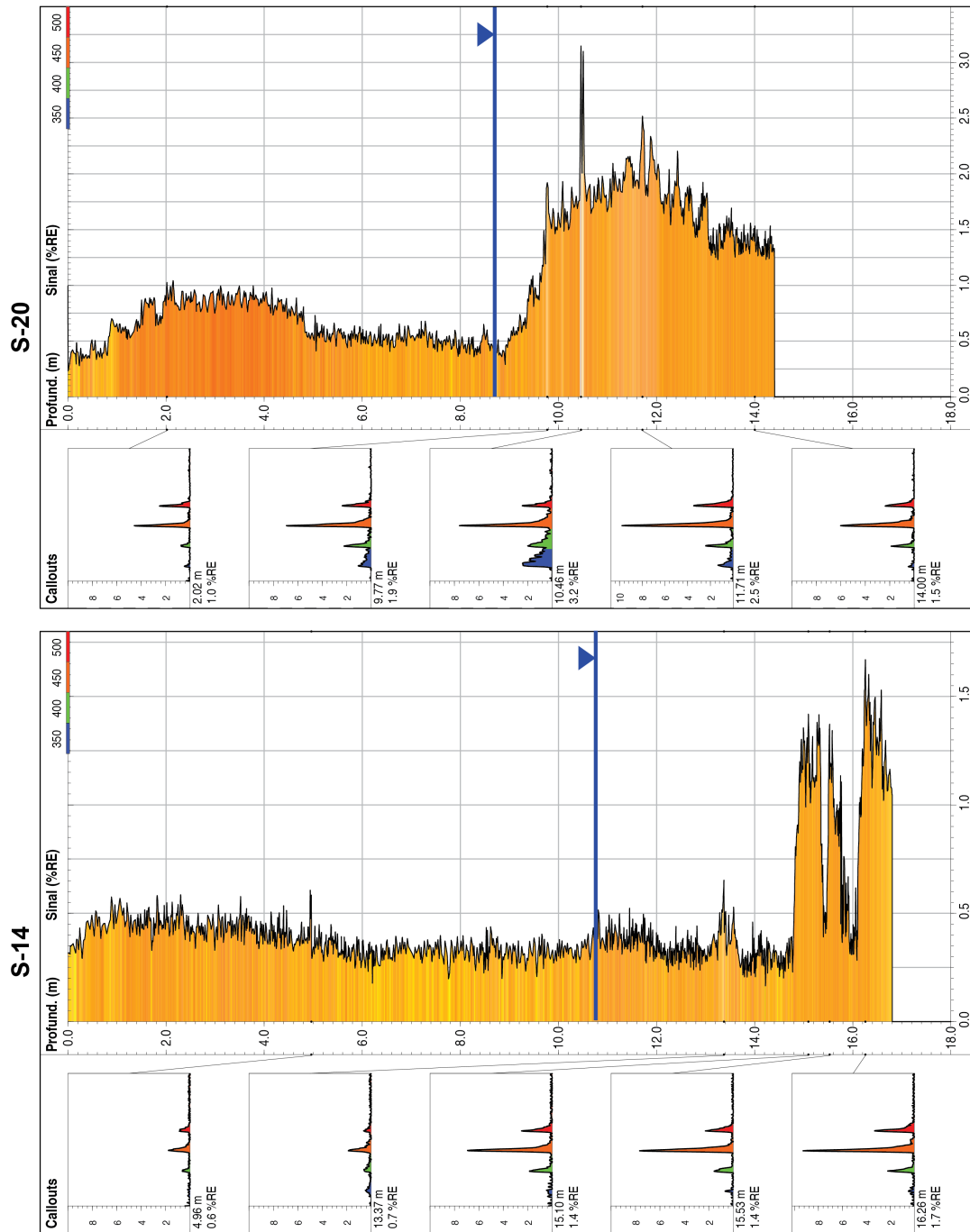
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 43. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-10, S-11 e S-12, com indicação do NA durante a perfilagem.



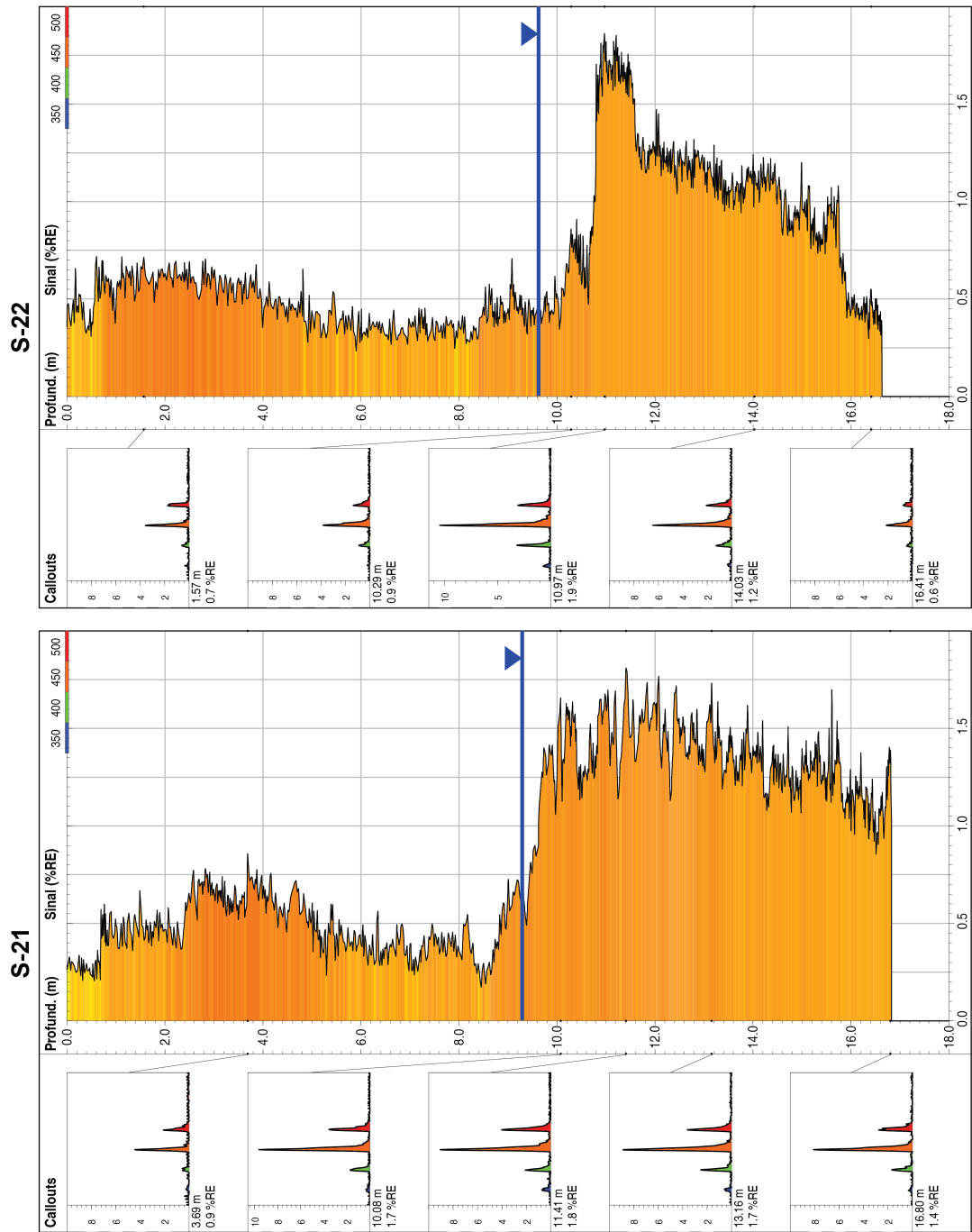
Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 44. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-14 e S-20, com indicação do NA durante a perfilagem.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 45. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-21 e S-22, com indicação do NA durante a perfilagem.



Fonte. Elaborado pelo autor.

### 6.1.3 Resultados Qualitativos dos Padrões das Waveforms

Como discutido anteriormente, o padrão dos picos dos quatro canais que formam uma *waveform* reflete a constituição básica do LNAPL quanto aos tamanhos das cadeias das moléculas de PAH constituintes.

Dentre as *waveforms* dos 21 perfis realizados (Figuras 35 a 45), doze pontos apresentaram sinal de fluorescência significativo da presença de QAV (T-01, S-02 a S-09, S-23 a S-25); as Figuras 46 e 47 mostram detalhes para comparação destes 12 pontos.

Todas as *waveforms*, em termos gerais, apresentam fortes semelhanças entre si, com maior resposta no canal Ch3 de comprimento de onda de 450 nm (cor laranja) e o canal Ch2 de 400 nm (cor verde) com intensidade menor; já os canais Ch1 de comprimento de onda 350 nm (cor azul) e Ch4 de 500 nm (cor vermelho) apresentam sinais de baixa intensidade.

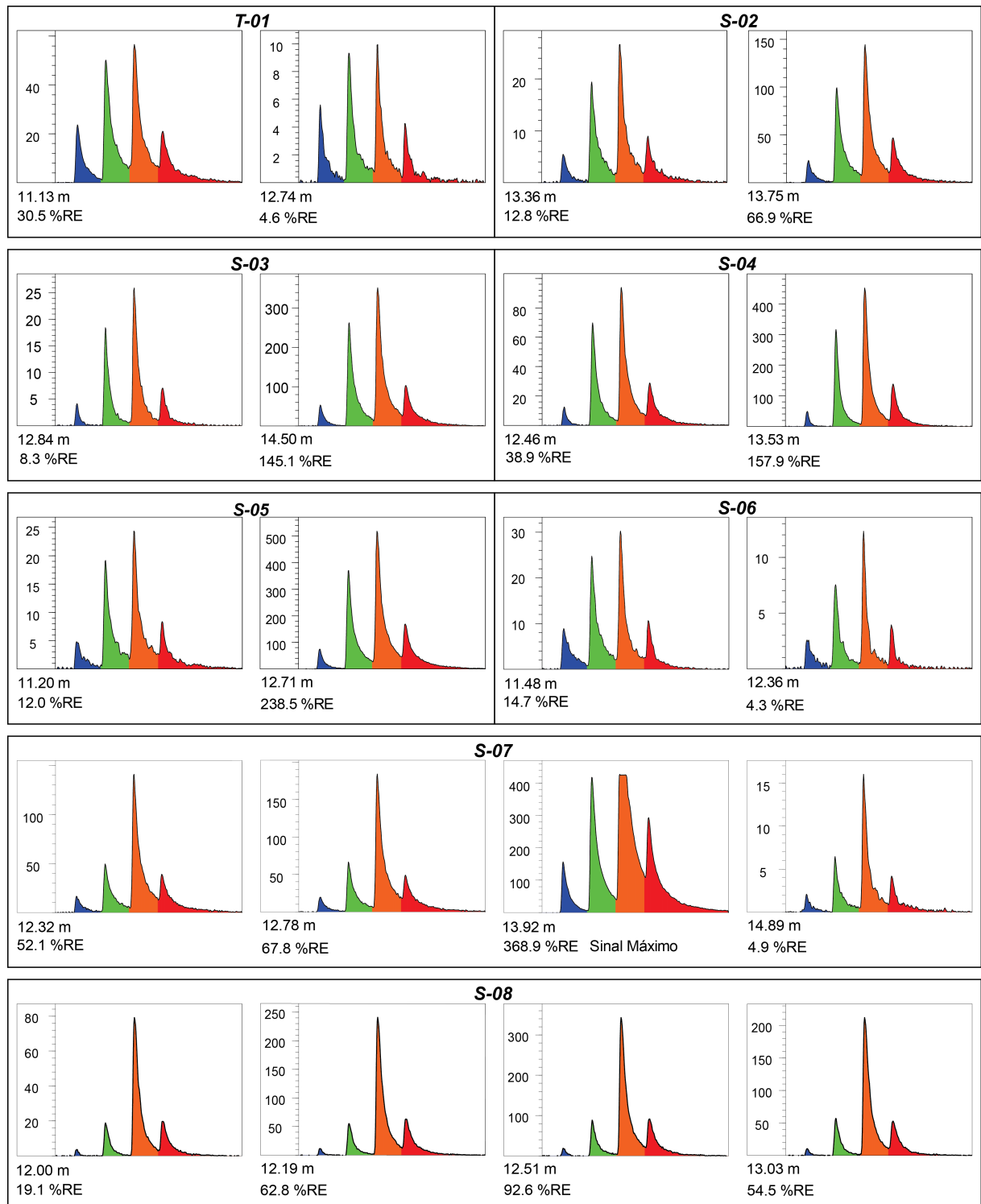
A exceção é o ponto S-25 (Figura 47), no qual o padrão da *waveform* apresenta rendimentos espectrais dos canais Ch1 e Ch2 maiores que nos demais pontos e tempos de decaimento dos quatro canais mais longos, provavelmente em decorrência da presença de outro contaminante que não QAV.

A Tabela 1 apresenta os resultados de cada canal expressos em pVs (picovolt segundo) e em porcentagem da intensidade máxima expressa em %RE e em pVs. Na referida Tabela também está apresentada a relação Ch1/Ch4. Conforme pode-se observar, o canal Ch1 de 350 nm apresenta maior variação entre os pontos investigados, dada pelo elevado desvio-padrão (8,9%) em relação à média (9,0%) e mediana (5,4%), enquanto que o canal Ch4 de 500 nm apresenta a menor variação, com desvio-padrão de 4,0%, média de 20,6% e mediana de 21,3%.

A relação Ch1/Ch4 medida entre os valores expressos em pVs fornece um índice de depleção de PAH de cadeias policíclicas mais curtas. Os resultados revelam elevada variabilidade dos dados, com desvio-padrão de 0,73, com média de 0,53 e mediana de 0,26.

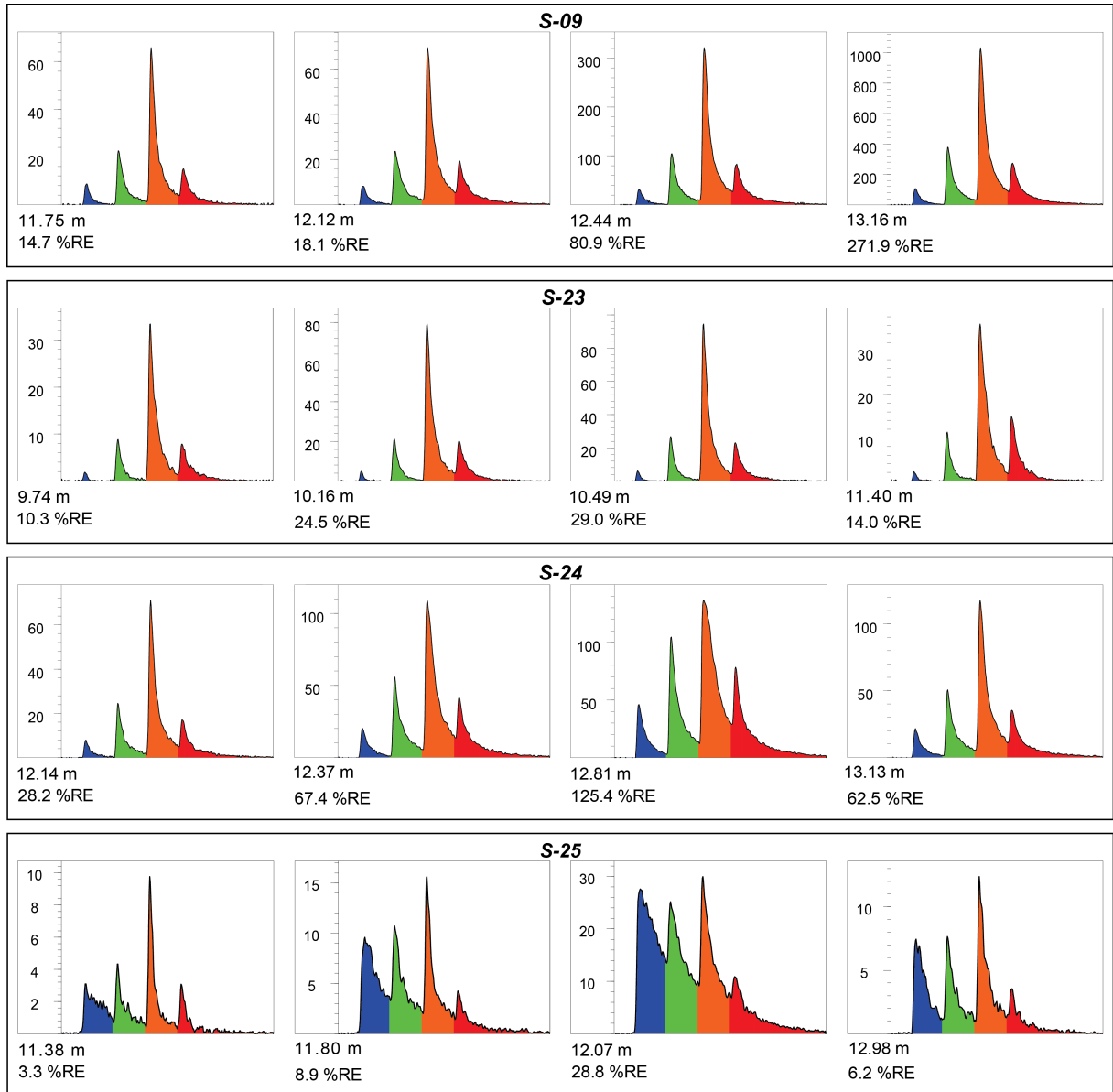


Figura 46. Detalhe das *waveforms* mostrando as intensidades relativas (rendimento espectral da fluorescência) entre os quatro canais de comprimentos de onda (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), para os pontos T-01, S-02, S-03, S-04, S-05, S-06, S-07 e S-08, que apresentaram resposta significativa da presença de QAV.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 47. Detalhe das *waveforms* mostrando as intensidades relativas (rendimento espectral da fluorescência) entre os quatro canais de comprimentos de onda (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), para os pontos S-09, S-23, S-24 e S-25, que apresentaram resposta significativa da presença de QAV.



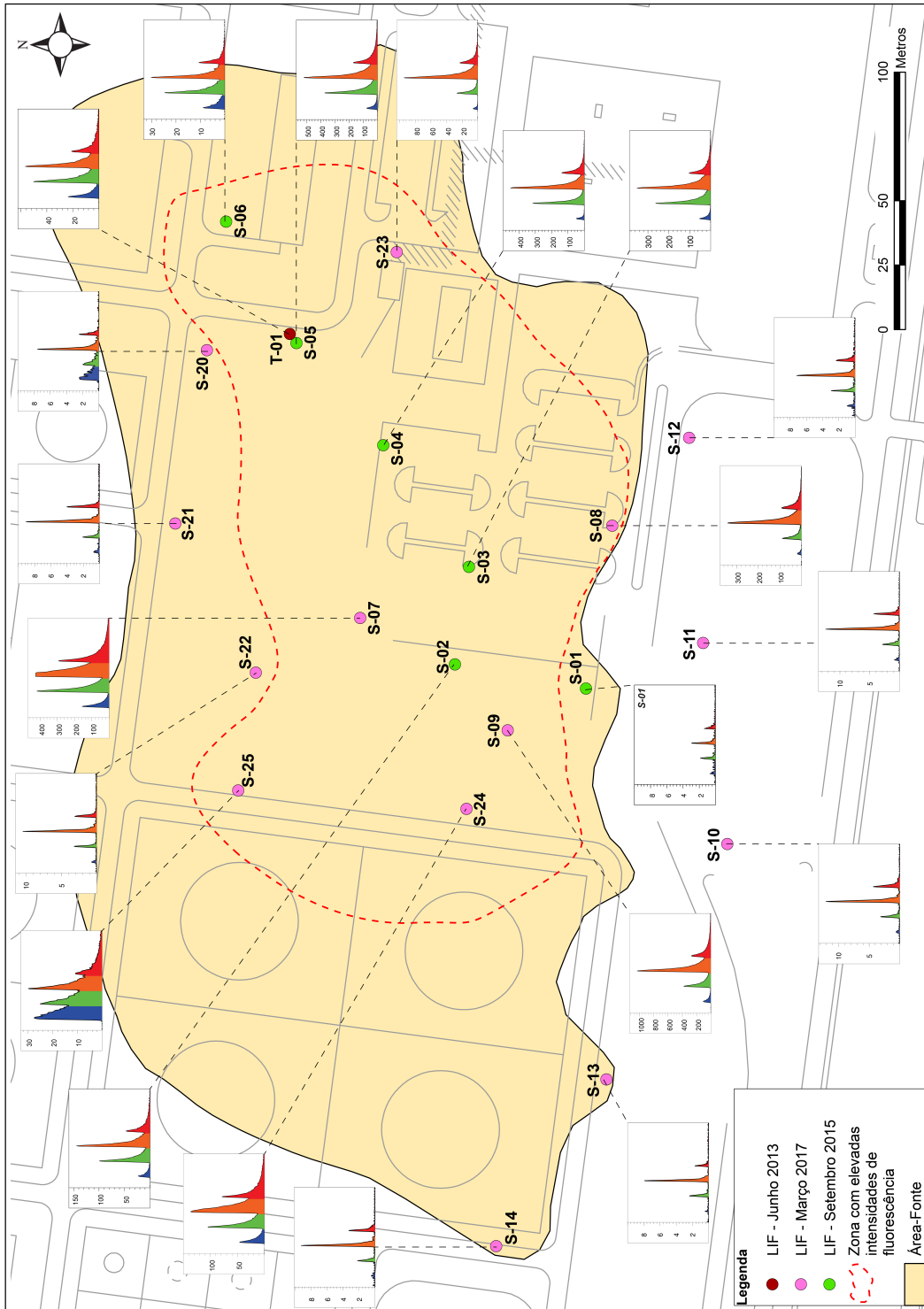
Fonte. Elaborado pelo autor.

Tabela 1. Dados de intensidade de fluorescência dos quatro canais (Ch1, Ch2, Ch3 e Ch4) expressos em picovolt segundo (pVs) e em porcentagem em relação à intensidade máxima expressa em %RE e em pVs, bem como a relação entre os canais Ch1/Ch4 dos valores em pVs. Também são apresentados os valores das medidas de tendência central média, mediana e desvio-padrão dos resultados.

Ponto	%RE (máx)	pVs (máx)	Ch1		Ch2		Ch3		Ch4		Ch1 / Ch4
			%	pVs	%	pVs	%	pVs	%	pVs	
T-01	30,5	2769	12,9	356	32	887	36	997	19,1	529	0,67
S-01	0,7	59	14	8	24,8	15	36,8	22	24,4	14	0,57
S-02	66,9	5114	6	306	30,6	1565	43,6	2229	19,8	1014	0,30
S-03	145,1	12016	4,8	574	31,5	3786	45,4	5454	18,3	2202	0,26
S-04	157,9	12393	3	370	28,7	3555	49,1	6088	19,2	2380	0,16
S-05	238,5	18567	4,7	872	29,8	5531	45,1	8372	20,4	3792	0,23
S-06	14,7	1159	13,9	160	33,5	389	37,9	439	14,7	171	0,94
S-07	368,9	30103	7	2112	23,7	7145	44,2	13301	25,1	7545	0,28
S-08	92,6	8378	1,7	146	13,4	1126	62,5	5240	22,3	1866	0,08
S-09	271,9	30117	4,5	1346	19,2	5795	54,9	16524	21,4	6452	0,21
S-10	1,6	172	4,2	7	14,8	26	55,8	96	25,1	43	0,16
S-11	1,4	125	8,8	11	17,9	22	50,5	63	22,7	29	0,38
S-12	1,7	169	4,1	7	15	25	59,7	101	21,3	36	0,19
S-13	1,5	87	3,8	3	21,6	19	58,4	51	16,1	14	0,21
S-14	1,7	130	4,4	6	14	18	57,1	74	24,5	32	0,19
S-20	3,2	194	33,6	65	19,2	37	35,5	69	11,7	23	2,83
S-21	1,8	140	7	10	12,4	17	54,3	76	26,4	37	0,27
S-22	1,9	138	5,4	7	16,5	23	55,9	77	22,1	31	0,23
S-23	29	2068	2,2	45	14,6	302	63,1	1304	20,2	417	0,11
S-24	125,4	8112	9,1	740	22,8	1852	43,9	3564	24,1	1956	0,38
S-25	28,8	2792	33,6	938	27,1	756	25,4	710	13,9	388	2,42
<i>Média</i>			9,0	385	22,1	1566	48,3	3088	20,6	1380	0,53
<i>Mediana</i>			5,4	146	21,6	389	49,1	710	21,3	388	0,26
<i>Desvio-Padrão</i>			8,9	552	7,0	2230	10,2	4665	4,0	2150	0,73

A Figura 48 ilustra as *waveforms* das profundidades com maiores respostas de intensidade de fluorescência para cada ponto ensaiado. Além do aspecto qualitativo, as *waveforms* também indicam intensidade de fluorescência por meio do rendimento espectral dos quatro canais. É possível observar uma zona interna da área-fonte em que foram quantificadas as maiores intensidades de fluorescência em decorrência da maior quantidade de QAV.

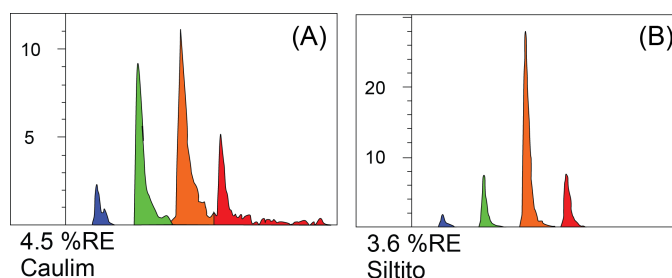
Figura 48. Zoneamento da área-fonte com a delimitação da zona interna (linha tracejada vermelha) com maiores respostas de intensidade de fluorescência nos 21 ensaios realizados, retratadas pelas waveforms de maior intensidade em cada ponto.



#### 6.1.4 Avaliação de Falso-Positivos

As amostras de caulinita e de siltito analisadas pelo LIF (Figura 49) apresentaram respostas positivas de fluorescência, ambas com baixas intensidades, e aspecto qualitativo distinto. A amostra de caulinita apresenta baixa intensidade para o comprimento de onda de 350 nm, e maiores intensidades para os comprimentos de onda de 400 nm e 450 nm. Já a amostra de siltito apresenta somente intensidade proeminente no comprimento de onda de 450 nm. Ambas amostras são aqui consideradas falso-positivos para a presença de contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Figura 49. Detalhe das *waveforms* mostrando as intensidades relativas (rendimento espectral da fluorescência) entre os quatro canais de comprimentos de onda (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), para as amostras de Caulim (caulinita) e de Siltito.



Fonte. Elaborado pelo autor.

A técnica LIF utilizando o equipamento UVOST®, como visto anteriormente, separa o espectro de fluorescência em quatro canais de comprimentos de onda de 350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm. Em cada canal é registrada a intensidade de fluorescência correspondente à faixa específica, e a soma dos quatro canais totaliza 100% do espectro de fluorescência detectado.

As intensidades específicas de cada canal podem ser analisadas estatisticamente por meio da regressão linear, considerando a combinação entre pares de canais (Ch1 e Ch2, Ch1 e Ch3, Ch1 e Ch4, Ch2 e Ch3, Ch2 e Ch4, Ch3 e Ch4).

A Tabela 2 apresenta todos os 462 valores de  $R^2$  calculados por regressão linear para os 21 pontos avaliados, incluindo as amostras de caulim (caulinita) e o siltito, obtidos por ensaio de fluorescência desses materiais com o UVOST®.

Regressões lineares entre pares de canais dos perfis de intensidade de fluorescência mostram que, nos horizontes com presença de LNAPL identificada pela intensidade e pelos padrões das *waveforms*, os coeficientes de determinação  $R^2$  entre as seis combinações de canais são via de regra maiores que 0,90, indicando alta correlação direta entre todos os pares, enquanto que nos horizontes sem presença de LNAPL esses coeficientes são sempre menores.

Os dados mostram que nos pontos T-01, S-02 a S-09 e S-23 a S-25, com intensidades de fluorescência e padrões de *waveforms* que revelam a presença de QAV, os valores elevados de  $R^2$ , determinados para cada perfil em sua totalidade, refletem o mesmo comportamento para as seis combinações de pares de canais.

Os baixos valores de intensidade de fluorescência observados nos pontos S-10 a S-12, S-14 e S-20 a S-22 refletem menores valores de  $R^2$ . Embora as correlações entre os canais sejam menores, essas diferem dos valores determinados para o caulim e para o siltito. No ponto S-01 não é observado valor expressivo de  $R^2$ .

Nos horizontes em que são mensuradas intensidades de fluorescência, entretanto não relacionadas à presença de QAV, as correlações, quando expressivas ( $R^2$  maior que 0,70) ocorrem em somente alguns pares, normalmente quando agregam os canais 3 ou 4, com algumas exceções.

Tabela 2. Valores de  $R^2$  calculados para diferentes trechos de profundidade, individualizados de acordo com o espectro de intensidade de fluorescência e aspectos das *waveforms*, e para o trecho total da sondagem, considerando as seis combinações possíveis para os quatro canais de comprimentos de onda.

Ponto	Intervalo		$R^2$					
	Sigla	Prof. (m)	Ch1– Ch2	Ch1– Ch3	Ch1– Ch4	Ch2– Ch3	Ch2– Ch4	Ch3– Ch4
T-01	I	0 – 10,1	0,46	0,37	0,38	0,88	0,69	0,79
	II	10,1 – 13,0	<b>0,97</b>	<b>0,95</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
	III	13,0 – 14,1	0,40	0,37	0,36	0,62	0,46	0,69
	Total	0 – 14,1	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
S-01	I	0 – 0,2	0,46	0,01	0,12	0,63	0,57	0,96
	II	0,2 – 12,6	0,19	0,0003	0,23	0,02	0,17	0,08
	III	12,6 – 14,2	0,27	0,31	0,58	0,36	0,50	0,47
	IV	14,2 – 15,7	0,46	0,10	0,09	0,60	0,35	0,63
	Total	0 – 15,7	0,60	0,17	0,03	0,60	0,19	0,48
S-02	I	0 – 12,4	0,11	0,03	0,27	0,67	0,24	0,27
	II	12,4 – 14,5	<b>0,96</b>	<b>0,92</b>	<b>0,93</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>
	Total	0 – 14,5	<b>0,98</b>	<b>0,95</b>	<b>0,94</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>
S-03	I	0 – 12,4	0,74	0,60	0,55	0,73	0,41	0,66
	II	12,4 – 14,5	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
	Total	0 – 14,5	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
S-04	I	0 – 11,2	0,16	0,08	0,28	0,81	0,46	0,64
	II	11,2 – 14,8	<b>0,91</b>	<b>0,84</b>	<b>0,84</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>
	Total	0 – 14,8	<b>0,94</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
S-05	I	0 – 10,8	0,08	0,02	0,70	0,77	0,08	0,05
	II	10,8 – 13,9	<b>0,93</b>	<b>0,87</b>	<b>0,94</b>	<b>0,99</b>	<b>0,93</b>	<b>0,90</b>
	III	13,9 – 15,0	0,43	0,47	0,57	0,94	0,67	0,67
	Total	0 – 15,0	<b>0,95</b>	<b>0,91</b>	<b>0,95</b>	<b>0,99</b>	<b>0,95</b>	<b>0,93</b>
S-06	I	0 – 11,4	0,44	0,19	0,17	0,47	0,26	0,55
	II	11,4 – 12,5	<b>0,94</b>	<b>0,92</b>	<b>0,90</b>	<b>0,98</b>	<b>0,95</b>	<b>0,98</b>
	III	12,5 – 15,2	0,19	0,05	0,09	0,53	0,35	0,56
	Total	0 – 15,2	<b>0,97</b>	<b>0,94</b>	<b>0,88</b>	<b>0,98</b>	<b>0,92</b>	<b>0,95</b>
S-07	I	0 – 9,7	0,70	0,69	0,69	0,94	0,61	0,73
	II	9,7 – 15,0	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	<b>0,96</b>
	Total	0 – 15,0	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,96</b>
S-08	I	0 – 11,5	0,58	0,57	0,57	0,87	0,46	0,62
	II	11,5 – 14,0	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
	Total	0 – 14,0	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
S-09	I	0 – 11,4	0,39	0,27	0,30	0,69	0,34	0,60
	II	11,4 – 13,7	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
	III	13,7 – 14,4	0,44	0,26	0,62	0,56	0,47	0,36
	Total	0 – 14,4	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
S-10	I	0 – 12,9	0,18	0,02	0,18	0,36	0,39	0,52
	II	12,9 – 15,0	0,80	0,74	0,78	<b>0,96</b>	<b>0,94</b>	<b>0,95</b>
	Total	0 – 15,0	0,55	0,44	0,52	<b>0,89</b>	<b>0,80</b>	<b>0,83</b>
S-11	I	0 – 14,1	0,09	0,001	0,11	0,28	0,33	0,56
	II	14,1 – 16,8	0,53	0,40	0,37	<b>0,75</b>	<b>0,56</b>	<b>0,70</b>
	Total	0 – 16,8	0,78	0,70	0,61	<b>0,90</b>	<b>0,73</b>	<b>0,80</b>
S-12	I	0 – 12,3	0,33	0,07	0,44	0,34	0,53	0,43
	II	12,3 – 14,3	0,57	0,41	0,42	<b>0,86</b>	<b>0,77</b>	<b>0,89</b>
	Total	0 – 14,3	0,65	0,54	0,66	<b>0,94</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>

Tabela 2. (Continuação).

Ponto	Intervalo		R <sup>2</sup>					
	Sigla	Prof. (m)	Ch1– Ch2	Ch1– Ch3	Ch1– Ch4	Ch2– Ch3	Ch2– Ch4	Ch3– Ch4
S-13	I	0 – 2,0	0,009	0,002	0,14	0,58	0,13	0,13
	II	2,0 – 13,2	0,39	0,26	0,62	0,78	0,58	0,45
	III	13,0 - 14,9	0,33	0,32	0,62	0,30	0,47	0,44
	IV	14,9 – 15,6	0,18	0,008	0,25	0,17	0,35	0,27
	Total	0 – 15,6	0,39	0,32	0,60	0,82	0,59	0,60
S-14	I	0 – 14,8	0,20	0,08	0,38	0,35	0,45	0,42
	II	14,8 – 16,8	0,71	0,53	0,56	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>	<b>0,83</b>
	Total	0 – 16,8	0,61	0,51	0,63	<b>0,88</b>	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>
S-20	I	0 – 9,3	0,19	0,09	0,28	0,42	0,40	0,74
	II	9,3 – 14,4	0,69	0,18	0,21	0,52	0,47	0,68
	Total	0 – 14,4	0,66	0,40	0,38	<b>0,86</b>	<b>0,72</b>	<b>0,81</b>
S-21	I	0 – 9,5	0,34	0,07	0,20	0,37	0,40	0,73
	II	9,5 – 16,8	0,25	0,15	0,28	0,37	0,27	0,59
	Total	0 – 16,8	0,61	0,55	0,59	<b>0,91</b>	<b>0,77</b>	<b>0,85</b>
S-22	I	0 – 10,1	0,28	0,07	0,15	0,28	0,28	0,60
	II	10,1 – 15,9	0,55	0,45	0,67	<b>0,83</b>	<b>0,80</b>	<b>0,79</b>
	III	15,9 – 16,6	0,21	0,02	0,53	0,12	0,28	0,08
	Total	0 – 16,6	0,71	0,65	0,72	<b>0,93</b>	<b>0,83</b>	<b>0,84</b>
S-23	I	0 – 9,1	0,65	0,62	0,72	0,82	0,78	0,79
	II	9,1 – 11,7	<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>
	III	11,7 – 13,2	0,31	0,23	0,48	0,66	0,49	0,55
	Total	0 – 13,2	<b>0,94</b>	<b>0,92</b>	<b>0,91</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>
S-24	I	0 – 11,9	0,16	0,04	0,25	0,47	0,45	0,40
	II	11,9 – 13,3	<b>0,98</b>	<b>0,93</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,96</b>
	III	13,3 – 13,8	0,08	0,13	0,36	0,53	0,54	0,63
	Total	0 – 13,8	<b>0,99</b>	<b>0,96</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>
S-25	I	0 – 11,2	0,63	0,45	0,36	0,77	0,49	0,69
	II	11,2 – 13,2	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>
	III	13,2 – 13,7	0,56	0,05	0,04	0,21	0,10	0,28
	Total	0 – 13,7	<b>0,99</b>	<b>0,95</b>	<b>0,94</b>	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>
Caulim	Total	-	0,72	0,72	0,12	<b>0,96</b>	0,02	0,004
Siltito	Total	-	0,24	0,01	0,06	0,13	0,006	0,04

Algarismos romanos: trechos de profundidades individualizados

Ch: canal (1, 2, 3 ou 4)

Valores em negrito indicam boa correlação entre os canais individualizados por trechos e pelo trecho total (profundidade total), relacionado com a presença de QAV no intervalo.

As informações dos ensaios para 21 perfis de LIF realizados nas três campanhas constam no Quadro 01, indicando as profundidades de ocorrência de contaminação identificada pela técnica. Todos os perfis de LIF realizados na área de estudo constam no Apêndice I.



Quadro 1. Dados de profundidade, de contaminação, de NA e observações sobre os 21 perfis de LIF realizados nas três campanhas.

Perfil	Data	Intervalo LNAPL (m)	Intens. máxima (%RE)	NA (m)	Condição	Observações
T-01	21/06/13	10,1 a 12,8	30,5% (11,1m)	9,99	Residual traçado	Ausência de fase livre no poço RE-PM-86.
S-01	15/09/15	12,6 a 15,73 <sup>1</sup>	1,1% (0,2m)	-	-	<sup>1</sup> Ruído mais alto que o <i>background</i> , sem certeza de contaminação.
S-02	15/09/15	12,4 a 14,5	66,9% (13,75m)	12,32 (09/15) 11,2 (12/17)	Residual traçado	Elevação do NA no período entre as medições realizadas em 09/2015 e 12/2017 no poço RE-PM-65.
S-03	15/09/15	12,4 a 14,5	178,1% (14,5m)	12,2	Residual traçado	Perfilagem interrompida em 14,5 m devido à elevada resistência à penetração, elevando a trepidação do conjunto óptico. NA medido no poço RE-PM-65.
S-04	15/09/15	11,2 a 14,8	157,9% (13,53m)	12,05	Residual traçado	Único ponto perfilado em 2015 com fluorescência identificada acima e abaixo do NA registrado. Presença de fase livre sobrenadante no poço PM-110A com 0,204 m de espessura.
S-05	16/09/15	10,8 a 15,0	238,5% (12,71m)	11,75 (09/15) 10,08 (12/17)	Residual traçado	Adjacente ao ponto T-01. Fase livre com descenso do NA de 9,99m (2013) para 11,75m (2015) medido no poço PM-86, e residual traçado após a elevação de NA para 10,08 m (2017).
S-06	16/09/15	11,4 a 12,5	14,7% (11,48m)	11,4	Residual traçado	Entre 11,4 m e 12,5 m, fluorescência é evidência de contaminação. Entre 12,5 m e 15,2 m é registrado ruído elevado, sem certeza de contaminação. NA medido no poço PM-94
S-07	13/03/17	9,7 a 15,1	368,9% (13,92m)	9,62	Residual traçado	Fase livre sobrenadante medida em 09/15 no poço PM-115A com 0,052 m de espessura.

Quadro 1. (Continuação).

Perfil	Data	Intervalo LNAPL (m)	Intens. máxima (%RE)	NA (m)	Condição	Observações
S-08	14/03/17	11,4 a 14,0	92,6% (12,51m)	9,75	Residual traçado	NA medido no poço PM-56.
S-09	14/03/17	11,4 a 13,7 m	310,4% (13,2m)	9,93	Residual traçado	NA medido no poço PM-84.
S-10	14/03/17	12,8 a 15,0 <sup>2</sup>	1,6% (13,2m)	10,39 (03/17) 11,69 (12/17)	Residual traçado <sup>2</sup>	<sup>2</sup> Sinal de baixa intensidade, mas com evidência de contaminação pela elevada correlação ( $R^2$ ) entre os 4 canais das <i>waveforms</i> ; Rebaixamento do NA entre 03/2017 e 12/2017 medido no poço PM-110.
S-11	15/03/17	14,2 a 16,8 <sup>2</sup>	1,4% (16,1m)	9,73 e 10,20	Residual traçado <sup>2</sup>	Situação mais semelhantes ao ponto S-10 do que dos falso-positivos Siltito e Caulim; Evidência de contaminação no ponto; NA medido nos poços PM-56 e PM-112.
S-12	15/03/17	12,3 a 14,25 <sup>2</sup>	1,7% (13,6m)	9,6 (03/17) 10,06 (07/17) 10,7 (12/2017)	Residual traçado <sup>2</sup>	Situação mais semelhantes aos pontos S-10 e S-11 do que dos falso-positivos Siltito e Caulim; Evidência de contaminação no ponto; Rebaixamento do NA entre 03/2017 e 12/2017 medido no poço PM-113.
S-13	16/03/17	Não há	1,5% (0,8m)	10,98 (03/17) 12,78 (12/17)		Baixas intensidades detectadas com padrão semelhante a ruído; Rebaixamento do NA entre 03/2017 e 12/2017 medido no poço PM-31.

Quadro 1. (Continuação).

Perfil	Data	Intervalo LNAPL (m)	Intens. máxima (%RE)	NA (m)	Condição	Observações
S-14	16/03/17	14,8 a 16,8 <sup>2</sup>	1,7% (16,3m)	10,735 (03/17) 12,66 (12/2017)	Residual traçado <sup>2</sup>	Situação mais semelhantes aos pontos S-10, S-11 e S-12 do que dos falso-positivos Siltito e Caulim; Evidência de contaminação no ponto; Rebaixamento do NA entre 03/2017 e 12/2017 medido no poço PM-105A.
S-20	20/03/17	9,6 a 14,4 <sup>2</sup>	3,2% (10,5m)	8,7	Residual traçado <sup>2</sup>	Situação mais semelhantes aos pontos S-10, S-11, S-12 e S-14 do que dos falso-positivos Siltito e Caulim; Evidência de contaminação no ponto.
S-21	20/03/17	9,6 a 16,8 <sup>2</sup>	1,8% (11,4m)	9,324 (03/17) 10,66 (12/17)	Residual traçado <sup>2</sup>	Situação mais semelhantes aos pontos S-10, S-11, S-12, S-14 e S-20 do que dos falso-positivos Siltito e Caulim; Evidência de contaminação no ponto; Rebaixamento do NA entre 03/2017 e 12/2017 medido no poço PM-79.
S-22	20/03/17	10,2 a 16,0 <sup>2</sup>	1,9% (11m)	9,6	Residual traçado <sup>2</sup>	Situação mais semelhantes aos pontos S-10, S-11, S-12, S-14, S-20 e S-21 do que dos falso-positivos Siltito e Caulim; Evidência de contaminação no ponto; NA medido no poço PM-66.
S-23	21/03/17	9,1 a 11,7	29% (10,5m)	8,8 (03/17) 9,85 (12/17)	Residual traçado	Rebaixamento do NA entre 03/2017 e 12/2017 medido no poço PM-95.
S-24	21/03/17	11,9 a 13,3	125,4% (12,81m)	10,25	Residual traçado	NA medido no poço PM-52.
S-25	21/03/17	11,2 a 13,2	28% (12,07m)	9,71	Residual traçado	NA medido no poço PM-45.

## 6.2 Monitoramento de Nível d'Água (NA) e Nível de Óleo (NO) em Poços

A Tabela 3 apresenta os dados de NA e NO medidos em poços de monitoramento próximos aos pontos investigados durante as duas últimas campanhas de perfilagem com o UVOST®, incluindo um monitoramento adicional realizado em dezembro de 2017.

Tabela 3. Dados de monitoramento de NA e NO em poços de monitoramento existentes na área-fonte de QAV, medidos em três períodos: Setembro/2015, Março/2017 e Dezembro/2017.

Poço	09/15	03/17	12/17	Poço	09/15	03/17	12/17
RE-PM-29			11,53 (-)	RE-PM-70			12,54 (-)
RE-PM-31		10,98 (-)	12,78 (-)	RE-PM-72A			11,53 (-)
RE-PM-45		9,71 (-)	11,11 (-)	RE-PM-75	12,22 (-)		11,02 (-)
RE-PM-47			10,83 (-)	RE-PM-76A	12,02 (-)		10,88 (-)
RE-PM-48			11,54 (-)	RE-PM-76B			10,88 (-)
RE-PM-50		9,60 (-)		RE-PM-78	12,04 (-)		10,68 (-)
RE-PM-52		10,25 (-)		RE-PM-79		9,32 (-)	10,66 (-)
RE-PM-53	12,24 (11,98)			RE-PM-80	12,75 (-)		
RE-PM-55			11,23 (-)	RE-PM-81A	12,60 (-)		
RE-PM-56	12,08 (-)	9,73 (-)	10,85 (-)	RE-PM-81B			11,41 (-)
RE-PM-62			11,38 (-)	RE-PM-82B	12,36 (-)		
RE-PM-64		9,93 (-)		RE-PM-83	12,36 (-)		
RE-PM-65	12,32 (-)		11,20 (-)	RE-PM-84	12,15 (-)		
RE-PM-67B			13,07 (-)	RE-PM-85	11,73 (11,66)		11,05 (-)
RE-PM-68			13,54 (-)	RE-PM-86			10,08 (-)
RE-PM-69			13,74 (-)	RE-PM-93		8,70 (-)	

Tabela 3. Continuação

Poço	09/15	03/17	12/17	Poço	09/15	03/17	12/17
RE-PM-94	11,41 (11,28)		9,80 (9,76)	RE-PM-106			11,70 (-)
RE-PM-95		8,69 (8,57)	9,87 (9,83)	RE-PM-110		10,39 (-)	11,69 (-)
RE-PM-96			9,61 (-)	RE-PM-112		10,20 (-)	11,47 (-)
RE-PM-98		9,52 (-)		RE-PM-113			10,70 (-)
RE-PM-100A	12,18 (11,97)			RE-PM-115A	12,22 (12,17)		
RE-PM-101A			10,66 (-)	RE-PM-115B		9,62 (-)	11,02 (-)
RE-PM-101B			10,66 (-)	RE-PM-116			10,28 (-)
RE-PM-104			11,60 (-)	RE-PM-121A			10,06 (-)
RE-PM-105A	13,24 (-)	10,74 (-)	12,66 (-)	RE-PM-122A	11,62 (11,95)		9,98 (-)
RE-PM-105B			12,06 (-)	RE-PM-122B			9,98 (-)

Células em branco: poço não monitorado no período.

(-) LNAPL não detectado no poço.

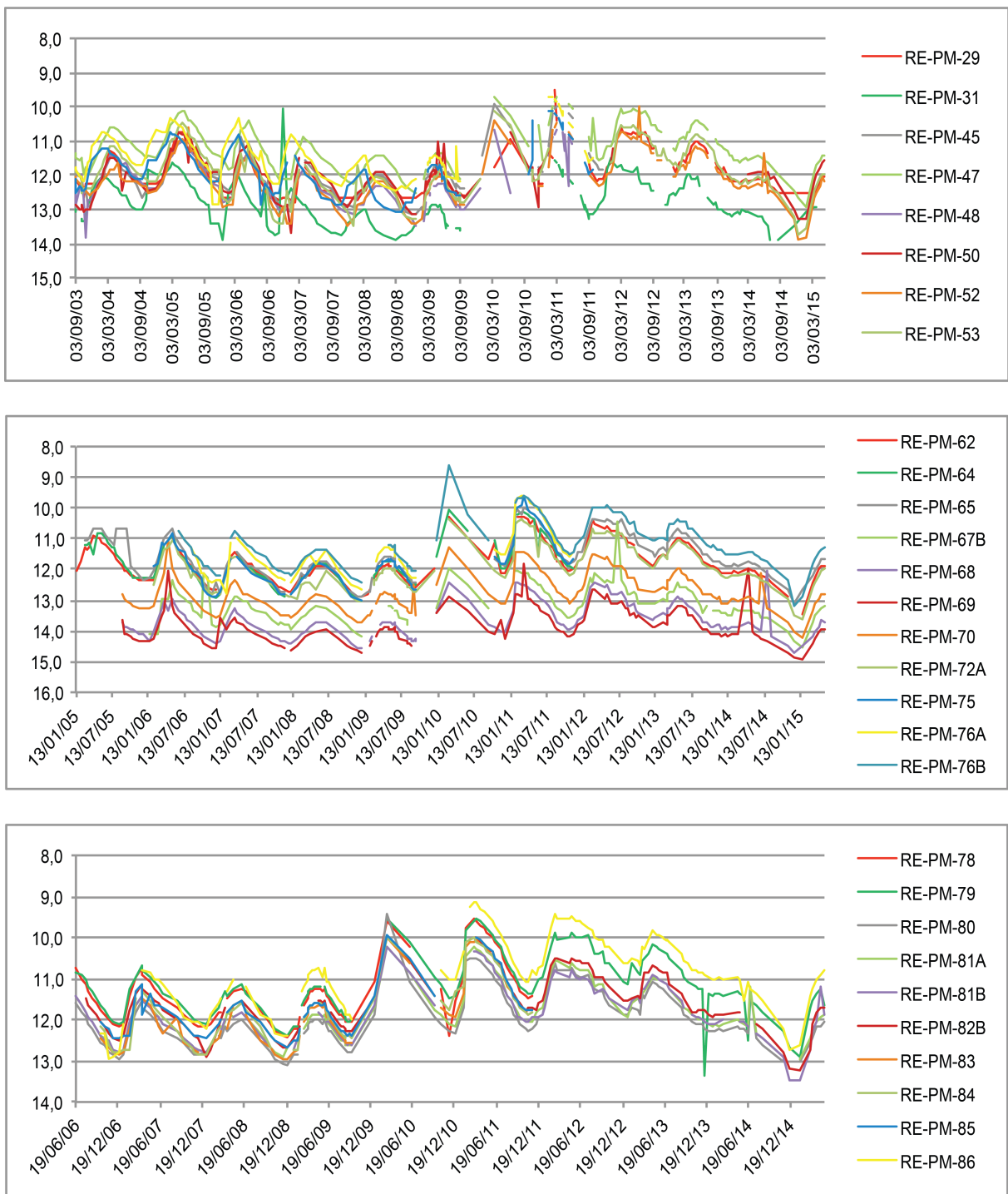
(11,98) Nível do LNAPL (NO) medido no poço.

A partir dos dados de monitoramento de NA fornecidos por Pede e Teramoto (informação verbal), foram elaborados gráficos da variação de NA dos poços apresentados na Tabela 3, entre os anos de 2003 e 2015 (Figuras 50 e 51).

Nos cinco gráficos apresentados é possível observar forte semelhança no comportamento oscilatório sazonal do NA local. Pode-se verificar que no período entre 2007 e meados de 2009 o NA tendeu a permanecer em níveis mais baixos, reflexo de uma diminuição da precipitação do ano de 2006 (ver Figura 5).

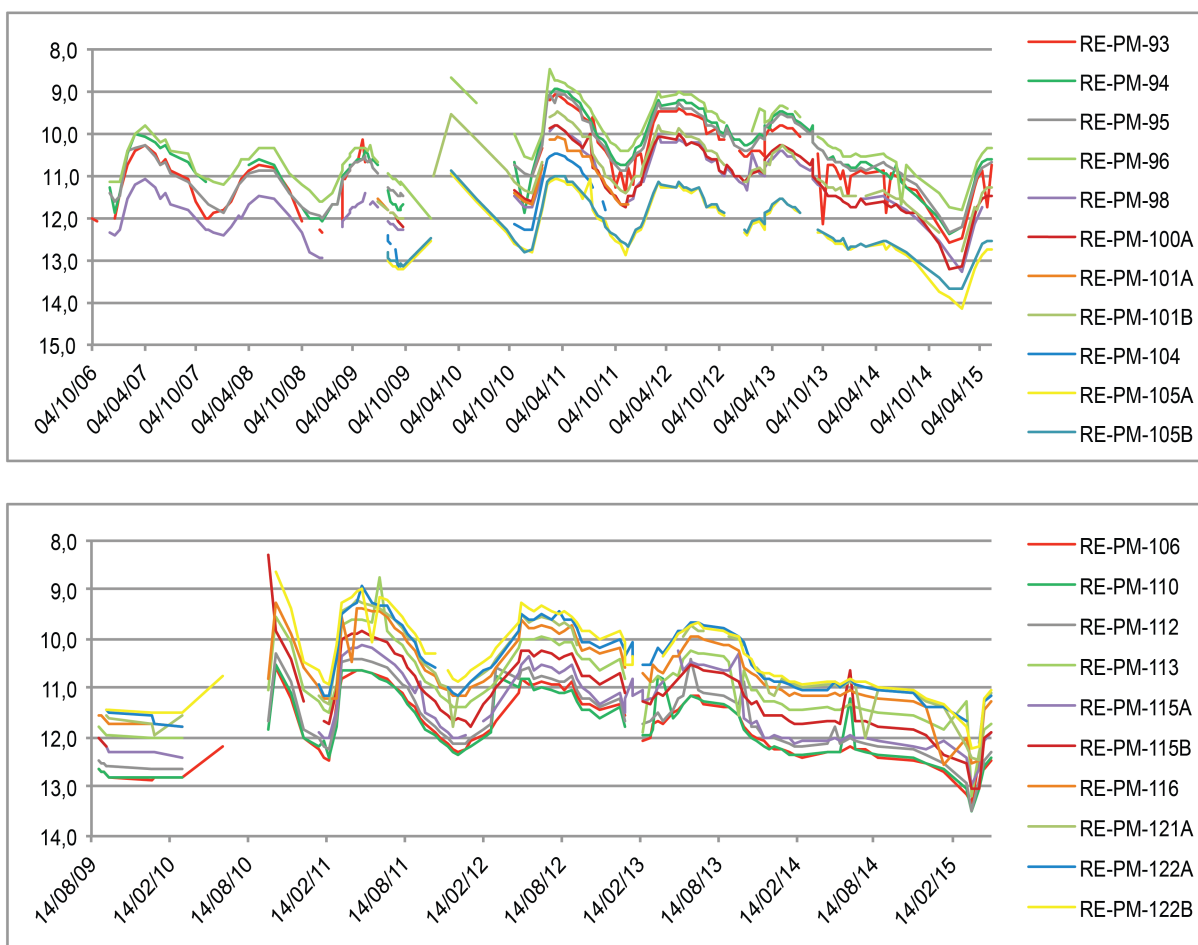
Entre meados de 2009 e início de 2013 verifica-se a tendência do NA permanecer em níveis mais elevados, sendo registrado os maiores níveis entre 2010 e 2011, corroborado pelos altos índices de precipitação entre 2009 e 2010 (ver Figura 5).

Figura 50. Gráficos da variação dos níveis d'água medido nos poços de monitoramento localizados na área-fonte, mostrando três agrupamentos de poços a fim de realçar a identificação dos mesmos.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 51. Gráficos da variação dos níveis d'água medido nos poços de monitoramento localizados na área-fonte, mostrando dois agrupamentos de poços a fim de realçar a identificação dos mesmos.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Desde o início de 2013 até o início de 2015 observa-se forte descida do NA, atingindo os menores níveis históricos do período monitorado justamente entre janeiro e fevereiro de 2015, reflexo direto do grande período de estiagem entre 2013 e 2014, com destaque para esse último, no qual os níveis de precipitação ultrapassou a casa de 100 mm/mês somente no mês de março (ver Figura 5).

Importante salientar que sistemas de remediação principalmente pela técnica de bombeamento e tratamento estão em operação desde maio de 2005 (TERAMOTO, 2015), causando interferência nas medições de NA nos poços de monitoramento. Desta forma, algumas medidas realizadas podem representar o nível dinâmico.

## 7 DISCUSSÕES

Resultados do teste prévio de bancada realizado em 2013 mostraram padrões distintos entre uma amostra de QAV recém-processado e uma amostra de QAV recuperado de um sistema de remediação em operação na área de estudo.

A amostra de QAV recém-processado, com intensidade total de fluorescência de 11,2 %RE, apresenta um pico intenso de rendimento espectral no Ch1 de comprimento de onda de 350 nm (pico azul), que corresponde às moléculas de PAH de cadeias mais curtas. Cabe ressaltar que, segundo as especificações para comercialização publicada pela ANP, o QAV deve apresentar naftalenos com máximo de 3% em volume, e que o naftaleno emite espectro de fluorescência entre 300 nm e 400 nm, com pico entre 325 nm e 340 nm.

Já a amostra de QAV recuperado, com intensidade total de fluorescência de 5,7 %RE, apresenta diminuição significativa da intensidade detectada no Ch1 em mais de 50% e, conseqüentemente, em aumento relativo dos demais canais, configurando um deslocamento da fluorescência para o vermelho, ou *red shifting*; ou seja, a diminuição do número de moléculas de PAH leves deve-se à degradação ou intemperismo do LNAPL por processos biogeoquímicos atuantes na área-fonte, e acarreta um maior destaque para as moléculas de PAH mais pesados, que respondem nos canais Ch2 a Ch4.

Os resultados dos ensaios de campo realizados nas três campanhas (2013, 2015 e 2017) revelaram o aspecto qualitativo que se assemelha com o padrão do QAV recuperado. Esse fato era esperado, uma vez que existe a confirmação em estudos anteriores e registros da área de que o LNAPL é QAV.

As respostas qualitativas da fluorescência observadas indicam que o QAV está fortemente intemperizado, com importante depleção de PAH de cadeias curtas, evidenciado pela diminuição significativa do rendimento espectral no comprimento de onda de 350 nm.



O cálculo da razão entre os canais Ch1 e Ch4 ( $\lambda_{350}/\lambda_{500}$  nm), pode expressar um índice de depleção de PAH de cadeias curtas, como o naftaleno, sendo que os valores calculados apresentaram elevada variabilidade. Esta variabilidade pode ser induzida por diferentes graus de intemperismo do QAV em função de diferenças das taxas de degradação. Teramoto (2015) mostrou que em alguns pontos da área-fonte foi atingido equilíbrio químico entre BTEX presente no QAV e na água subterrânea, enquanto que em outros esse equilíbrio não foi atingido. O mesmo autor também mostrou diferenças quanto ao grau de intemperismo do QAV em diversos pontos da área-fonte. Essas diferenças pontuadas por Teramoto (2015) explicam a variabilidade dos valores da razão Ch1/Ch4 identificadas.

O aspecto semiquantitativo também indicou a abrangência do QAV, com valores máximos de intensidades de fluorescência significativos e elevados em 12 dos 21 pontos investigados – T-01, S-02 a S-09, e S-23 a S-25, entre 14,7 %RE (S-06) e 368,9 %RE (S-07) –, superando os horizontes *background* com intensidades geralmente abaixo de 1 %RE, como também os padrões qualitativos das *waveforms*, que mostram significativa diferença com os horizontes *background*.

Os elevados valores de intensidade de fluorescência quantificados, por vezes superior a 100%, especialmente quando comparado ao QAV puro analisado no teste de bancada, é explicado por dois pontos, o primeiro refere-se à elevada saturação de LNAPL na rede porosa, e o segundo refere-se ao fato de que o ensaio em laboratório foi realizado em atmosfera natural com aproximadamente 20% O<sub>2</sub>, causando o efeito do *quenching*. Outro ponto importante refere-se ao padrão utilizado para calibração (RE) ser produzido com mistura de óleos, enquanto que durante os ensaios normalmente são identificados produtos puros.

Nos outros nove pontos: S-01, S-10 a S-14, e S-20 a S-22, foram quantificados valores máximos de fluorescência de pequena magnitude, entre 1,1 %RE (S-01) e 3,2 %RE (S-20). Pela baixa intensidade de fluorescência, pouco maior que o *background* identificado nos demais perfis, os padrões das *waveforms* são pouco claros quanto à diferenciação do *background*, induzindo maior incerteza quanto à determinação qualitativa de contaminação nesses pontos, necessitando para tal outras ferramentas interpretativas, como será discutido mais a frente.

Nos pontos S-01 e S-13, as respostas máximas de fluorescência, respectivamente de 1,1 %RE, na profundidade de 0,2 m, e 1,5 %RE, em 0,8 m, bem como os padrões das *waveforms*, não sugerem a presença de QAV.

Nos pontos S-10, S-11, S-12, S-14, S-20, S-21 e S-22, embora com valores baixos de intensidade de fluorescência, acima de 0,5 %RE (1,0 %RE no ponto S-20), os padrões das *waveforms*, embora visualmente pouco claros, podem sugerir contaminação nos horizontes mais profundos.

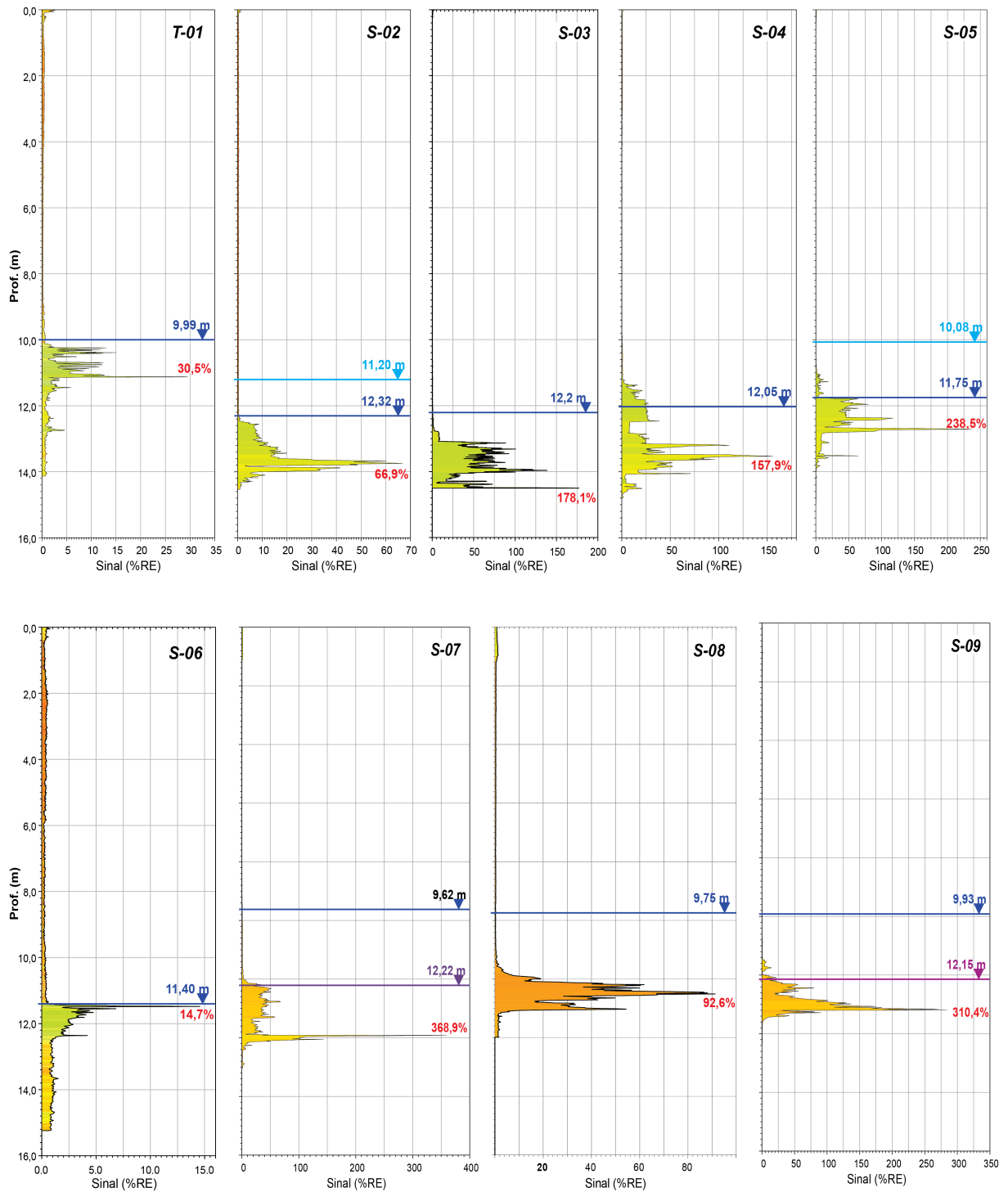
Os resultados de intensidade de fluorescência indicam um zoneamento dentro da área-fonte. No centro foram quantificadas as maiores intensidades de fluorescência, decrescendo para as bordas, tal como observado por Teramoto (2015) para as concentrações de BTEX.

Comparando os padrões das *waveforms* obtidos nos ensaios de campo, ilustrados nas Figuras 46 e 47, com o padrão de resposta de QAV recuperado obtido em laboratório, ilustrado na Figura 34, as respostas do QAV são pouco diferentes, mas relacionadas ao mesmo produto. Contudo, deve-se considerar as particularidades de execução de cada ensaio.

Teramoto (2015) demonstrou que, na mesma área-fonte, ocorrem reações de biodegradação das moléculas de hidrocarbonetos presentes via redução do Fe(III) e metanogênese; mostrou ainda que o influxo de oxigênio dissolvido na água de recarga e em bolhas trapeadas durante a embebição promove a oxidação das espécies em solução, transportadas da área-fonte para jusante. Assim, entende-se que no meio investigado, embora exista oxigênio em profundidade, o mesmo não apresenta concentração suficiente para promover o *quenching*.

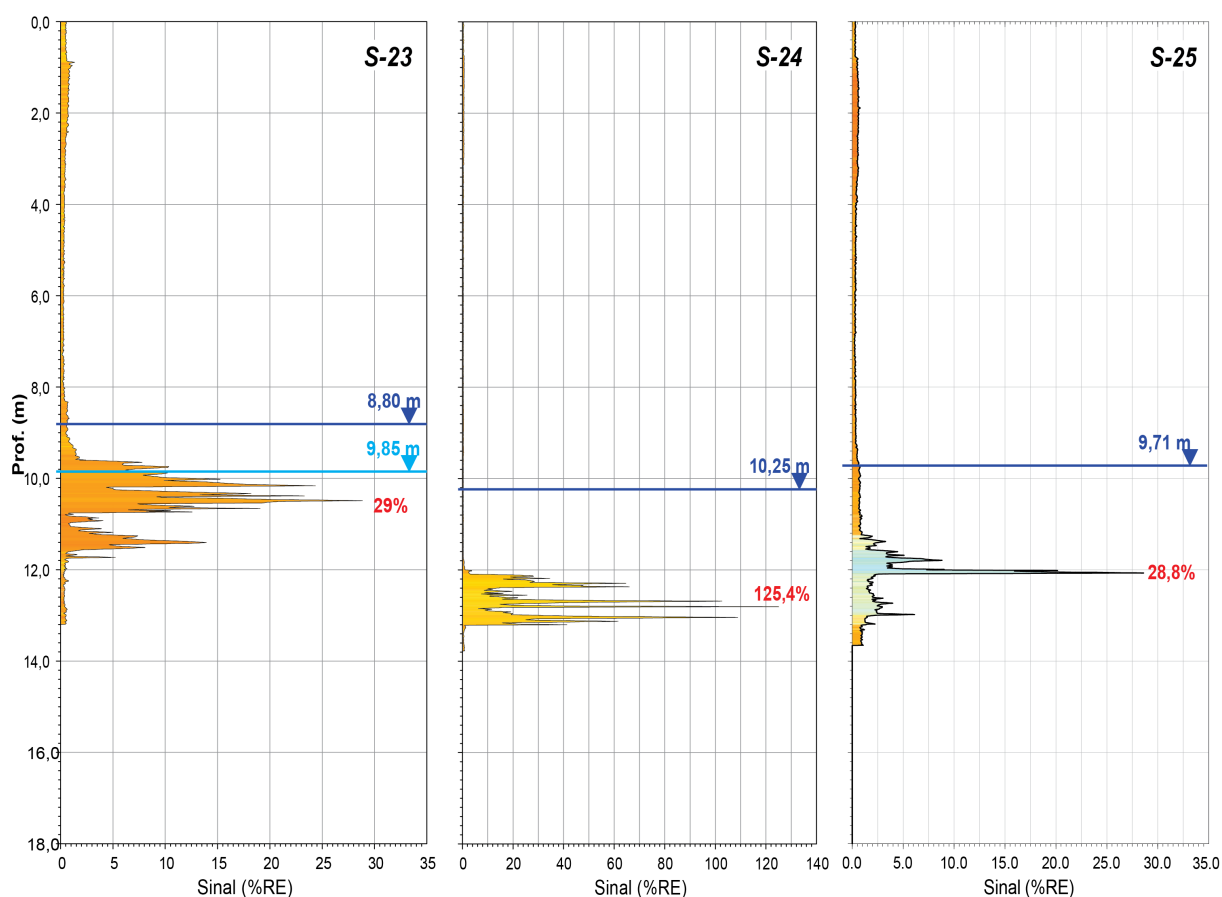
Os resultados de campo também mostram que o maior volume de QAV encontra-se trapeado abaixo do NA, na forma residual (Figuras 52 e 53). Os NA medidos nos poços próximos aos pontos oscilaram entre as profundidades de 8,80 m e 12,32 m de junho de 2013 a dezembro de 2017. Durante todo esse período praticamente todo o QAV permaneceu na fase trapeada na zona saturada.

Figura 52. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos T-01, S-02, S-03, S-04, S-05, S-06, S-07, S-08 e S-09, com resposta positiva para QAV e indicação de NA medido nos poços de monitoramento próximos. NA indicado na cor azul escuro: data da perfilagem; cor roxo: set/15; cor azul ciano: dez/17. Valores em vermelho: intensidade de fluorescência em %RE.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Figura 53. Perfis de intensidade de fluorescência dos pontos S-23, S-24 e S-25, com resposta positiva para QAV e indicação de NA medido nos poços de monitoramento próximos. NA indicado na cor azul escuro: data da perfilagem; cor azul ciano: dez/17. Valores em vermelho: intensidade de fluorescência em %RE.



Fonte. Elaborado pelo autor.

A análise dos dados de intensidade de fluorescência aqui obtidos, bem como dos dados de oscilação histórica de NA, de espessura de fase livre e de concentração de hidrocarbonetos em amostras de água subterrânea encontrados em Pede (2009) e Teramoto (2015), permite afirmar a condição de QAV trapeado na zona saturada do aquífero local

Para melhor analisar a condição de trapeamento do QAV a partir dos dados de LIF, foram escolhidos poços de monitoramento localizados o mais próximo possível dos pontos de perfilagem com LIF e que apresentassem séries históricas mais antigas e longas de NA, espessura de fase livre e concentração de hidrocarbonetos, mais especificamente naftaleno, constituinte do QAV da área-fonte.

Dessa forma, foram definidos três conjuntos, considerados representativos, para proceder a correlação entre perfis de intensidade de fluorescência, NA, espessura de LNAPL livre, e concentração de naftaleno (Quadro 2).

Quadro 2. Conjuntos de pontos de LIF e poços de monitoramento escolhidos para correlação de dados de NA, fase livre e concentração de naftaleno.

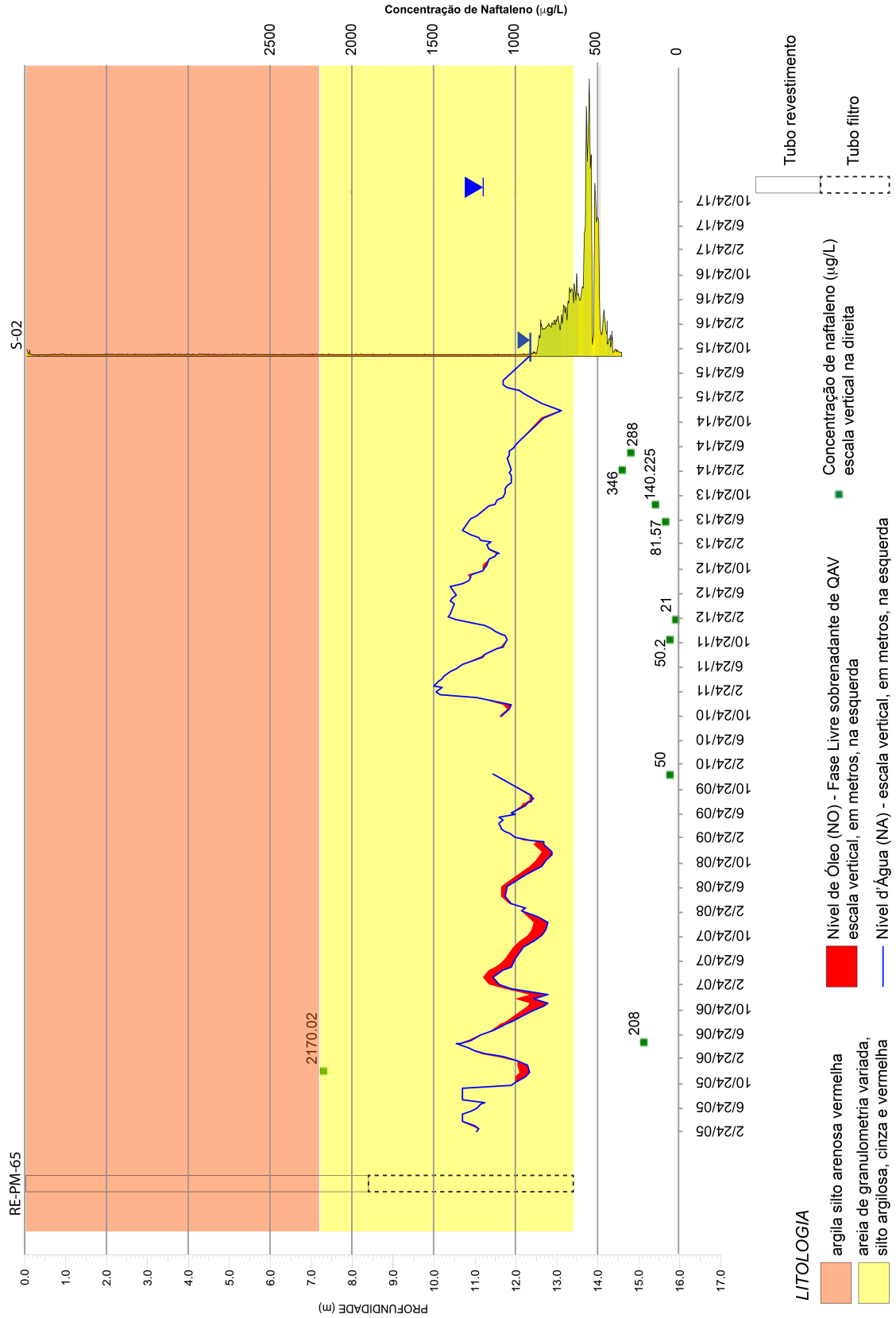
<b>Dados de Perfilagem LIF</b>		<b>Dados de Poços de Monitoramento</b>	
<b>Ponto</b>	<b>Poço de Monitoramento</b>	<b>Histórico de NA e Fase livre</b>	<b>Histórico de Concentração de Naftaleno</b>
<b>S-02</b>	RE-PM-65	Set/03 a Mai/15 Mar/17 a Dez/17	Mai/05 a Mai/14
<b>S-07</b>	RE-PM-50	Set/03 a Mai/15 Mar/17 a Dez/17	Mai/05 a Jun/14
<b>S-24</b>	RE-PM-52	Set/03 a Mai/15 Mar/17 a Dez/17	Out/03 a Jun/14

Fonte. Elaborado pelo autor.

Para estes três conjuntos, foram elaborados três perfis para correlação entre a resposta de fluorescência, oscilação sazonal do NA, ocorrência de fase livre sobrenadante nos poços e concentrações de naftaleno em amostras de água subterrânea (Figuras 54 a 56).

Para o conjunto formado pelo perfil de fluorescência S-02 e poço RE-PM-65 (Figura 54), distantes 10,5 m entre si, é possível observar que a fase livre de QAV com espessura expressiva surge no referido poço nos períodos de menor NA, como já descrito por Pede (2009). O ensaio de LIF foi realizado em período de NA baixo, embora não seja o valor mínimo registrado, seguiu-se pouco tempo depois do menor nível registrado no início de 2015 desde o início do monitoramento em 2005, e é possível observar que a resposta de fluorescência do QAV iniciou-se abaixo da cota do NA (12,6 m), indicando que a massa de contaminante encontrava-se trapeada na zona saturada. Essa afirmação é corroborada pela não detecção de fase livre, ou detecção apenas de fina película, no poço RE-PM-65, em condição de NA mais raso que 12,6 m.

Figura 54. Correlação entre o perfil LIF S-02 e o poço de monitoramento RE-PM-65, considerando os parâmetros intensidade de fluorescência, nível d'água (NA), espessura de fase livre de QAV (NO) e concentração de naftaleno.



Considerando o fato de que o QAV na fase móvel só pode existir no horizonte acima da zona saturada, fica evidente que, com o descenso do NA, a massa de QAV migrou verticalmente abaixo da profundidade de 12,6 m, detectada pelo UVOST em setembro de 2015.

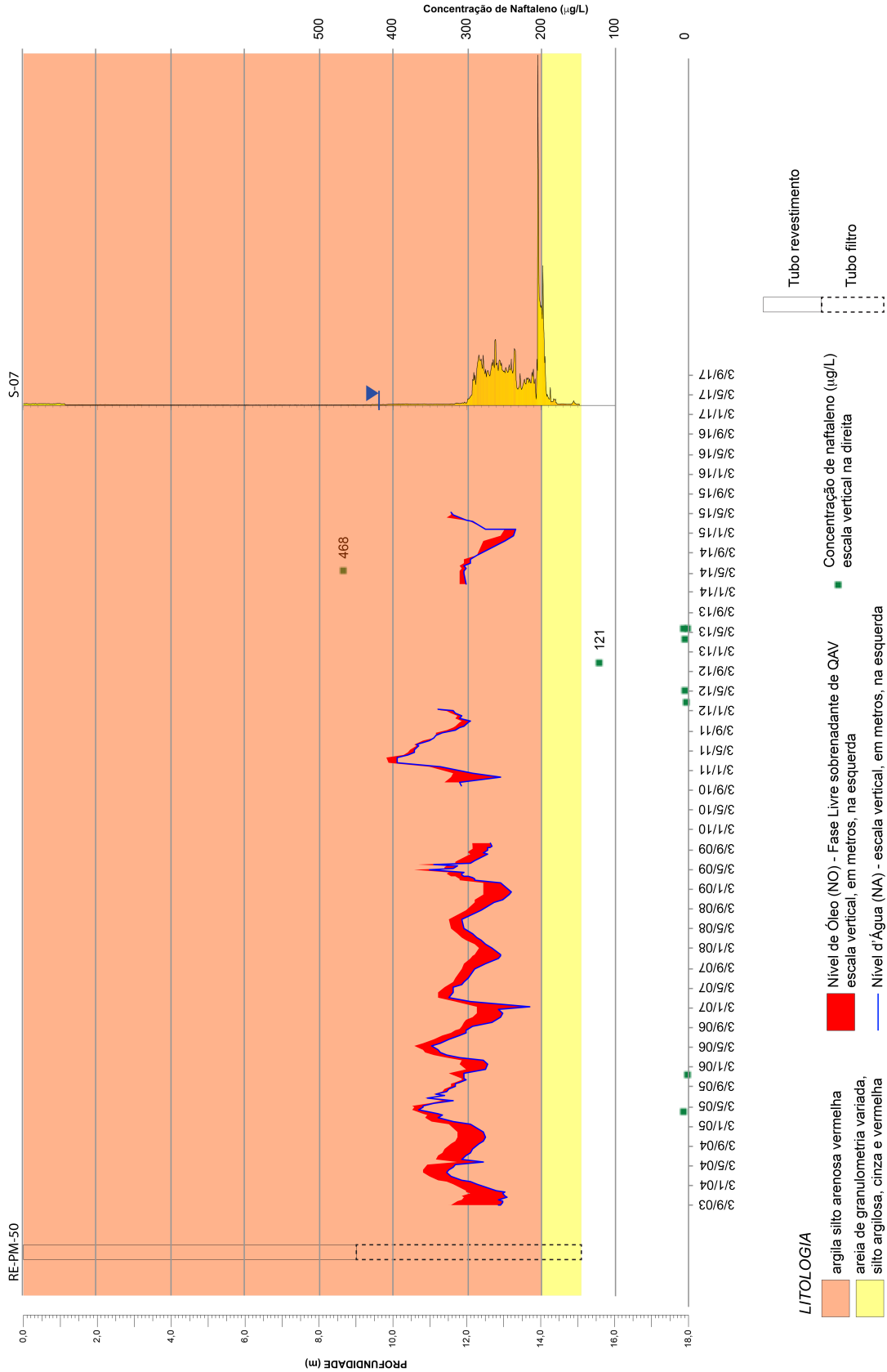
Analisando a concentração de naftaleno, verifica-se que a maior concentração (2170  $\mu\text{g/L}$ ) foi quantificada em período de NA baixo (12,7 m) e que, via de regra, as maiores concentrações foram quantificadas nesse mesmo cenário. Essa elevada concentração coincide com espessura de fase livre no poço de 0,26 m. Contudo, uma avaliação mais detalhada do comportamento da concentração em função da oscilação do NA é limitada pelas lacunas de tempo sem análises químicas disponíveis.

Para o conjunto formado pelo perfil de fluorescência S-07 e poço RE-PM-50 (Figura 55), distantes 20 m entre si, é observado comportamento semelhante ao do conjunto S-02/RE-PM-65; contudo, devido à maior proximidade do ponto com a porção central da área-fonte, é observada maior recorrência e maior espessura de fase livre no poço RE-PM-50 entre os anos de 2003 e 2015, período esse em que o NA oscilou entre 10,2 m e 13,7 m.

A análise do perfil S-07 indica que até a profundidade de 9,7 m a intensidade de fluorescência varia em torno de 0,5 %RE, aumentando para 1,5 %RE, em média, entre as profundidades de 9,7 m e 12,0 m, até atingir os maiores valores abaixo de 12,0 m. A faixa de profundidade a partir de 9,7 m coincide com a faixa de variação de NA com presença de fase livre sobrenadante de QAV. A partir de março de 2017, com registro histórico de NA mais elevado de 9,62 m, não se observa mais fase livre no poço RE-PM-50, indicando que todo o QAV se apresenta na fase imóvel, trapeada na zona saturada. As respostas de baixa intensidade de fluorescência, entre 9,7 m e 12,0 m, e de elevada intensidade, a partir de 12,0 m, com o registro de espessuras significativas de fase livre entre 9,8 m e 13,5 m, indicam que volume considerável de QAV migrou verticalmente com o descenso sazonal do NA.

As maiores intensidades de fluorescência coincidem com o topo da camada de areia, fácies de canal fluvial, na profundidade de 14 m.

Figura 55. Correlação entre o perfil LIF S-07 e o poço de monitoramento RE-PM-50, considerando os parâmetros intensidade de fluorescência, nível d'água (NA), espessura de fase livre de QAV (NO) e concentração de naftaleno.





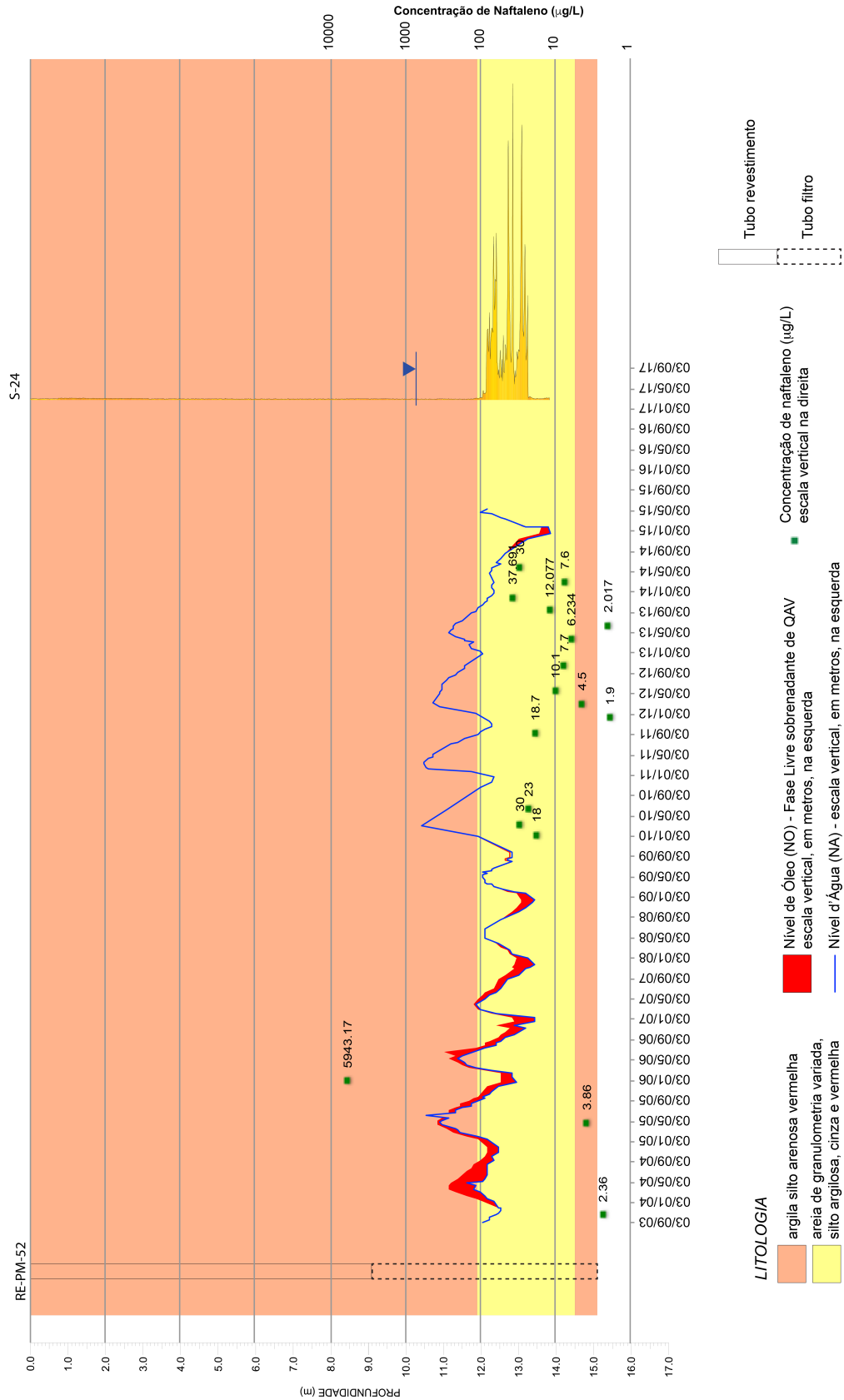
A lacuna de dados de NA e espessura de fase livre no período entre janeiro/2012 e fevereiro/2014 impede a correlação com os dados analíticos de naftaleno desse período; contudo, a maior concentração, quantificada em 468  $\mu\text{g/L}$ , ocorreu no período em que o NA atingiu o patamar de 12,0 m, aumentando a relação soluto/solvente.

Para o conjunto formado pelo perfil de fluorescência S-24 e poço RE-PM-52 (Figura 56), distantes 1,0 m entre si, é observada mais claramente a relação espessura de fase livre/descenso do NA. De setembro de 2003 até janeiro de 2009 verificam-se ciclos sazonais com tendência de queda, com maiores espessuras de fase livre nos períodos de NA mais baixo. De setembro de 2009 a janeiro de 2014, o NA oscila sazonalmente em níveis mais rasos, entre 10,5 m e 12,3 m, com desaparecimento de fase livre no poço RE-PM-52, até surgir novamente entre setembro de 2014 e janeiro de 2015, período de NA mais baixo registrado. O perfil de fluorescência apresenta sinal elevado para QAV entre 11,9 m e 13,3 m, em concordância com os períodos de maior recorrência de fase livre, revelando o destrapeamento de QAV nos períodos em que o NA oscilou no intervalo da *smear zone*.

A maior concentração de naftaleno foi quantificada em período de NA baixo, indicando aumento da relação soluto/solvente, e coincidente com a presença de fase livre no poço RE-PM-52. No período entre final de 2009 e final de 2014 observa-se que o nível do aquífero permaneceu, em grande parte, acima do patamar de 12,0 m, acima do limite superior da ocorrência de QAV, indicando presença de produto trapeado imóvel, o que é corroborado pela ausência de fase livre e menores concentrações de naftaleno (maior diluição) nesse período.

As respostas de intensidades de fluorescência relacionada ao QAV coincidem com a camada de areia, fácies de canal fluvial, abaixo da profundidade de 12 m, indicando a maior saturação em óleo residual.

Figura 56. Correlação entre o perfil de LIF S-24 e o poço de monitoramento RE-PM-52, considerando os parâmetros intensidade de fluorescência, nível d'água (NA), espessura de fase livre de QAV (NO) e concentração de naftaleno.



Como observado nas Figuras 54, 55 e 56, a grande massa de QAV identificado pela resposta de fluorescência está em maior profundidade abaixo do NA local. Embora o LNAPL possa adentrar verticalmente na zona saturada até certa profundidade em função da pressão, o processo é potencializado pela descida no NA durante a estiagem. Como já apresentado no capítulo 6.2 e também observado nas Figuras 54 a 56, desde o início do monitoramento em 2003 dois períodos de NA baixo são críticos para a migração do QAV, o primeiro entre 2007 e meados de 2009 em decorrência da estiagem ocorrida em 2006, e o segundo entre 2013 e início de 2015, especialmente os meses de janeiro e fevereiro de 2015, em decorrência da grande estiagem ocorrida entre 2013 e 2014, a qual foi generalizada em toda a região sudeste do país.

Assim sendo, é evidente pelos resultados que durante os grandes períodos de estiagem o QAV tem migrado verticalmente, podendo atingir níveis ainda mais profundos caso o NA baixe ainda mais, até atingir a camada de siltito abaixo da areia fácies de canal fluvial, promovendo o trapeamento do produto em níveis cada vez mais baixos.

Teramoto e Chang (2017) mostraram, por simulação numérica de dados da mesma área-fonte, a tendência de concentração de BTEX com a flutuação sazonal do NA (Figura 57). Esses autores demonstraram que a faixa de variação do NA em relação à posição da *smear zone* é responsável por variações de concentração de hidrocarbonetos dissolvidos.

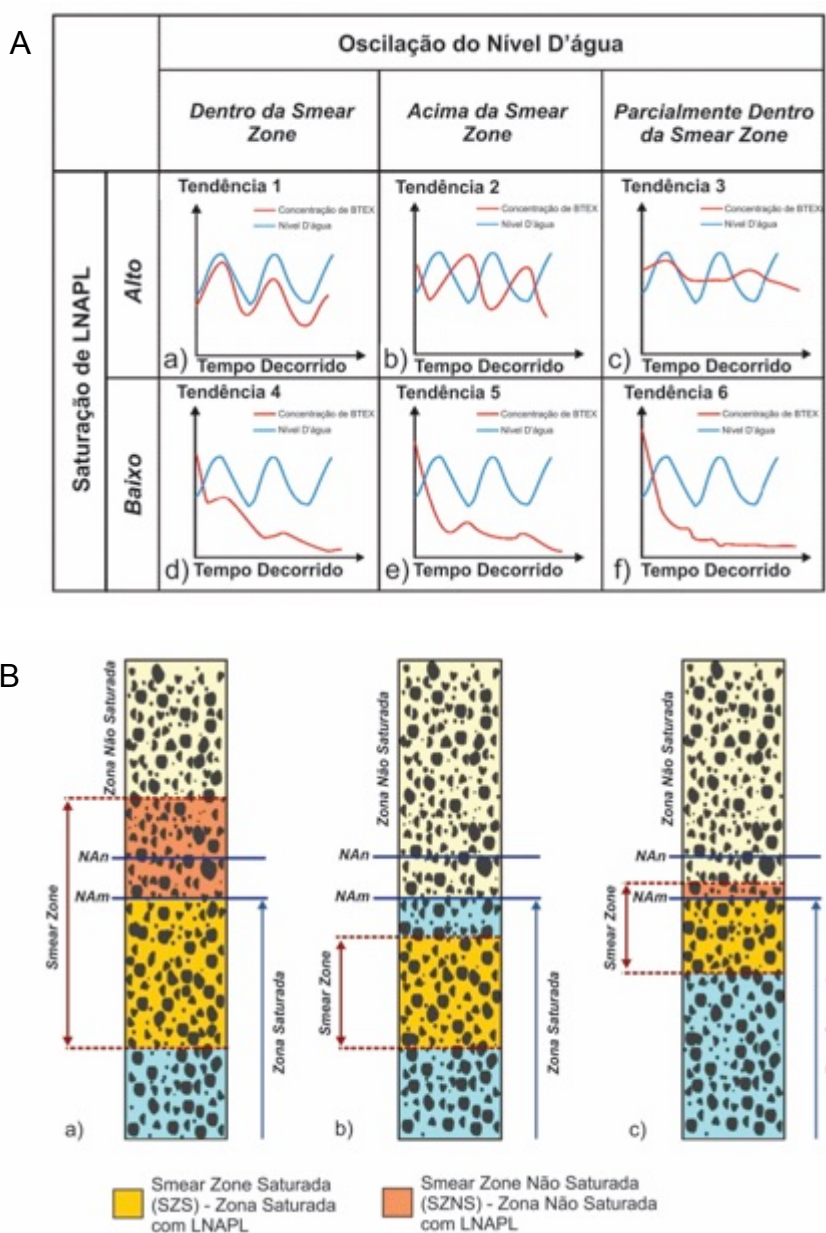
Embora Teramoto e Chang (2017) tenham considerado somente BTEX nas simulações, utilizando o mesmo raciocínio demonstrado por eles agora para o comportamento do naftaleno, é possível enquadrar a situação observada no ponto S-24 à Tendência 3 proposta por Teramoto e Chang (2017), em que, em cenário de elevada saturação de LNAPL, em determinados períodos de queda do NA a concentração de naftaleno aumenta, em outros períodos de elevação do NA a concentração diminui, e em outros períodos de elevação do NA a concentração também aumenta; em determinados períodos de NA mais alto a *smear zone* fica totalmente submersa, deixando o NAPL trapeado, e em períodos de NA mais baixo, parte da *smear zone* pode ficar acima do NA, permitindo o surgimento de fase livre.

Figura 57. **A)** Seis situações de tendências teóricas de concentrações dissolvidas de BTEX baseadas em combinações de saturação de LNAPL e oscilação de nível d'água, como ilustrado em **(B)**. Esquema de flutuação do nível d'água em relação à *smear zone*: *smear zone* saturada (SZS) e *smear zone* não saturada (SZNS).

Figura 57A: Tendências 1 e 4, 2 e 5 e 3 e 6 reproduzem as condições ilustradas na Figura 50B.

Figura 57B: **a:** NA oscilando dentro da *smear zone*; **b:** NA oscilando acima da *smear zone*; **c:** NA oscilando parcialmente dentro da *smear zone*.

NA<sub>n</sub>: posição do nível d'água no tempo t<sub>n</sub>; NA<sub>m</sub>: posição do nível d'água no tempo t<sub>m</sub>.



Fonte. Teramoto e Chang (2017).

Um LNAPL, como sabido, é constituído de uma mistura de moléculas, dentre elas os fluoróforos. No caso do QAV em questão, uma mistura de moléculas de PAH de cadeias com tamanhos variados emite fluorescência composta de comprimentos de onda de amplo espectro. Pereira (2012), ao analisar amostra de QAV puro para PAH, quantificou 539,30 mg/kg de naftaleno, 11,70 mg/kg de acenaftileno, 9,00 mg/kg de acenafteno, 25,20 mg/kg de fluoreno e 9,20 mg/kg de fenantreno.

Como esses PAH emitem fluorescência de comprimento de onda a partir de 300 nm, podendo ultrapassar 600 nm (CIGNOLI *et al*, 2012), parte dentro do espectro detectável pelo UVOST, é esperado que o QAV, como qualquer LNAPL derivado de hidrocarbonetos de petróleo, emita fluorescência que seja detectada nos quatro canais (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm), mesmo que em intensidades variadas entre os mesmos.

Considerando que os derivados de petróleo apresentam ampla faixa de cadeias de átomos de carbono, é de se esperar que exista uma correlação positiva entre os quatro canais de comprimentos de onda quantificados pelo UVOST.

Já no caso de outros fluoróforos não relacionadas aos hidrocarbonetos de petróleo e, portanto, neste caso consideradas falso-positivos, essa premissa pode não ser verdadeira, uma vez que tais fluoróforos podem ser constituídos por uma única ou poucas substâncias, pode não ocorrer essa continuidade linear entre comprimentos de onda de fluorescência e, assim, não existir correlação positiva entre todos os canais.

Desta forma, a quantificação das correlações entre os quatro canais de comprimento de onda por meio da técnica de regressão linear dos 21 ensaios de LIF e 02 falso-positivos mostrou a existência de elevada correlação linear nos horizontes com intensidades de fluorescência acima do *background* associada à presença de QAV, com coeficientes de  $R^2$  acima de 0,88 entre todos os canais.

A amostra de caulim, falso-positiva, mostrou forte correlação somente entre os canais Ch2 e Ch3 ( $R^2 = 0,96$ ), e muito fraca correlação,  $R^2$  menor que 0,12, entre os canais Ch1-Ch4, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4. A amostra de siltito, coletada na área-fonte, mostrou fraca correlação entre todos os canais, com maior coeficiente  $R^2$  de 0,24 entre os canais Ch1-Ch2.

Nos 12 pontos com elevadas intensidades de fluorescência e padrões das *waveforms* característicos de QAV intemperizado, T-01, S-02 a S-09 e S-23 a S-25, localizados na porção central da área-fonte, foram observados comportamentos semelhantes quanto à correlação entre os quatro canais de rendimento espectral da fluorescência. Nestes pontos, foram observados coeficientes  $R^2$  elevados, variando de 0,84 a 0,99, entre todas as combinações de canais nas profundidades (trechos) de maior resposta de fluorescência. Os coeficientes  $R^2$  calculados para cada perfil total (superfície até profundidade máxima alcançada) apresentaram valores mínimo de 0,88, máximo de 0,99 e mediana de 0,98, indicando que as elevadas correlações do horizonte contaminado influencia diretamente nas correlações de todo o perfil.

Já para os demais trechos de menor resposta de fluorescência destes mesmos pontos, relatados como sinal do *background* e não relacionadas à presença de QAV, os coeficientes  $R^2$  calculados foram mais baixos. As Figuras 58 e 59 ilustram essa constatação respectivamente para os pontos T-01 (2013) e S-09 (2017).

Em sete pontos com baixos valores de intensidade de fluorescência e respostas qualitativas das *waveforms* pouco claras visualmente, S-10, S-11, S-12, S-14, S-20, S-21 e S-22, os resultados das correlações entre os quatro canais indicaram coeficientes  $R^2$  mais altos, entre 0,47 (S-20) e 0,94 (S-10) somente entre os pares de canais Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4, enquanto que as correlações envolvendo o canal Ch1 foram baixas. Os coeficientes  $R^2$  calculados para cada perfil total apresentaram valores mínimo de 0,38, máximo de 0,949 e mediana de 0,73. A Figura 60 ilustra essa constatação para o ponto S-22.

Isto é explicado pelo fato destes pontos estarem localizados mais próximos às bordas da área conhecida como área-fonte, onde os processos de degradação do QAV ocorrem com maiores intensidades e velocidades, como reportado por Teramoto (2015), Teramoto e Chang (2017; 2019) e Hidalgo *et al.* (2020) na área-fonte, resultando em uma fase residual menor na borda e especialmente depletado em hidrocarbonetos de cadeias curtas, os quais são os primeiros a serem degradados por microrganismos.

Figura 58. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF T-01, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação  $R^2$  para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).

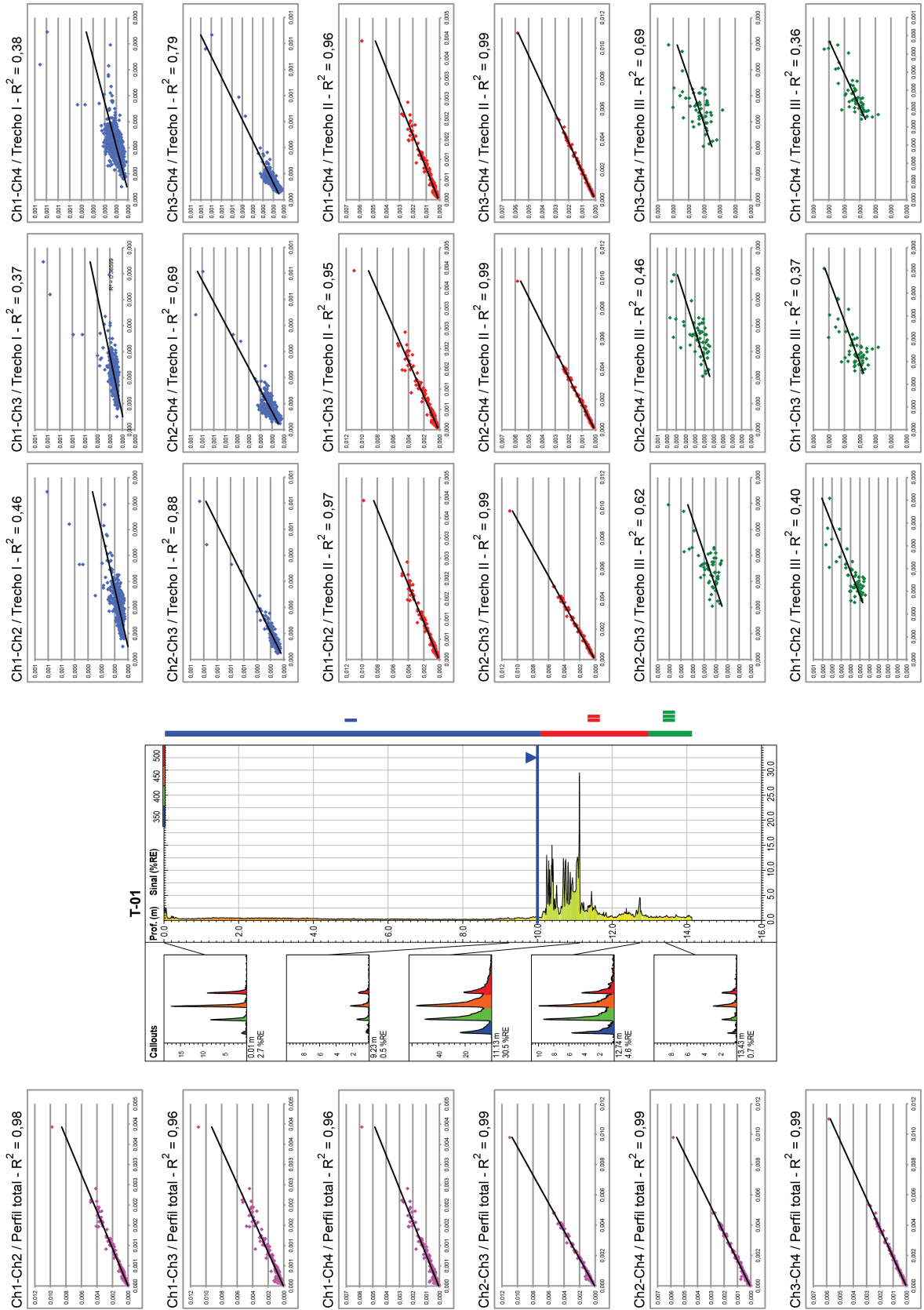


Figura 59. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-09, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação  $R^2$  para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).

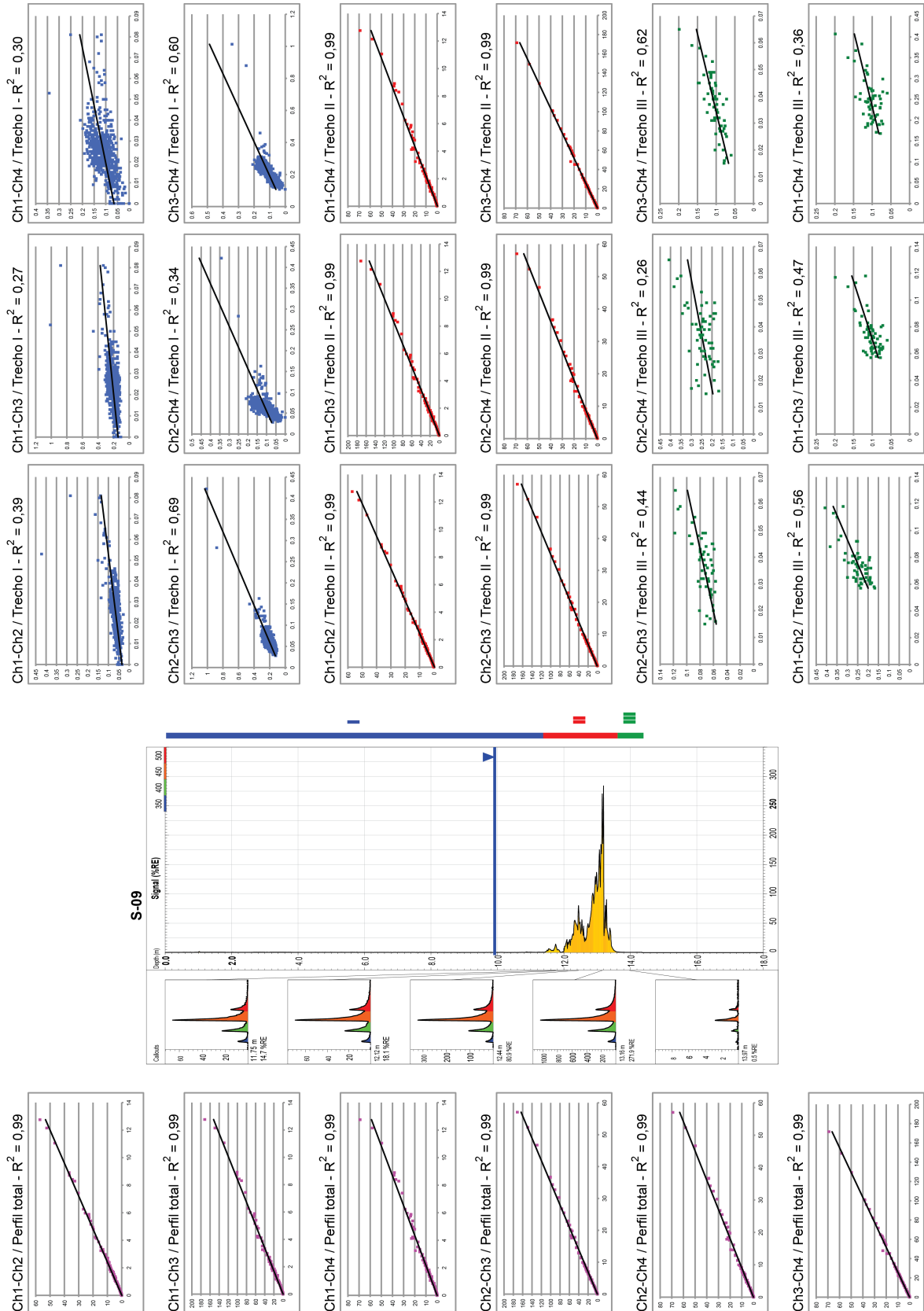
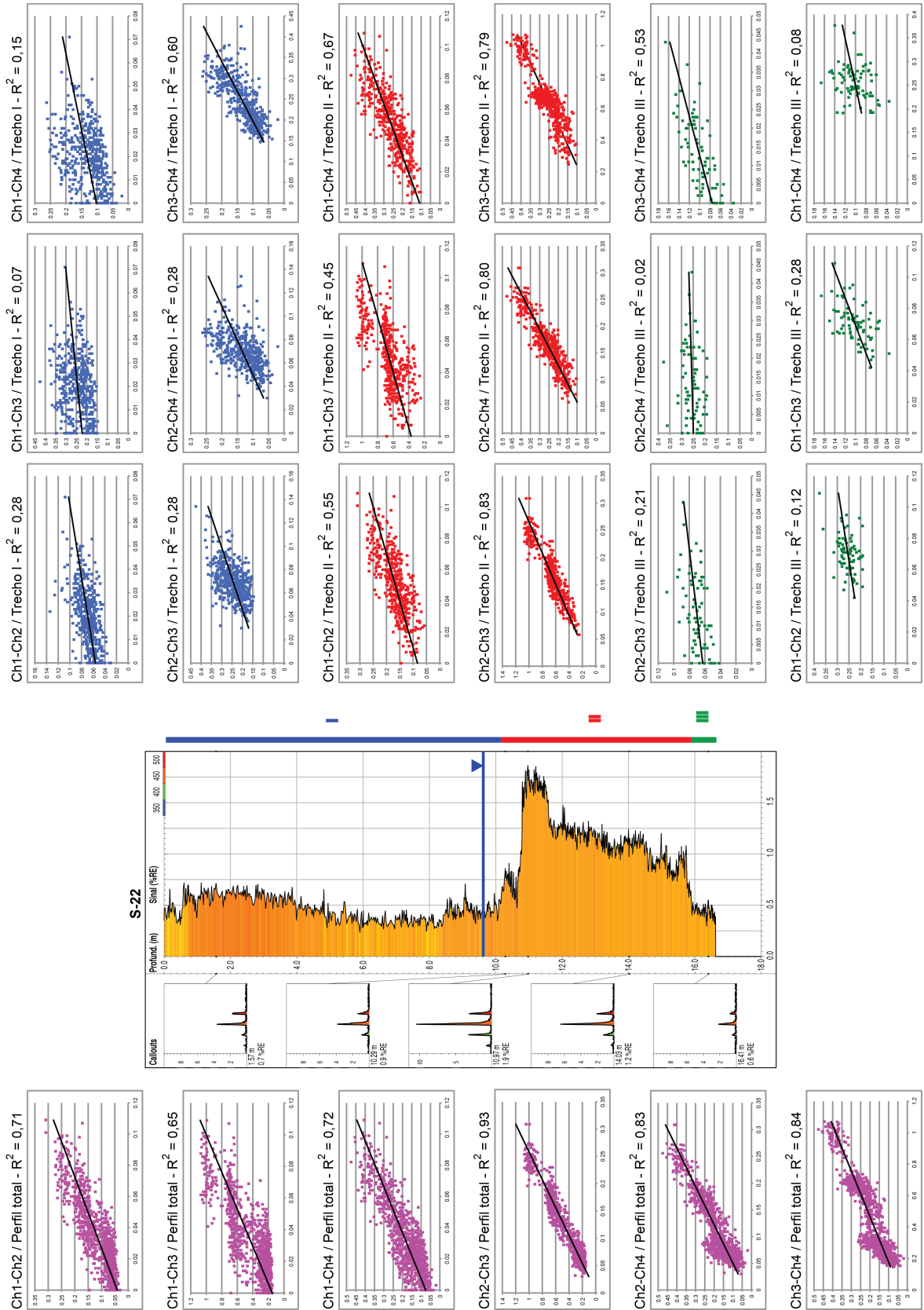




Figura 60. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-22, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação  $R^2$  para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).



Assim, a análise das correlações entre os canais sugere que nos pontos S-10, S-11, S-12, S-14, S-20, S-21 e S-22 os intervalos de profundidade com respostas de intensidade de fluorescência acima de 0,5 %RE, ou 1,0 %RE especificamente no ponto S-20, podem indicar contaminação por QAV, mais depletado em PAH de cadeias curtas, os quais emitem fluorescência no comprimento de onda de 350 nm.

Para o ponto S-01 (Figura 61), a resposta obtida é diferente dos pontos citados nos cinco parágrafos anteriores. Este ponto está localizado dentro da área delimitada como área-fonte, contudo, a resposta de intensidade de fluorescência foi baixa, não ultrapassando 1,1 %RE na profundidade de 0,17 m, e 0,7 %RE abaixo da profundidade de 14,2 m.

Ao analisar os coeficientes  $R^2$  para o perfil total, os valores apresentaram mínimo de 0,03, máximo de 0,60 e mediana de 0,34, e para os diferentes trechos, os valores calculados foram menores que 0,63, com exceção entre os canais Ch3-Ch4 com  $R^2$  de 0,96 entre as profundidades de 0,0 e 0,2 m. Esse valor de 0,96 próximo à superfície está relacionada à presença de matéria orgânica, enquanto que abaixo desta profundidade, os coeficientes não sugerindo presença de QAV residual, tal como observado para o padrão qualitativo das *waveforms*.

A não identificação de resposta relacionada ao QAV no ponto S-01 localizado dentro da área-fonte pode residir em algum desvio não identificado durante a aquisição dos dados. Essa hipótese de desvio só foi formulada após a perfilagem de outros pontos localizados mais próximos à borda e com resposta de fluorescência devido à presença de QAV.

No ponto S-13 (Figura 62), tal como observado no perfil de intensidade de fluorescência (abaixo de 1,5 %RE) e rendimento espectral dos quatro canais de comprimentos de onda, os resultados da correlação entre os canais reportaram valores máximos de 0,78 entre os canais Ch2-Ch3 nas profundidades de 2,0 a 13,2 m, e 0,62 entre os canais Ch1-Ch4 nas profundidades de 13,0 a 14,9 m. Esse caráter pontual de valores de  $R^2$  mais altos dentro de uma maioria de valores baixos não sugerem a presença de contaminação em fase residual.

Figura 61. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-01, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação  $R^2$  para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 02 trechos (conforme Tabela 1).

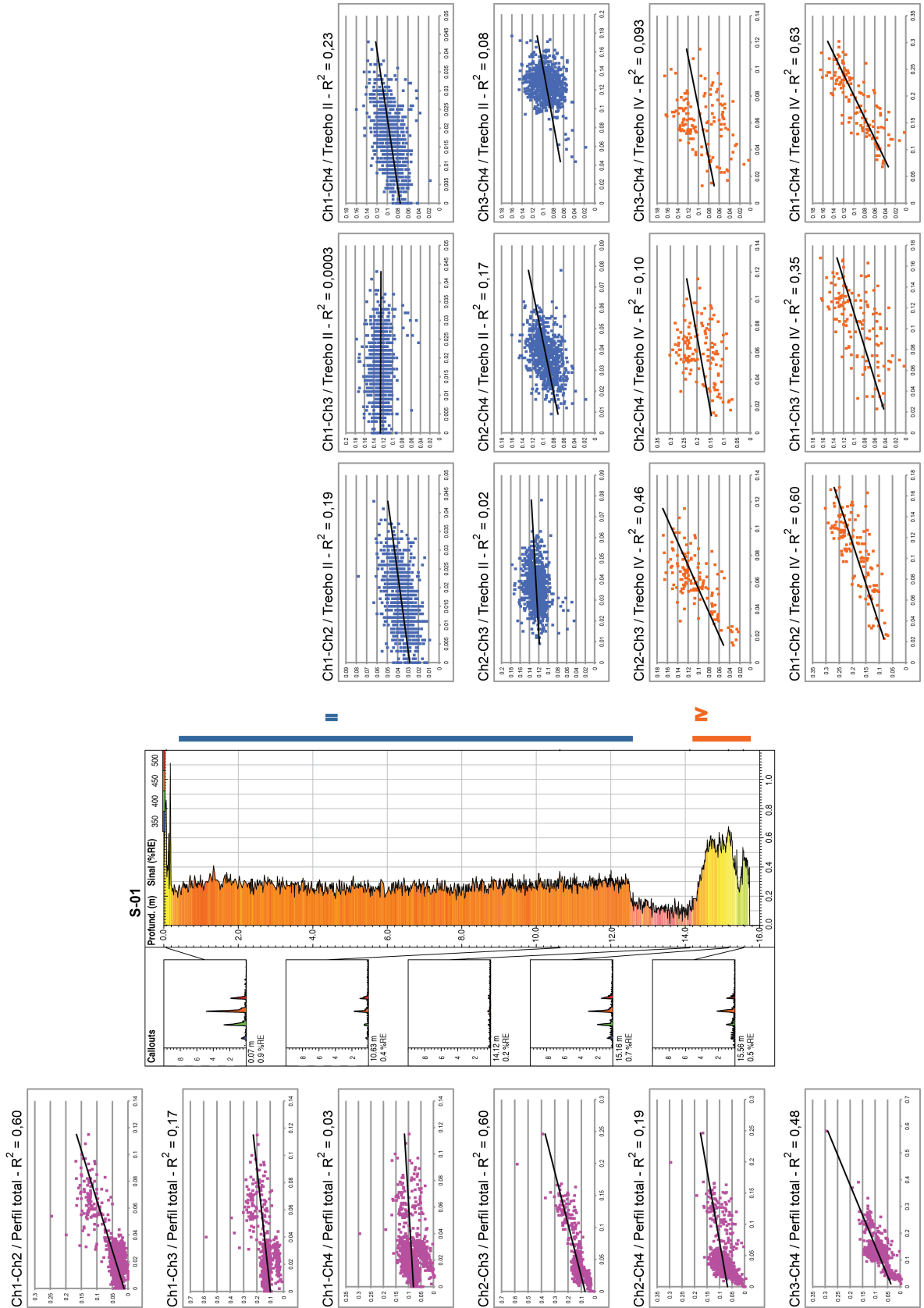
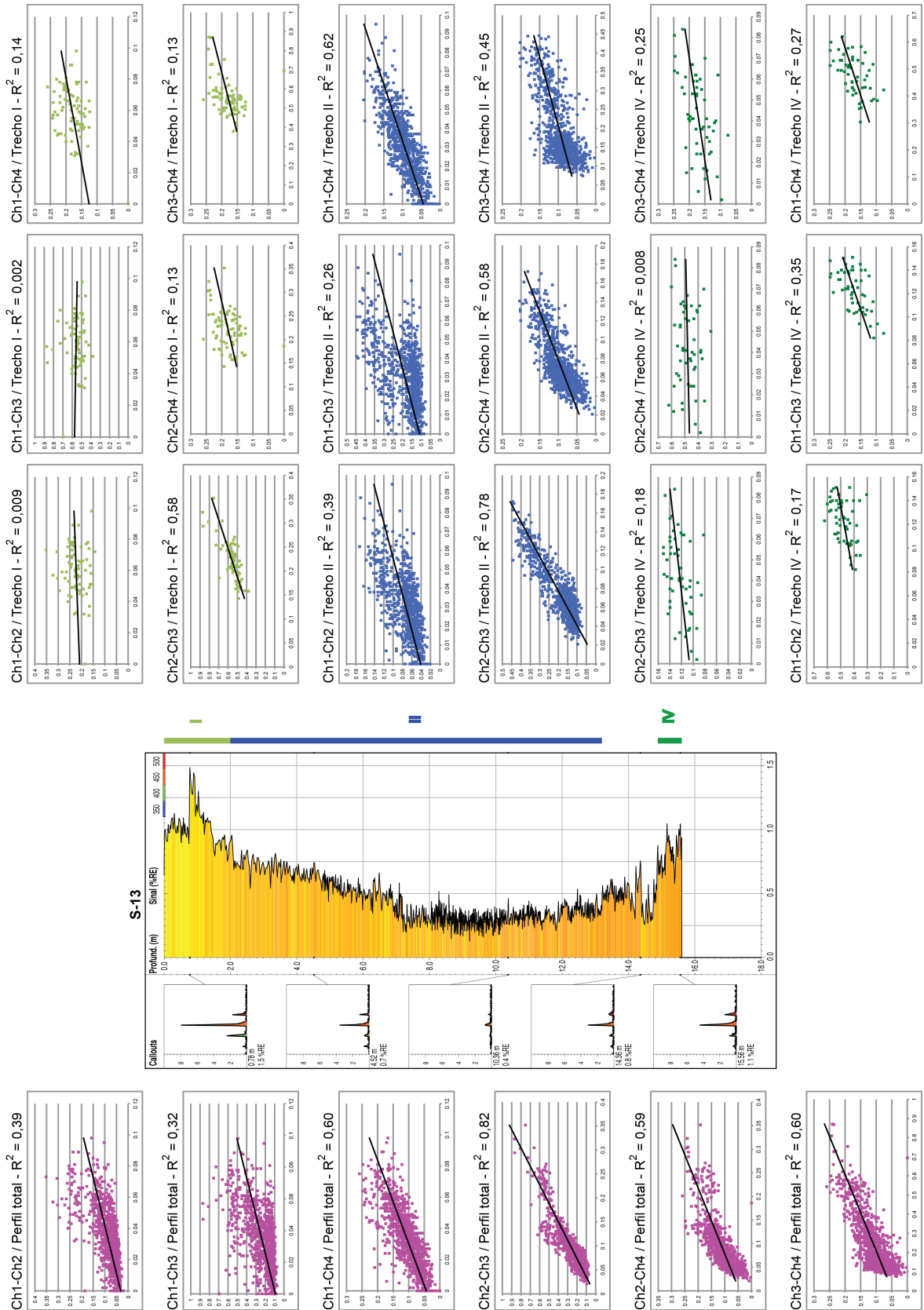


Figura 62. Gráficos de correlação entre canais (Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4), ponto LIF S-13, com regressão linear e indicação do coeficiente de determinação  $R^2$  para o perfil total de fluorescência, e individualizados por 03 trechos (conforme Tabela 1).



---

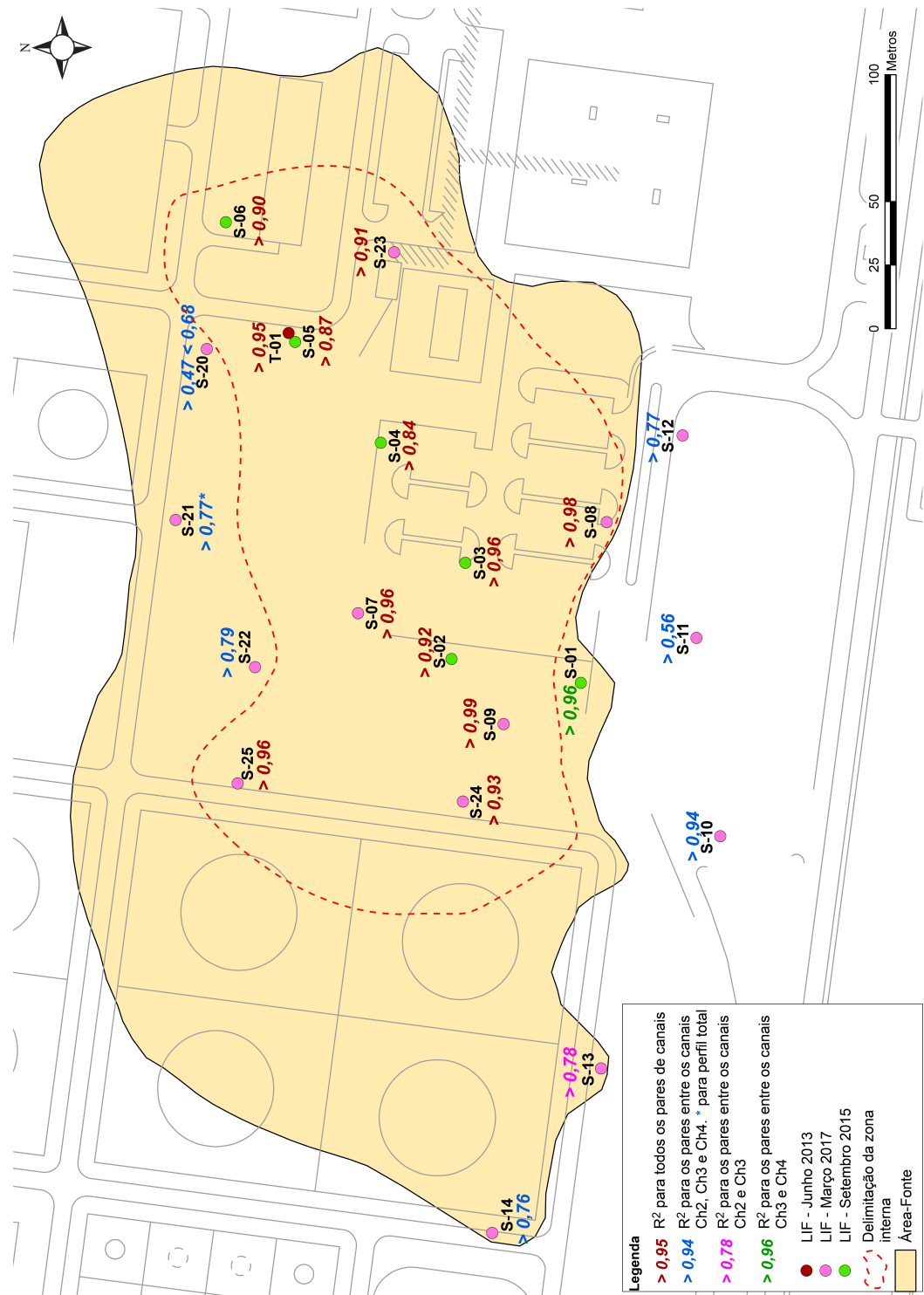
Assim, a correlação com regressão linear entre pares de canais identificaram um zoneamento dentro da área-fonte, mostrado na Figura 63, com a existência de uma zona central contemplando os pontos de elevada correlação entre os quatro canais, e uma zona periférica que consiste na borda da fase residual, com elevada correlação envolvendo somente os canais Ch2, Ch3 e Ch4, e com maior depleção de PAH de cadeias mais curtas que respondem no canal Ch1 do equipamento UVOST®.

Tal afirmação é fundamentada em 04 pontos:

- 1) No centro da área-fonte estão as maiores massas de QAV na forma residual ou livre, a depender da oscilação sazonal da superfície freática. Nessa região a elevada saturação de óleo nos poros diminui a saturação por água, limitando o processo de transferência de massa dos hidrocarbonetos;
- 2) A maior saturação de poros por QAV no centro reflete as maiores intensidades de fluorescência obtidas;
- 3) Na zona periférica a massa de QAV, sendo menor, propicia maior transferência de massa dos hidrocarbonetos da fase oleosa para a fase aquosa, facilitando a ação dos microrganismos responsáveis pela degradação do QAV, iniciando pelas cadeias menores, como os monoaromáticos BTEX, e passando pelos poliaromáticos como naftaleno, o qual possui 10 átomos de carbono em sua estrutura;
- 4) A menor saturação de poros por QAV na periferia reflete as menores intensidades de fluorescência.

Comparando a Figura 63 com a Figura 48, fica evidente o emprego da análise de regressão linear como complementação da análise qualitativa da fluorescência.

Figura 63. Zoneamento da área-fonte com base nos valores de  $R^2$  obtidos por regressão linear entre os pares de canais Ch1-Ch2, Ch1-Ch3, Ch1-Ch4, Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4. A zona central é delimitada pelos pontos com elevada correlação entre todos os canais, e a zona periférica indicada pelos pontos com elevada correlação entre os canais Ch2-Ch3, Ch2-Ch4 e Ch3-Ch4.



---

Os resultados obtidos e as discussões até aqui realizadas apresentam o cenário de que grande parte do QAV presente em subsuperfície encontra-se na condição trapeada na zona saturada e, com isso, não foram identificadas espessuras significativas de LNAPL dentro dos poços de monitoramento instalados na área-fonte em dezembro de 2017.

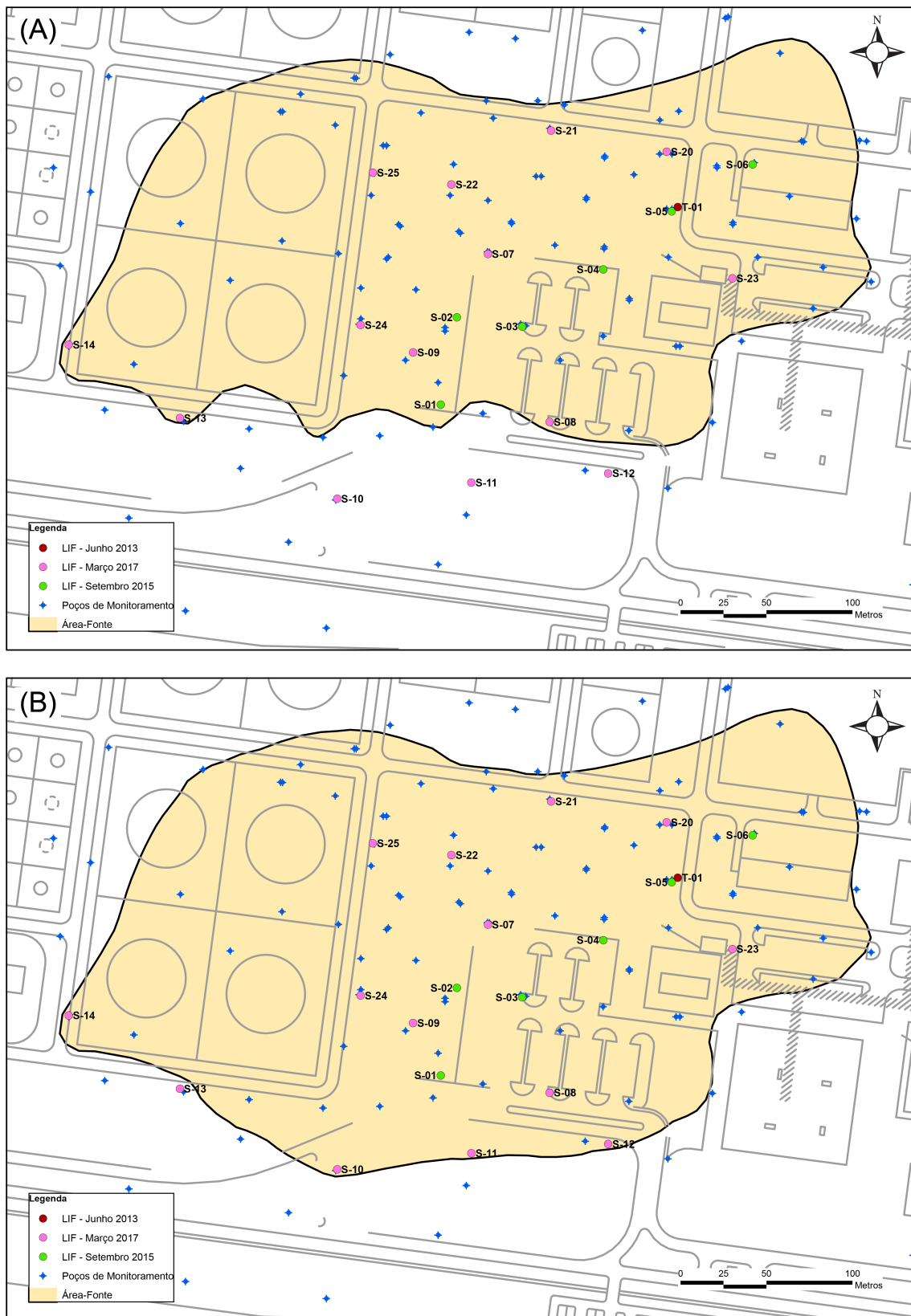
Este cenário é importante ser destacado por dois pontos fundamentais para o gerenciamento ambiental da área-fonte, o primeiro destaca a importância de ensaios de alta resolução para delimitação mais precisa nos planos horizontal e vertical. Esta delimitação mais precisa viabiliza o segundo ponto, que é o acompanhamento regular da oscilação sazonal do nível freático e analisa-lo com base nos limites verticais da contaminação para estabelecimento de um intervalo de tempo propício para remoção física mais eficiente de grandes volumes de LNAPL, quando o NA permanece mais baixo permitindo a alteração da fase residual para fase livre móvel.

Nos intervalos de tempo com o NA mais elevado, embora ainda permaneçam os processos de particionamento óleo-água e de degradação, é importante frisar a impossibilidade de remoção de grandes volumes de LNAPL por meio de sistemas físicos, como bombeamento ou extração multifásica.

Assim, aqui é proposta alteração dos limites da área-fonte considerando somente os resultados de fluorescência de PAH, ilustrada na Figura 64, aumentando o limite sul, jusante do fluxo subterrâneo. Ressalta-se aqui que o limite apresentado em trabalhos anteriores consideram outros aspectos, como concentrações de diversos hidrocarbonetos, produtos de solubilidade, ocorrências pretéritas de fase livre em poços, dentre outros.

Por fim, também é proposto um modelo conceitual simplificado da contaminação apresentado na Figura 65, tendo como base os resultados de intensidade de fluorescência associados à presença de QAV em subsuperfície, em grande parte residida em camadas arenosas ou argilo-arenosas (mais próxima ao ponto de liberação), e também a grande massa de contaminante abaixo do NA em parte do tempo, em condição trapeada. Importante observar o ponto de dúvida indicada anteriormente quanto à resposta negativa de contaminação no ponto S-01.

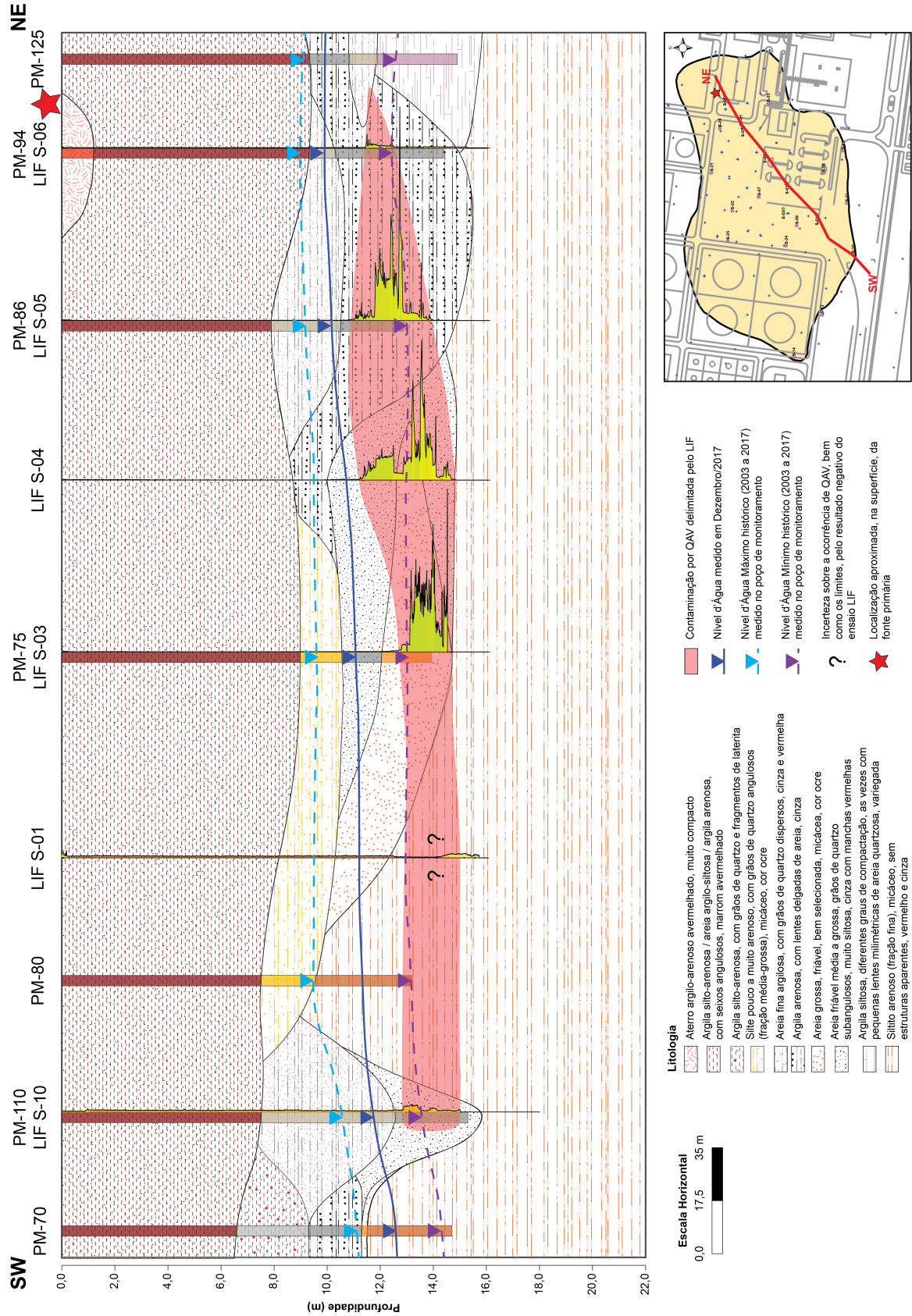
Figura 64. (A) Polígono referente à área-fonte delimitada em trabalhos anteriores. (B) Novo limite proposto da área-fonte, de acordo com resultados de fluorescência induzida por laser.



Fonte. (A): Teramoto (2015). (B): Elaborado pelo autor.



Figura 65. Modelo Conceitual Simplificado da Contaminação por QAV elaborado a partir dos resultados de fluorescência induzida por laser.



## 8 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e nas discussões apresentadas, conclui-se que:

- 1) A técnica da fluorescência induzida por laser é eficaz para identificação de contaminantes orgânicos poliaromáticos abaixo do NA, confirmando resultados obtidos em trabalhos anteriores, em que grande parte da massa de contaminação por QAV está situada abaixo da zona saturada, em condição trapeada.
- 2) A técnica de LIF mostrou a extensão, em área, da ocorrência da fase residual de QAV. Embora o produto no meio já tenha sido caracterizado em trabalhos anteriores, as respostas dos ensaios aqui obtidos correspondem ao referido produto intemperizado, conotado pelo deslocamento da resposta de fluorescência para maiores comprimentos de onda (*red shifting*), em decorrência da perda de moléculas de PAH de cadeias menores por degradação biogeoquímica e particionamento para a água subterrânea.
- 3) A análise conjunta dos dados de fluorescência com o histórico de oscilação do nível d'água, espessura de fase livre e concentração de hidrocarbonetos (aqui restrito ao naftaleno) revela características da migração vertical e zonas de redistribuição do LNAPL.
- 4) A identificação mais precisa dos limites verticais da contaminação permite estabelecer os períodos mais propícios para operação de um sistema de remediação da área contaminada, por meio de contínuo monitoramento dos poços existentes na área para identificar o descenso do NA para níveis mais baixos, situação em que ocorre o destrapeamento do QAV.
- 5) A identificação correta da extensão vertical da contaminação acima e abaixo do NA, se trapeado ou na forma livre, é o princípio para estabelecimento de um plano de ação efetivo de recuperação da área. Este estudo propõe a readequação do limite da área contaminada por QAV aumentando o limite para jusante.

- 6) Ensaios LIF para identificação de hidrocarbonetos de petróleo fornecem dados que ultrapassam o objetivo de apenas serem utilizados como uma técnica para identificar os limites da contaminação e, portanto, devem ser utilizados com vistas a extrair o máximo de informações para detalhamento do modelo conceitual de contaminação, tal como já descrito por Riyis (2019).
- 7) As concentrações de naftaleno na água subterrânea evidenciam a presença da fase residual de QAV, corroborando estudos de Teramoto (2015) e Teramoto; Chang (2017), que propuseram, por meio de análises de séries de degradação e atenuação natural, que a fase dissolvida está restrita apenas à presença da fase residual.
- 8) O uso do tratamento estatístico de respostas de fluorescência obtidas para os quatro canais de comprimentos de onda do equipamento UVOST® mostrou-se promissor como ferramenta auxiliar para identificação e separação entre as respostas de contaminação, de *background* e de falso-positivos.
- 9) Ensaios de LIF caracterizam a contaminação no momento da perfilagem, contudo, fornecem mais informações, como migração pretérita (nível mais profundo alcançado pela contaminação analisada à luz da oscilação do NA) e estágios de degradação de um mesmo NAPL (diferenças de respostas para um mesmo produto e ensaios em diferentes campanhas).
- 10) A estratigrafia da área-fonte é complexa em função do sistema deposicional fluvial, com alternâncias entre termos mais arenosos e mais argilosos e, somado ao fato de que na área tem estado em operação sistemas de remediação baseado no bombeamento influenciando o nível freático, o modelo conceitual da área é muito complexo, e seu entendimento é fundamental para o sucesso da remediação.
- 11) A investigação em alta resolução responde muitas questões apontadas durante a história da área contaminada, e auxilia mais no entendimento do modelo conceitual da contaminação do que a investigação convencional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 778 de 05 de abril de 2019. Estabelece as especificações do querosene de aviação [...], 2019.

API, American Petroleum Institute. Managing risk at LNAPL sites. **Soil and Groundwater Research Bulletin N° 18**. 2018.

APPLEGATE, J.L., FITTON, D.M. Rapid site assessment applied to the Florida Department of Environmental Protections' Drycleaning Solvent Cleanup Program. **Proceedings of the Superfund XVIII Conference**, v.2, p.695-703. 1997.

BARBER, J.; DYMENT, S.; PITKIN, S. **High Resolution Site Characterization for Groundwater Short Course**. EPA, 2014. 407 slides, cor.

BJORNBERG, A.J.S.; LANDIM, P.M.B. Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (Neocenoico). **Boletim Soc. Bras. Geol.** V.15 n. 4. p. 43-67. 1966.

BRASIL. **Lei N° 6.938 de 31 de agosto de 1981**. Institui a Política Nacional de Meio Ambiente. 1981.

BRASIL. **Artigo 225 da Constituição Federal**. 1988.

BRASIL. **Lei N° 9.605 de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. 1998.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 420 de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre valores orientadores de qualidade [...]. 2009.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 460 de 30 de dezembro de 2013**. Altera a Resolução CONAMA n° 420 [...]. 2013.

BUJEWSKI, G., RUTHERFORD, B. **The Rapid Optical Screening Tool (ROST™) Laser-Induced Fluorescence (LIF) System for screening of petroleum hydrocarbons in subsurface soils**. Washington DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1997.

CAETANO, T. **Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel**. Dissertação (Engenharia de Processos). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 113 f, 2003.

CAMAGNI, P., *et al.* Fluorescence response of mineral oils: spectral yield vs absorption and decay time. **Applied Optics**, v.30, n. 1, p. 26-35. 1991

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, Cetesb, 2001.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria N° 038/2017/C de 07 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre a aprovação do "Procedimento para a proteção da qualidade do solo [...]. 2017. 65 p.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Instrução Técnica N° 039 atualizada em agosto de 2019. Dispõe sobre o Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2019. 124 p.

---

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Texto explicativo: Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2020/02/TEXTO-EXPLICATIVO-2019-12.02.20.pdf>. Acesso em 01 de abr. 2020.

CHARBENEAU, R.J. LNAPL distribution and recovery model (LDRM). **API Publication Number 4760**, American Petroleum Institute, Washington D.C., 2007.

CHATZIS, I., DULLIEN, F.A.L. Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets: theory versus experiment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 91, n.1, p. 199-222, 1983.

CHATZIS, I., MORROW, N.R., LIM, H.T. Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, April 1983, p. 311-326, 1983.

CHI, Z. *et al.* Laser-induced fluorescence studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) vapors at high temperatures. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p. 1377-1384, 2001.

CHOMPUSRI, S. RIVETT, M.O., MACKAY, R. LNAPL redistribution on a fluctuating water table: column experiments. **Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution**. Proceedings. IAHS Publication, n. 275, p. 225-231, 2002.

CIGNOLI, F. *et al.* **Atlas of fluorescence spectra of aromatic hydrocarbons**. Istituto Tecnologie dei Materiali e dei Processi Energetici, 2012. Disponível em: <http://www.ieni.mi.cnr.it/research-themes/reactive-systems-and-advanced-diagnostics/optical-diagnostic-techniques-in-combustion>. Acesso em 15 de set. De 2017.

DAEE, Departamento de Águas e Energia Elétrica. **Mapa Hidrogeológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, DAEE, 2007.

DAEE, Departamento de Águas e Energia Elétrica. **Banco de Dados Hidrológicos**. São Paulo, DAEE, 2020. Disponível em: <http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>. Acesso em 14 de abr. 2020.

DE MARSILY, G. *et al.* Dealing with spatial heterogeneity. **Hydrogeology Journal**, v. 13, n. 1, p. 161-183, 2005.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Natural resources and the human environment for food and agriculture. **Environmental Paper N. 1**. Roma, 1980.

FARR, A. M. *et al.* Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. **Groundwater**, v. 28, n. 1, p. 48-56, 1990.

FERNANDES, A. J. **Tectônica Cenozóica na Porção Media da Bacia do rio Piracicaba e sua Aplicação à Hidrogeologia**. Tese (Doutoramento em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 244 F, 1997.

FERREIRA, E.S. *et al.* Introdução às espectroscopias de absorção e fluorescência: aplicações farmacêuticas. **Caderno de Física da UEFS**, v. 12, n. 2, p. 41-55, 2014.

FORD, R. G. *et al.* **Monitored natural attenuation of inorganic contaminants in ground water**: Technical basis for assessment. Cincinnati: US Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, 2007.

FORD, R. G. *et al.* **Site characterization to support use of monitored natural attenuation for remediation of inorganic contaminants in ground water.** Cincinnati: US Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, 2008.

FULFARO, V.I. e SUGUIO, K. 1968. A Formação Rio Claro, Neocenozóico, e seu ambiente de deposição. IGG, **Rev. do Inst. Geogr. Geol.**, São Paulo: v. 20, n. único, p.45-60.

GEOPROBE. OIP – Optical Image Profiler. Disponível em: <https://geoprobe.com/oip-optical-image-profiler>. Acesso em 14 de abr. 2020.

HAMAMATSU PHOTONICS. Characteristics of photomultiplier tubes. p. 29-81. 2007.

HIDALGO, K.J. *et al.* Taxonomic and functional diversity of the microbiome in a jet fuel contaminated site as revealed by combined application of *in situ* microcosms with metagenomic analysis. **Science of The Total Environment**, v. 708, 2020.

HUNTLEY, D., BECKETT, G.D. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 59, n.1-2, p. 3-26, 2002.

INMAN, E.L., WINEFORDNER, J.D. Constant energy synchronous fluorescence for analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon mixtures. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 2018-2022, 1982.

ISLER, E. *et al.* Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF). **Revista Águas Subterrâneas**, v. 32, n 3, 315-324. 2018.



ITRC, Interstate Technology & Regulatory Council. Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL) Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies. 2018. Disponível em: <https://lnapl-3.itrcweb.org/>. Acesso em 08 abr. 2020.

JEONG, J.; CHARBENEAU, R. J. An analytical model for predicting LNAPL distribution and recovery from multi-layered soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 156, p. 52-61, 2014.

KEMBLOWSKI, M. W.; CHIANG, C. Y. Hydrocarbon thickness fluctuations in monitoring wells. **Groundwater**, v. 28, n. 2, p. 244-252, 1990.

KINSEY, J.L. Laser-Induced Fluorescence. **Ann. Rev. Phys. Chem**, v.28. p. 349-372, 1977.

KNUDSEN, D.J., SAINI-EIDUKAT, B. An investigation into subsurface sampling and characterization efficiency using a High Resolution GIS Based three dimensional earth system. Fargo: North Dakota Water Resources Research Institute, **Technical Report N° ND08-02**. 15p. 2008.

KRAHENBULHL, F.M.; TERAMOTO, E.H.; CHANG, H.K. Aplicação do método de fluorescência induzida por laser na caracterização de áreas contaminadas com resíduos oleosos. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 32, n 1, 79-90. 2018.

LENHARD, R. J.; PARKER, J. C. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. **Groundwater**, v. 28, n. 1, p. 57-67, 1990.

LIEBERMAN, S. H. Direct Push Chemical Sensors for DNAPL. Final Report. **Environmental Security Technology Certification Program**, ESTCP Project: ER-0109, 170 p. 2007.

LLOYD, W.R. *et al.* Instrumentation to rapidly acquire fluorescence wavelength-time matrices of biological tissues. **Biomedical Optics Express**, v. 1, n.2, p. 574-586, 2010.

LOZANO, A., YIP, B., HANSON, R.K. Acetone: a tracer for concentration measurements in gaseous flows by planar laser-induced fluorescence. **Experiments in Fluids**, n. 13, p. 369-376, 1992.

MARINELLI, F.; DURNFORD, D. S. LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment. **Groundwater**, v. 34, n. 3, p. 405-414, 1996.

MCCALL, W. *et al.* Use of Direct-Push Technologies in Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring. In: **Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring**. P. 345-471. 2006.

MELO, M.S. *et al.* Argilominerais de Coberturas Sedimentares Cenozóicas do Centro-Leste do Estado de São Paulo. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 69, n. 2, p. 227-241, 1997.

MELO, M.S.; COIMBRA, A.M.; CUCHIERATO, G. Fácies sedimentares da Formação Rio Claro, Neocenoico da Depressão Periférica Paulista. **Revista IG**, 18(1/2) p. 49-63, 1997.

MERCER, J.W., COHEN, R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 6, p. 107-163, 1990.

MERRITT, C.A. Floater/sinker site assessment complicated by asbestos. **Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy**. V. 15, Art. 27. 2010

NIESSNER, R. *et al.* Fibre-optic sensor for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons with time-resolved, laser-induced fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, v. 255, n. 2, p. 231-243, 1991.

PATTON, K.R., KUHLMAN, S.M. Use of multiple induced fluorescence tools at a pipeline site to characterize residual LNAPL. **2nd International Symposium on Cone Penetration Testing**, 8 p. 2010.

PAVONI, J. F. *et al.* Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Rev. Bras. De Ensino de Física**, V. 36, n. 4, 4501-4509. 2014

PEDE, M. A. Z. **Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso**. Tese (Doutoramento em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 126 f. 2009.

PEREIRA, E.V. **Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH Finger Print) como indicador de contaminação na água subterrânea por querosene de aviação (JET A-1)** . Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo. 113 f. 2012.

PEREZ, E. **Couches moléculaires sur silicium pour la détection sélective de protéines**. Tese de Doutorado. Ecole Polytechnique Palaiseau, 173 f. 2011.

PETROBRAS. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ. N° FISPQ BR0030. Versão 8. 2019.

RIYIS, M. C. **Contribuição para investigação de áreas contaminadas com abordagem de alta resolução**. Tese (Doutoramento em Engenharia Civil e Ambiental). Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista. Bauru, 162 f. 2019.

RUDNICK, S. M., CHEN, R. F. Laser-induced fluorescence of pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater. **Talanta**, v. 47, p. 907-919, 1998.

SÁNCHEZ, L.E. **A desativação de empreendimentos industriais**: um estudo sobre o passivo ambiental. São Paulo, 1998. 178 p. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SÁNCHEZ, L.E. **Recuperação de Áreas Degradadas**: um campo multidisciplinar de pesquisas. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001. 256 p.

SÁNCHEZ, L.E. **Desengenharia**: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. Rio Claro: UNESP, 2006. 63 slides, cor.

SANTOS, E. P. **Comportamento das curvas de saturação da água e LNAPL em solo da formação Rio Claro**. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 136 f. 2014.

SÃO PAULO. **Lei N° 13.577 de 8 de julho de 2009**. Dispõe sobre as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. 2009.

SÃO PAULO. **Decreto N° 59.263 de 5 de junho de 2013**. Regulamenta a Lei N° 13.577 de 8 de julho de 2009 [...]. 2013.

SÃO PAULO. **Resolução SMA N° 10 de 8 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre a definição das atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas. 2017.

SHARMA, R. S.; MOHAMED, M. H. A. An experimental investigation of LNAPL migration in an unsaturated/saturated sand. **Engineering Geology**, v. 70, n. 3-4, p. 305-313, 2003.

SINFIELD, J.V., GERMAINE, J.T., HEMOND, H.F. Effects of soils on Laser Induced Fluorescence of BTX contaminated pore waters. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, Dezembro 1999, p. 1072-1077, 1999.

STEFFY, D.A., JOHNSON, C.D., BARRY, D.A. A field study of the vertical immiscible displacement of LNAPL associated with a fluctuating water table. **Groundwater Quality: Remediation and Protection**. Proceedings. IAHS Publication, n. 225, p. 49-57, 1995.

STEFFY, D. A. *et al.* A. Numerical simulations and long-column tests of LNAPL displacement and trapping by a fluctuating water table. **Journal of Soil Contamination**, v. 7, n. 3, p. 325-356, 1998.

ST. GERMAIN, R. **UVOST Training: LIF Data Interpretation and UVOST System Review**. Fargo: Dakota Technologies, Inc, 2012. 162 slides, cor.

SUTHERSAN, S. *et al.* The new ROI: return on investigations by utilizing smart characterization methods. **Ground. Monit. & Remed.**, v. 35, n. 3, p. 25-33, 2015.

SUTHERSAN, S. *et al.* Rethinking Conceptual Site Models in groundwater remediation. **Ground. Monit. & Remed.**, v. 36, n. 4, p. 22-30, 2016.

TAYLOR, T. A.; PATTERSON, H. H. Excitation resolved synchronous fluorescence analysis of aromatic compounds and fuel oil. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 2180-2187, 1987.

TERAMOTO, E. H. **Caracterização hidrogeológica e simulação numérica de fluxo em uma região situada no Distrito Industrial de Paulínia (SP)**. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 96 f. 2007

TERAMOTO, E. H. **Estudo da efetividade da atenuação natural de compostos BTEX em área contaminada por querosene de aviação**. Tese (Doutoramento em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 215 f. 2015.

TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K. Field data and numerical simulation of BTEX concentration trends under water table fluctuations: Example of a jet fuel-contaminated site in Brazil. **Journal of Contam. Hydrology**, v. 198, p. 37-47, 2017.

TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K. Geochemical conceptual model of BTEX biodegradation in an iron-rich aquifer. **Applied Geochemistry**, v. 100, p. 293-304, 2019.

TERAMOTO, E. H. *et al.* LNAPL saturation derived from laser induced fluorescence method. **Science of the Total Environment**, v. 683, p. 762-772, 2019.

TERAMOTO, E.H., PEDE, M.A.Z., CHANG, H.K. Seasonal effectiveness of Pump-and-Treat Remediation impacted by water table fluctuation. **Journal of Hazardous Materials** (submetido).

TOMLINSON, D.W. *et al.* Understanding complex LNAPL sites: illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 748-756, 2017.

TREMBLAY, L. *et al.* Conceptual model of leachate migration in a granular aquifer derived from the integration of multi-source characterization data (St. Lambert, Canada). **Hydrogeology Journal**, n. 22. p. 587-608. 2014

US-EPA. **Innovations in site characterization: Streamlining cleanup at Vapor Intrusion and Product Removal Sites using the Triad Approach**. Washington DC., Office of Solid Waste and Emergency Response. 143 p. 2010.

US-EPA. **High-Resolution Site Characterization**. Disponível em: <https://clu-in.org/characterization/technologies/hrsc/>. Atualizado em setembro de 2016. Acesso em 28 de maio de 2018.

VAN GEEL, P. J.; SYKES, J. F. The importance of fluid entrapment, saturation hysteresis and residual saturations on the distribution of a lighter-than-water non-aqueous phase liquid in a variably saturated sand medium. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 25, n. 3-4, p. 249-270, 1997.

VO-DINH, T. Multicomponent Analysis by Synchronous Luminescence Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 396-401, 1978.

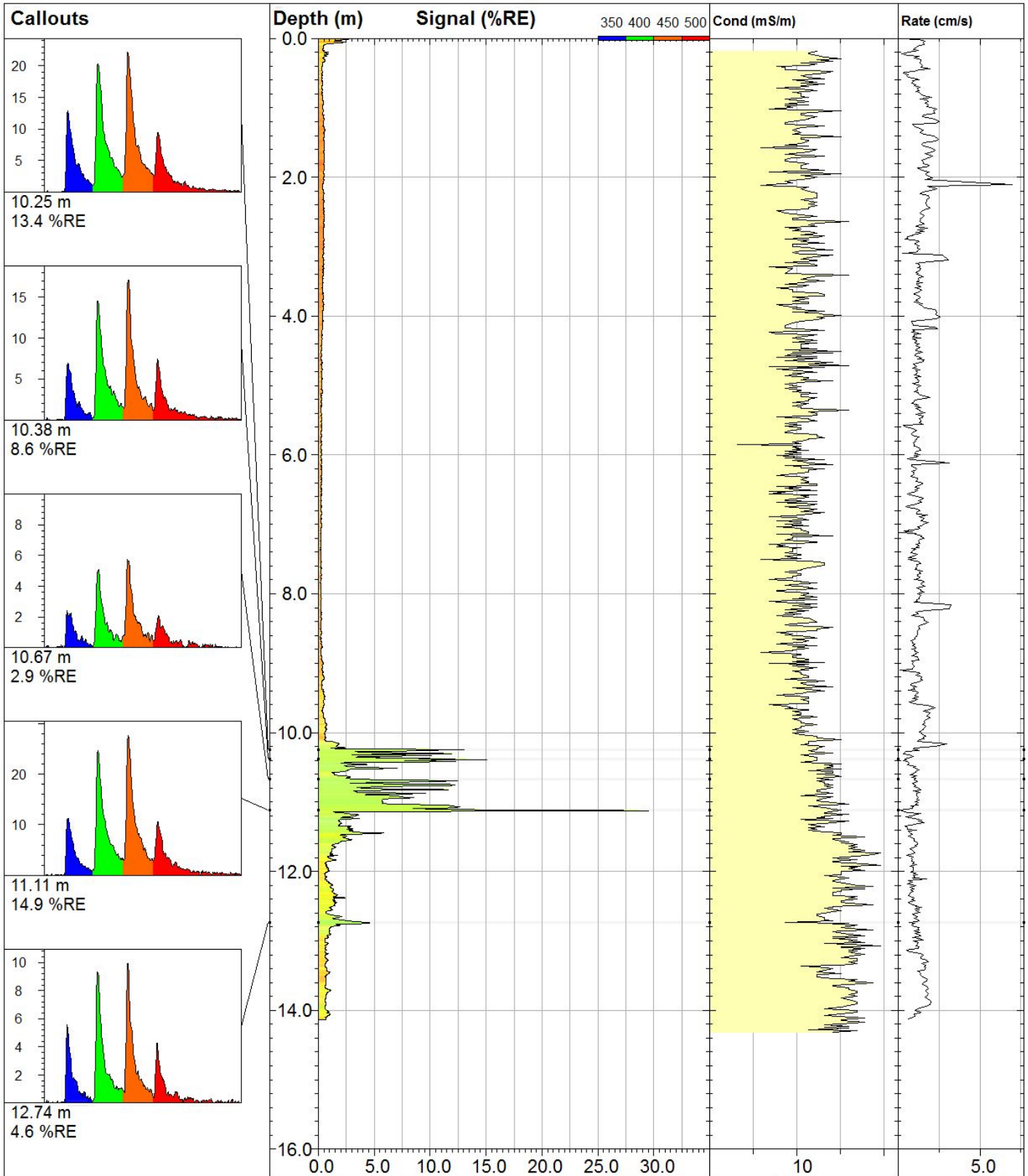
VO-DINH, T., GAMMAGE, R.B., MARTINEZ, P.R. Analysis of a workspace air particulate sample by Synchronous Luminescence and Room-Temperature Phosphorescence. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 253-258, 1981.

WAGNER, A. M.; BARKER, A. J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from legacy spills at an Alaskan Arctic site underlain by permafrost. **Cold Regions Science and Technology**, v, 158, p. 154-165, 2019.



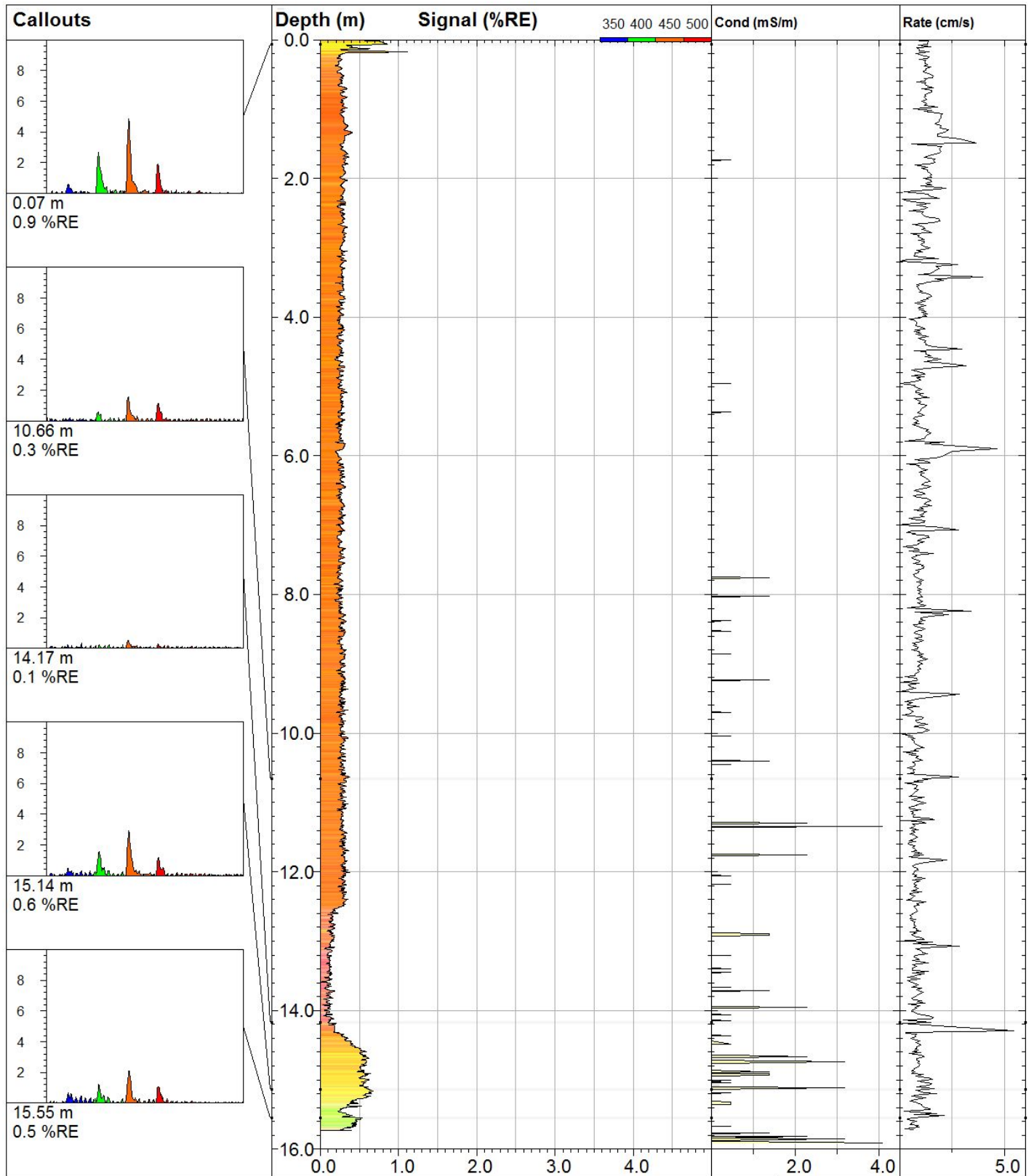
## **APÊNDICE I**

### **PERFIS DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA DOS PONTOS INVESTIGADOS**



**T-01**

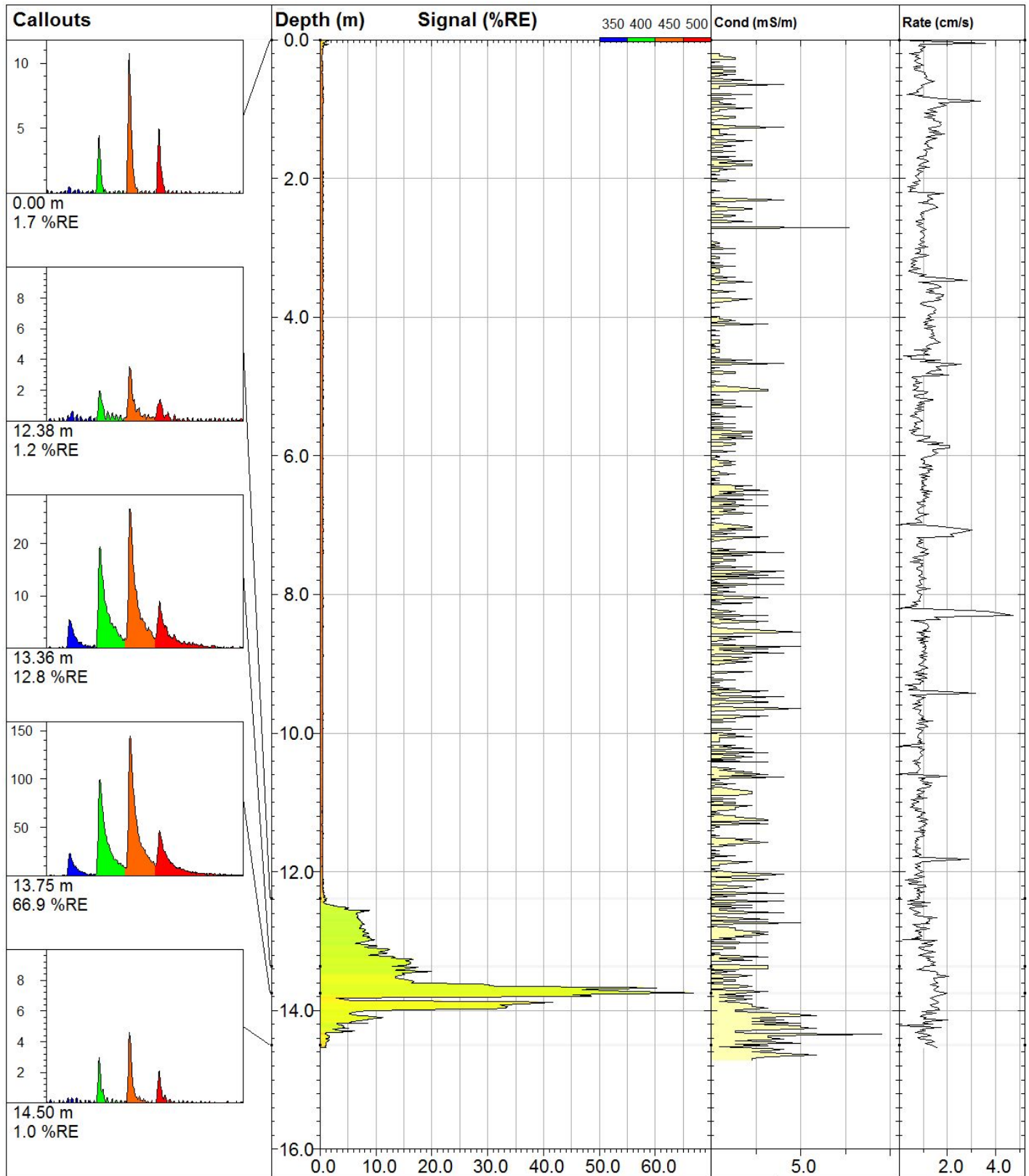
<b>Site:</b>		<b>Y Coord.(Lat-N) / System:</b> Unavailable / NA	<b>UVOST® By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
<b>Client / Job:</b> I		<b>X Coord.(Lng-E) / Fix:</b> Unavailable / NA	<b>Final depth:</b> 14.13 m
<b>Operator / Unit:</b> / UVOST1025		<b>Elevation:</b> Unavailable	<b>Max signal:</b> 30.5 %RE @ 11.13 m
			<b>Date &amp; Time:</b> 2013-06-21 12:58 ESAST



**S-01**

**UVOST® By Dakota**  
www.DakotaTechnologies.com

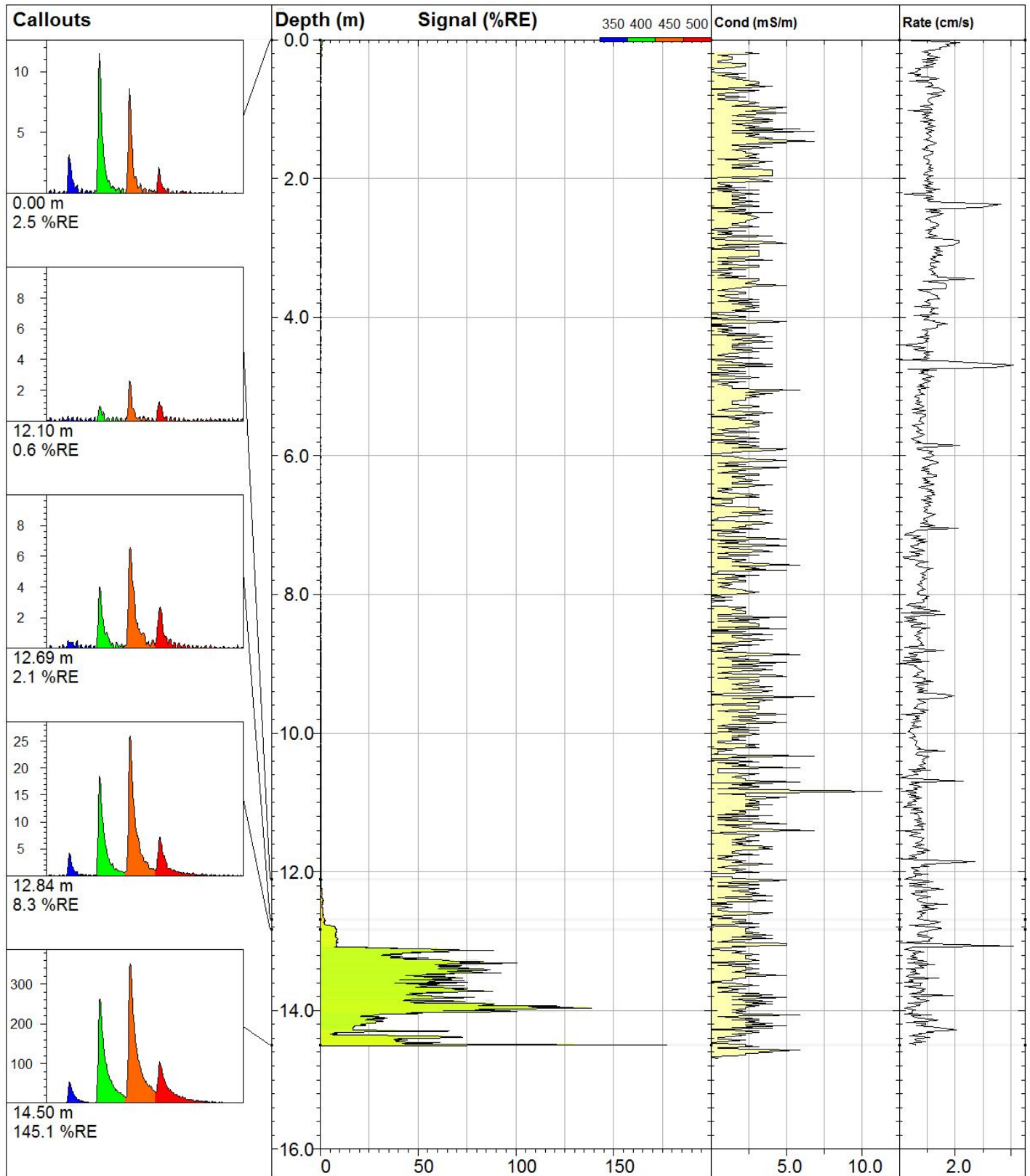
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>15.73 m</b>
Client / Job: I	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.1 %RE @ 0.18 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2015-09-15 08:53 ESAST</b>



**S-02**

**UVOST® By Dakota**  
www.DakotaTechnologies.com

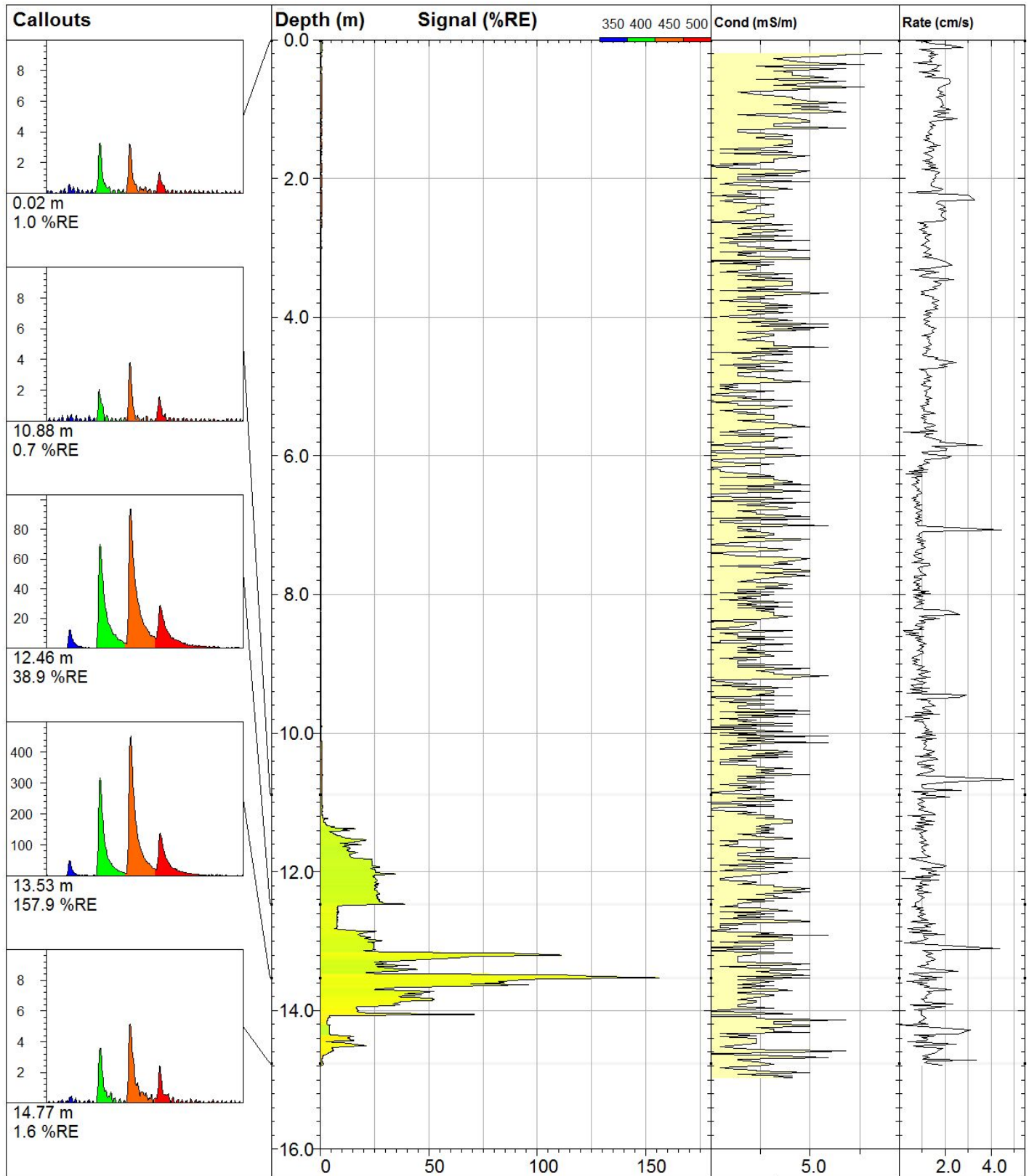
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.53 m</b>
Client / Job: I	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>66.9 %RE @ 13.75 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2015-09-15 11:14 ESAST</b>



### S-03

**UVOST® By Dakota**  
www.DakotaTechnologies.com

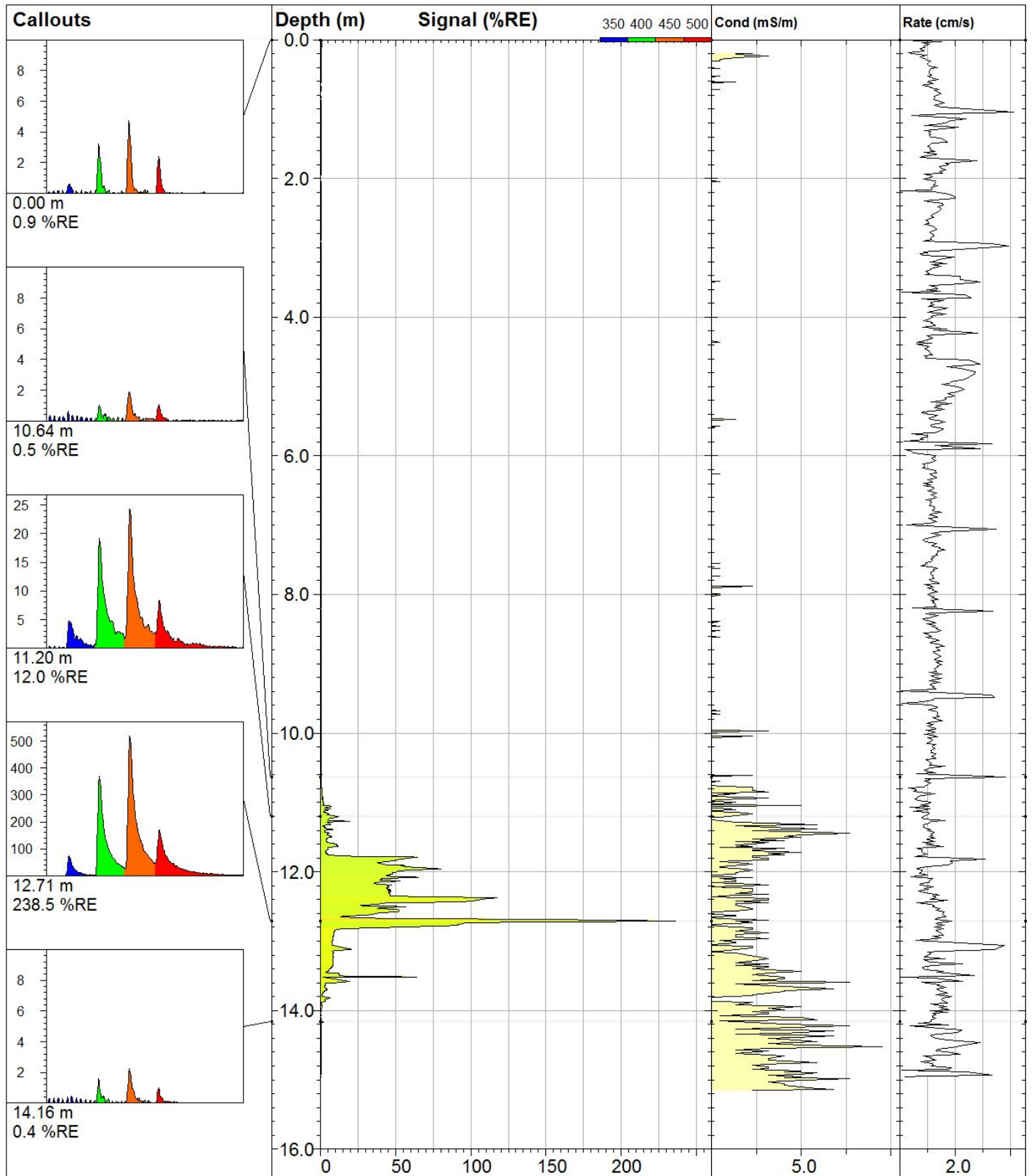
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.50 m</b>
Client / Job: I	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>178.1 %RE @ 14.50 m</b>
Operator / Unit: / UVOST1025	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2015-09-15 13:51 ESAST</b>



**S-04**

**UVOST® By Dakota**  
www.DakotaTechnologies.com

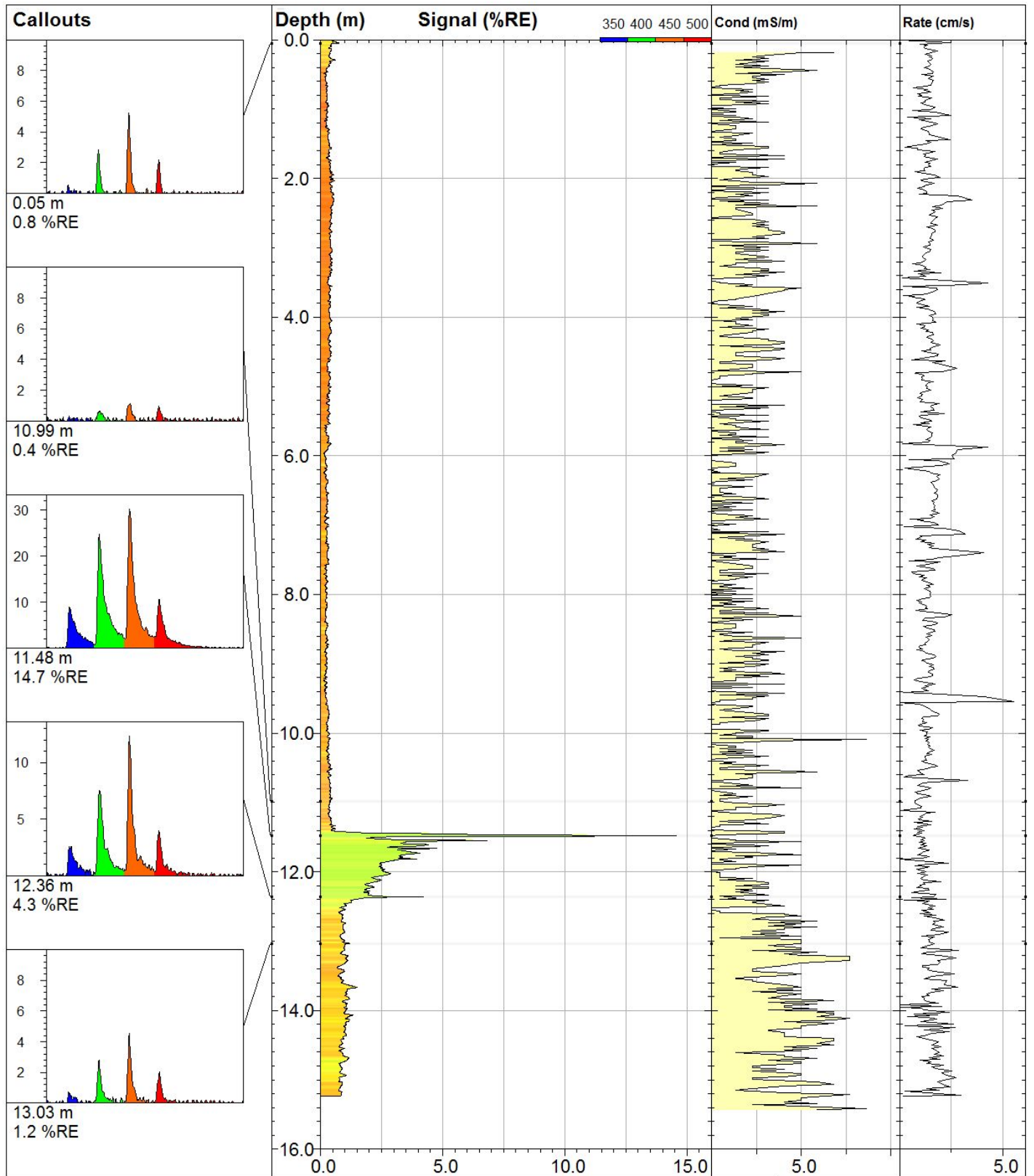
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.79 m</b>
Client / Job: I	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>157.9 %RE @ 13.53 m</b>
Operator / Unit: / UVOST1025	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2015-09-15 15:46 ESAST</b>



### S-05

**UVOST® By Dakota**  
www.DakotaTechnologies.com

Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.96 m</b>
Client / Job: I	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>238.5 %RE @ 12.71 m</b>
Operator / Unit: / UVOST1025	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2015-09-16 10:42 ESAST</b>

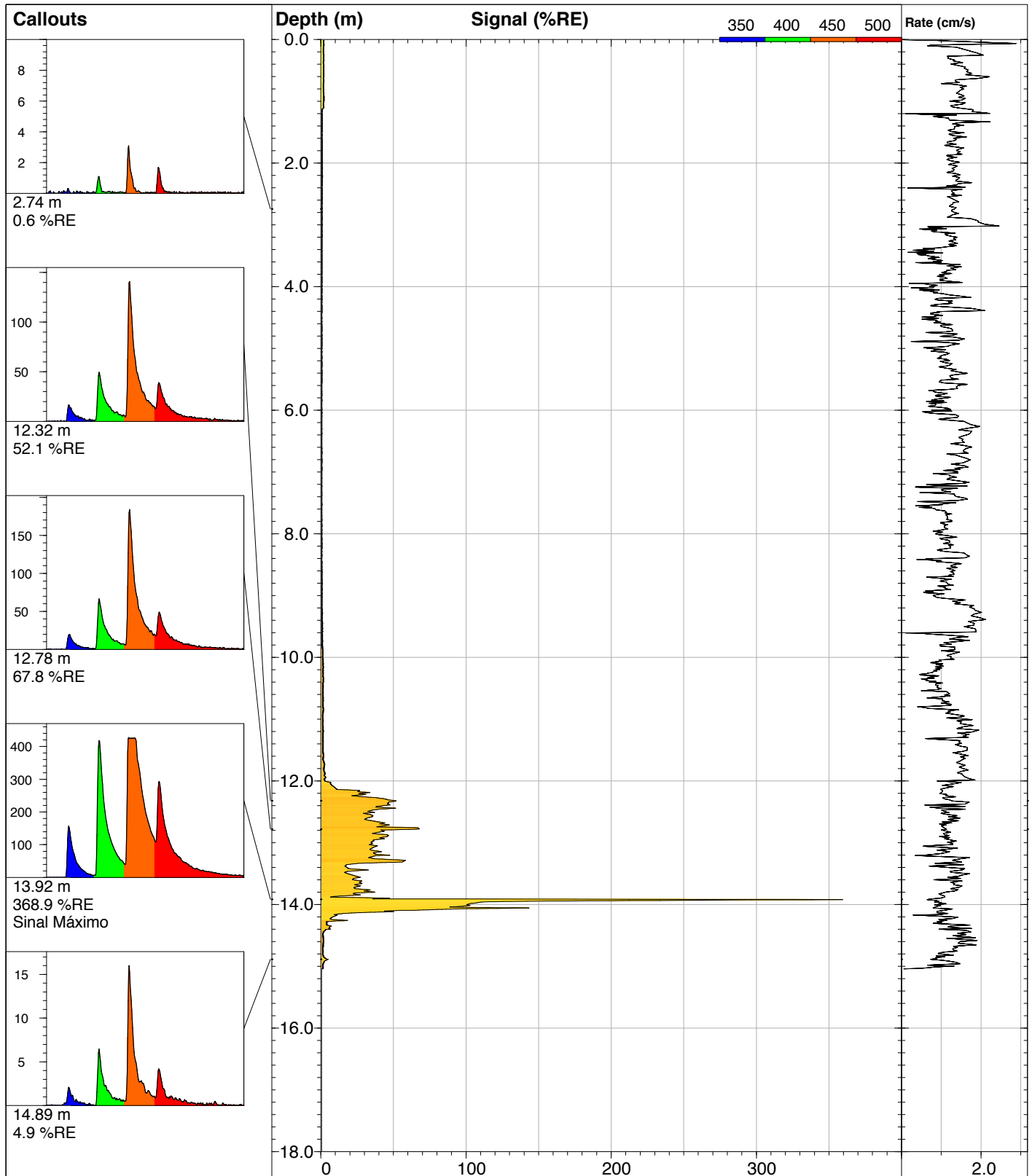



### S-06

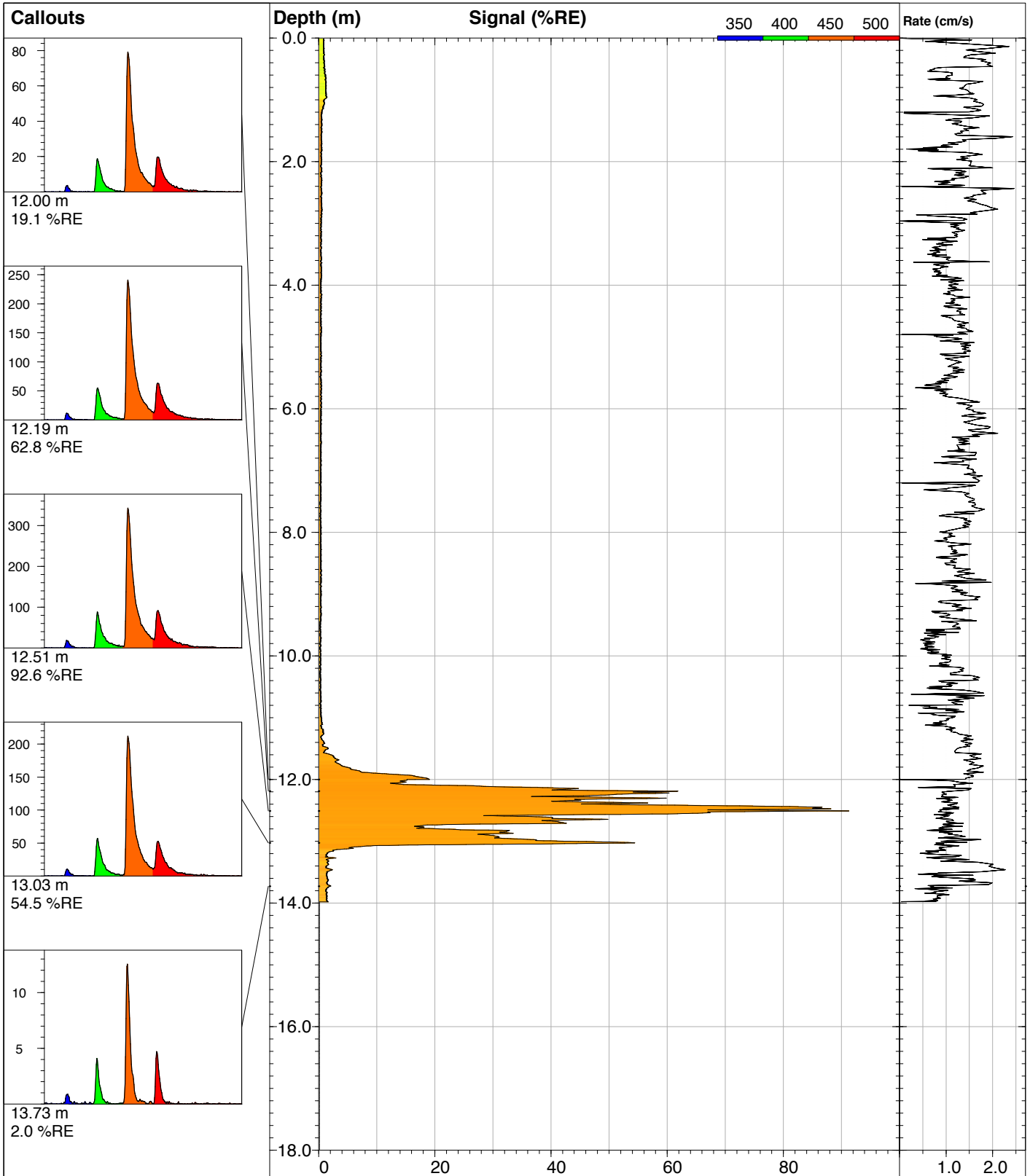
**UVOST® By Dakota**  
www.DakotaTechnologies.com

Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>15.24 m</b>
Client / Job: I	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>14.7 %RE @ 11.48 m</b>
Operator / Unit: / UVOST1025	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2015-09-16 14:10 ESAST</b>





 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP	<b>S-07</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com	
	Site:	Y Coord.(Lat-N) / System:	Final depth:	
	Client / Job:	X Coord.(Lng-E) / Fix:	Max signal:	
	Operator / Unit:	Elevation:	Date & Time:	
	/ UVOST1025	Unavailable / NA	Unavailable / NA	Unavailable
		15.04 m	368.9 %RE @ 13.92 m	2017-03-13 15:33 ESAST



*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

**S-08**

Site:  
**REPLAN**

Client / Job:  
**PETROBRAS /**

Operator / Unit:  
**ELIAS / UVOST1025**

Y Coord.(Lat-N) / System:  
**Unavailable / NA**

X Coord.(Lng-E) / Fix:  
**Unavailable / NA**

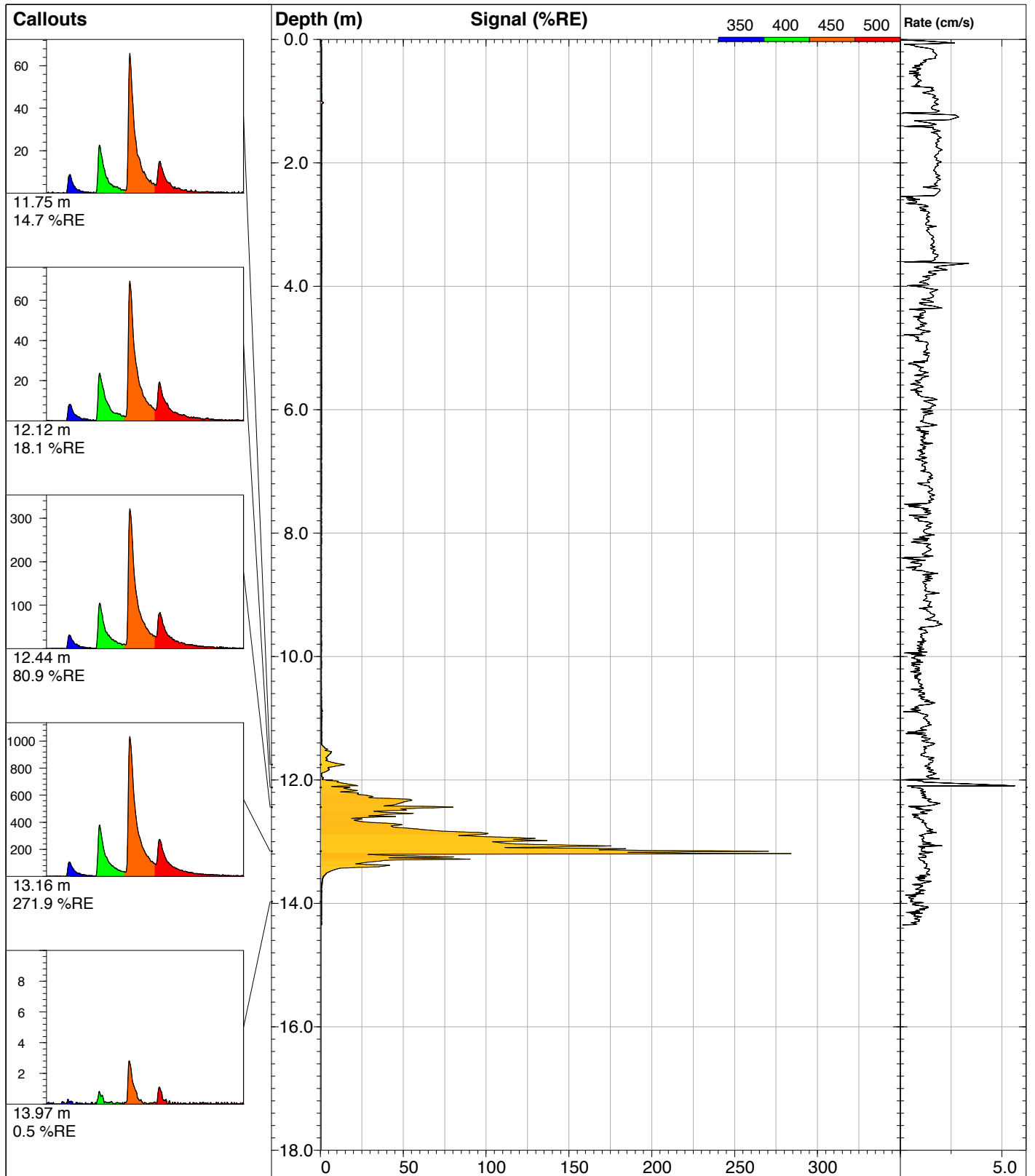
Elevation:  
**Unavailable**

**UVOST By Dakota**  
 www.DakotaTechnologies.com

Final depth:  
**13.98 m**

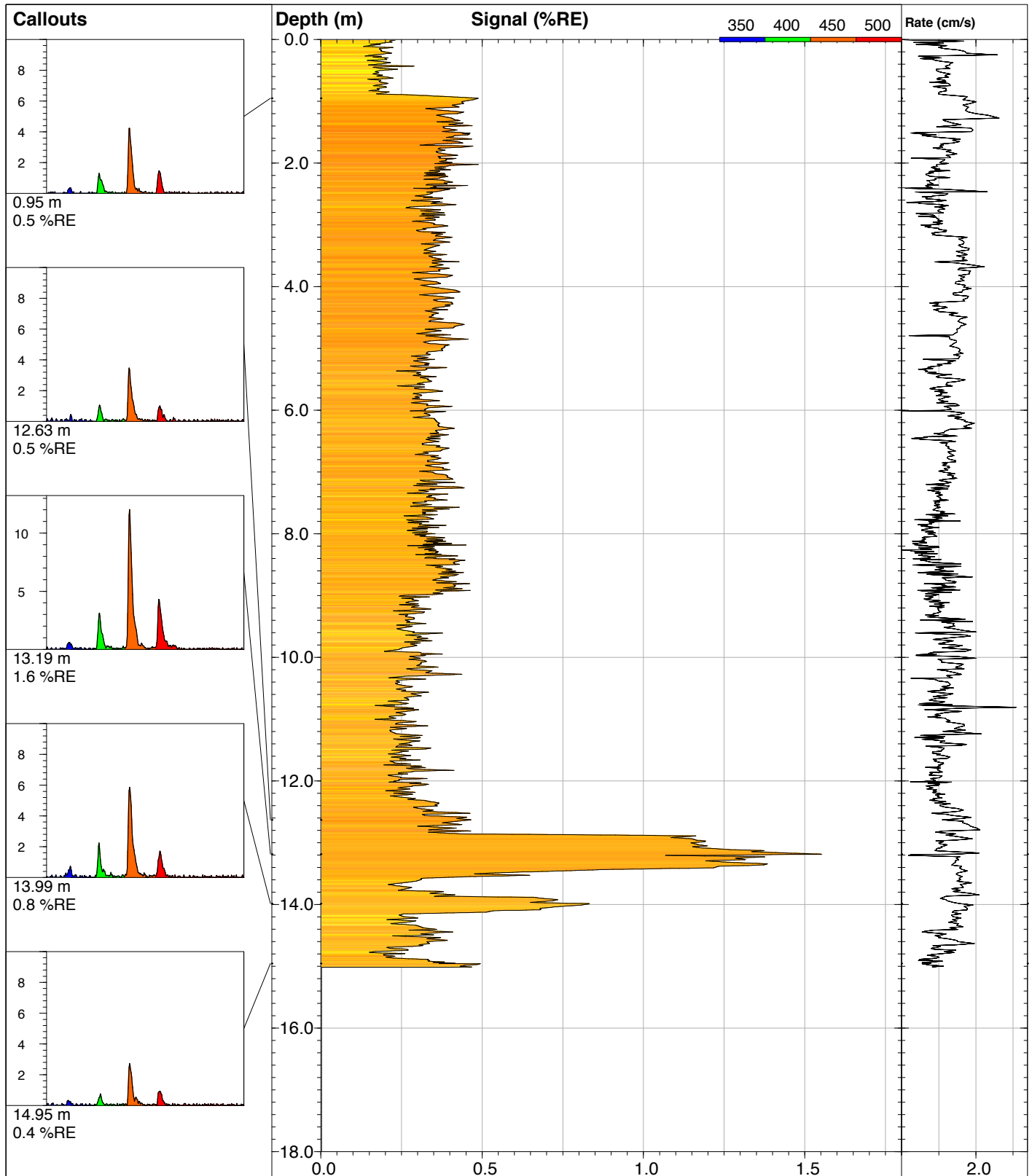
Max signal:  
**92.6 %RE @ 12.51 m**


Date & Time:  
**2017-03-14 09:56 ESAST**

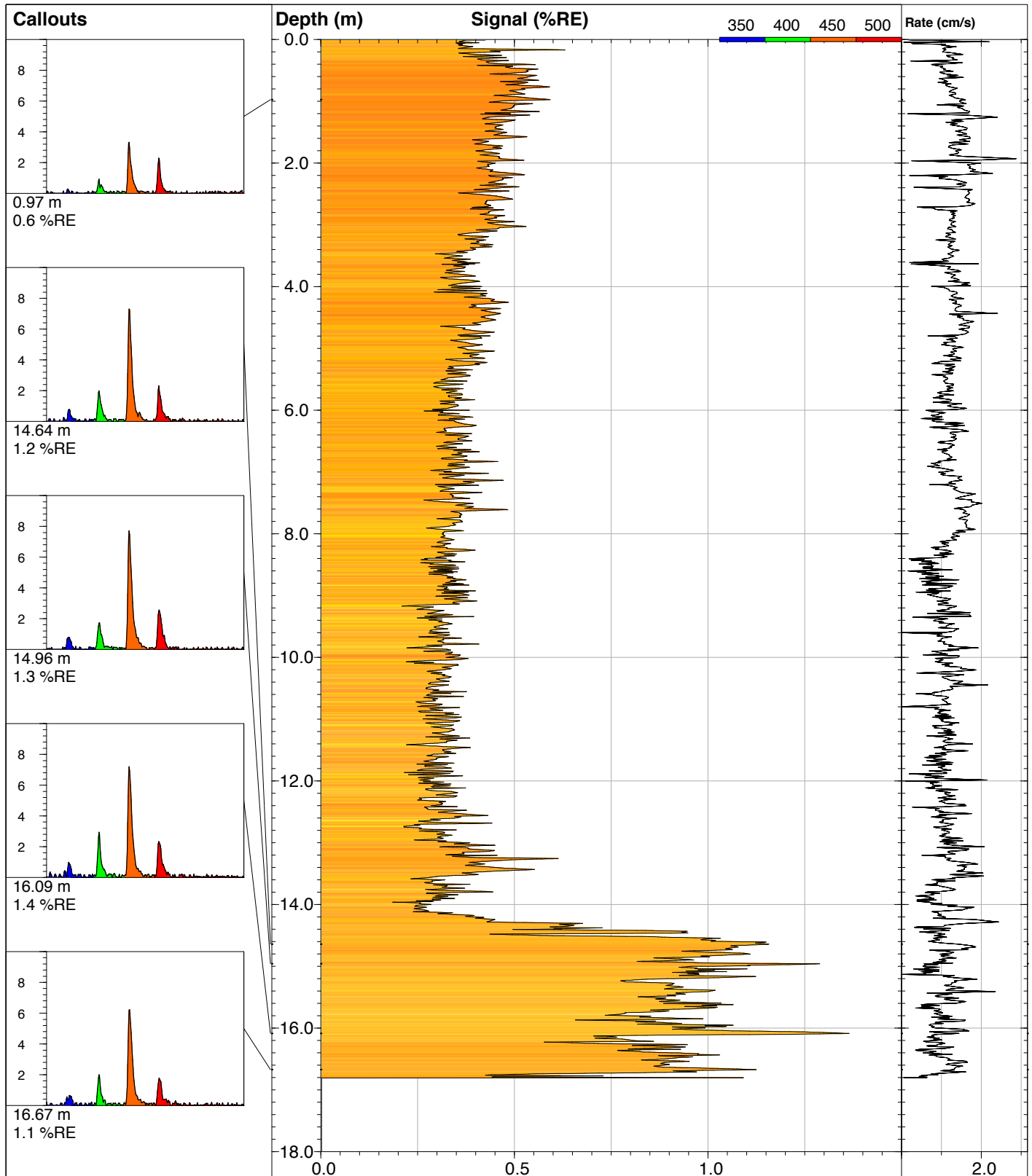


  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-09</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.35 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>310.4 %RE @ 13.19 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-14 11:13 ESAST</b>

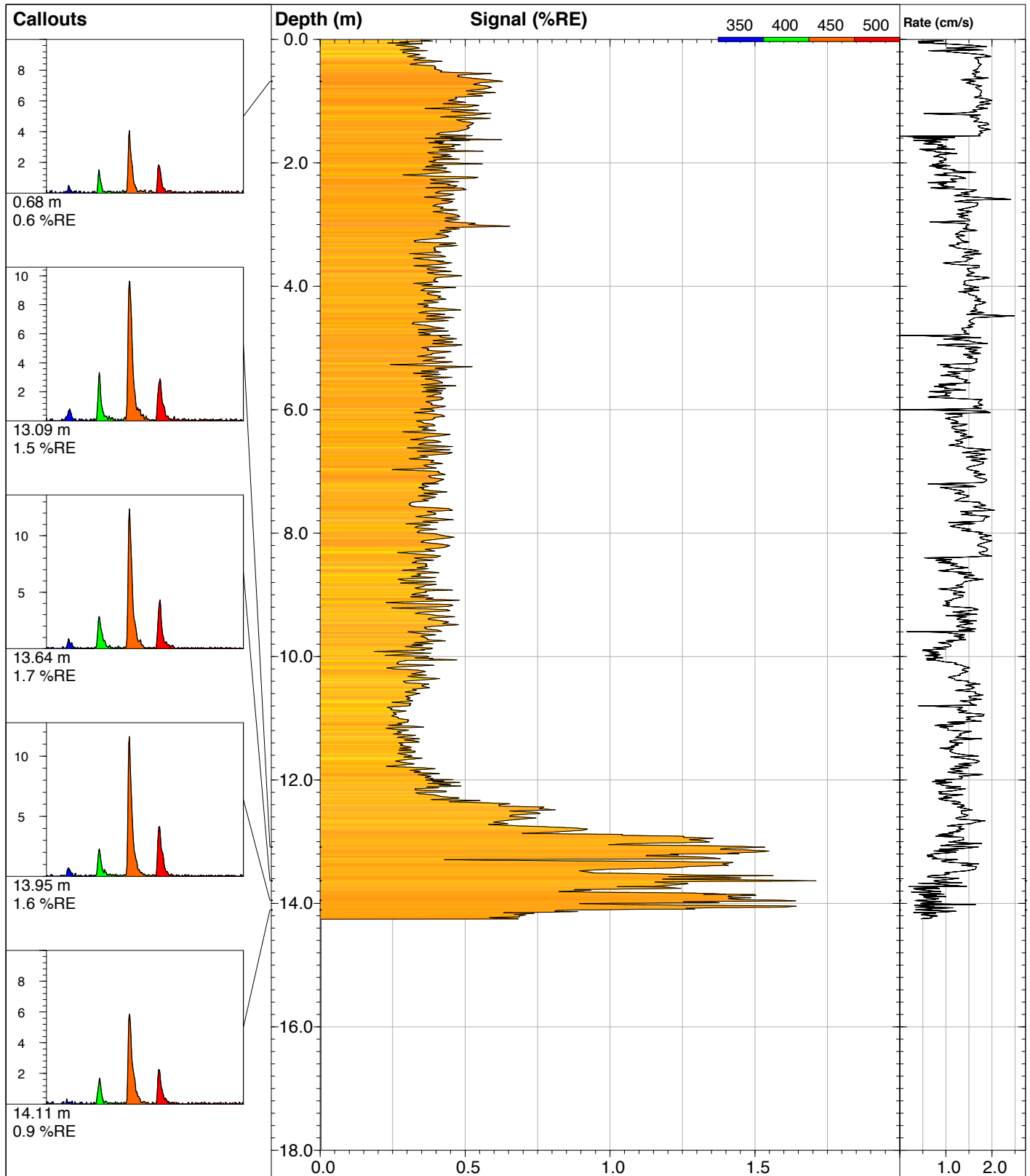


 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP	<b>S-10</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
	Site: <b>REPLAN</b>	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>15.01 m</b>
	Client / Job: <b>PETROBRAS /</b>	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.6 %RE @ 13.19 m</b>
	Operator / Unit: <b>ELIAS / UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-14 13:47 ESAST</b>



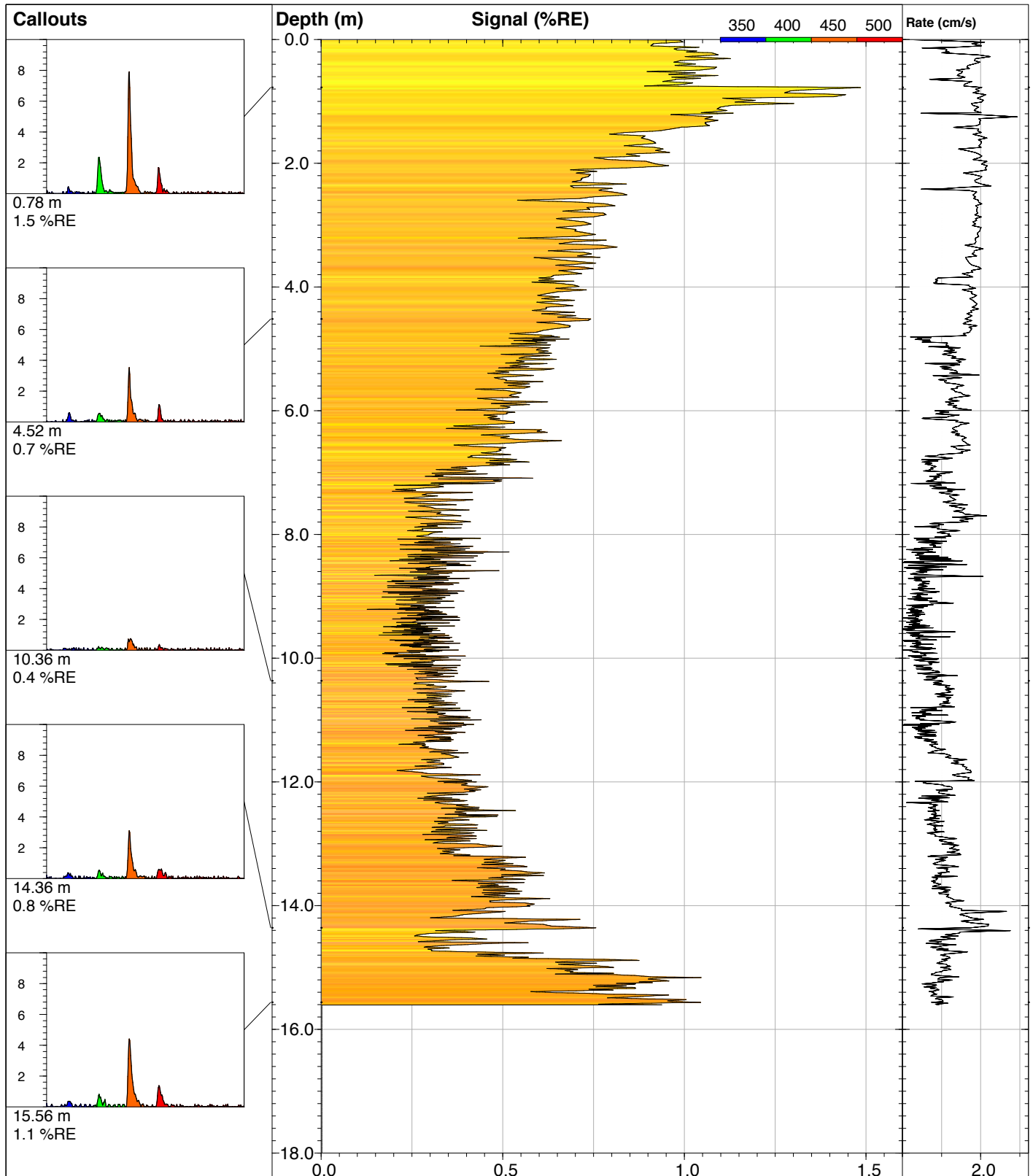
*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-11</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site: <b>REPLAN</b>	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>16.80 m</b>
Client / Job: <b>PETROBRAS /</b>	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.4 %RE @ 16.09 m</b>
Operator / Unit: <b>ELIAS / UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-15 13:16 ESAST</b>



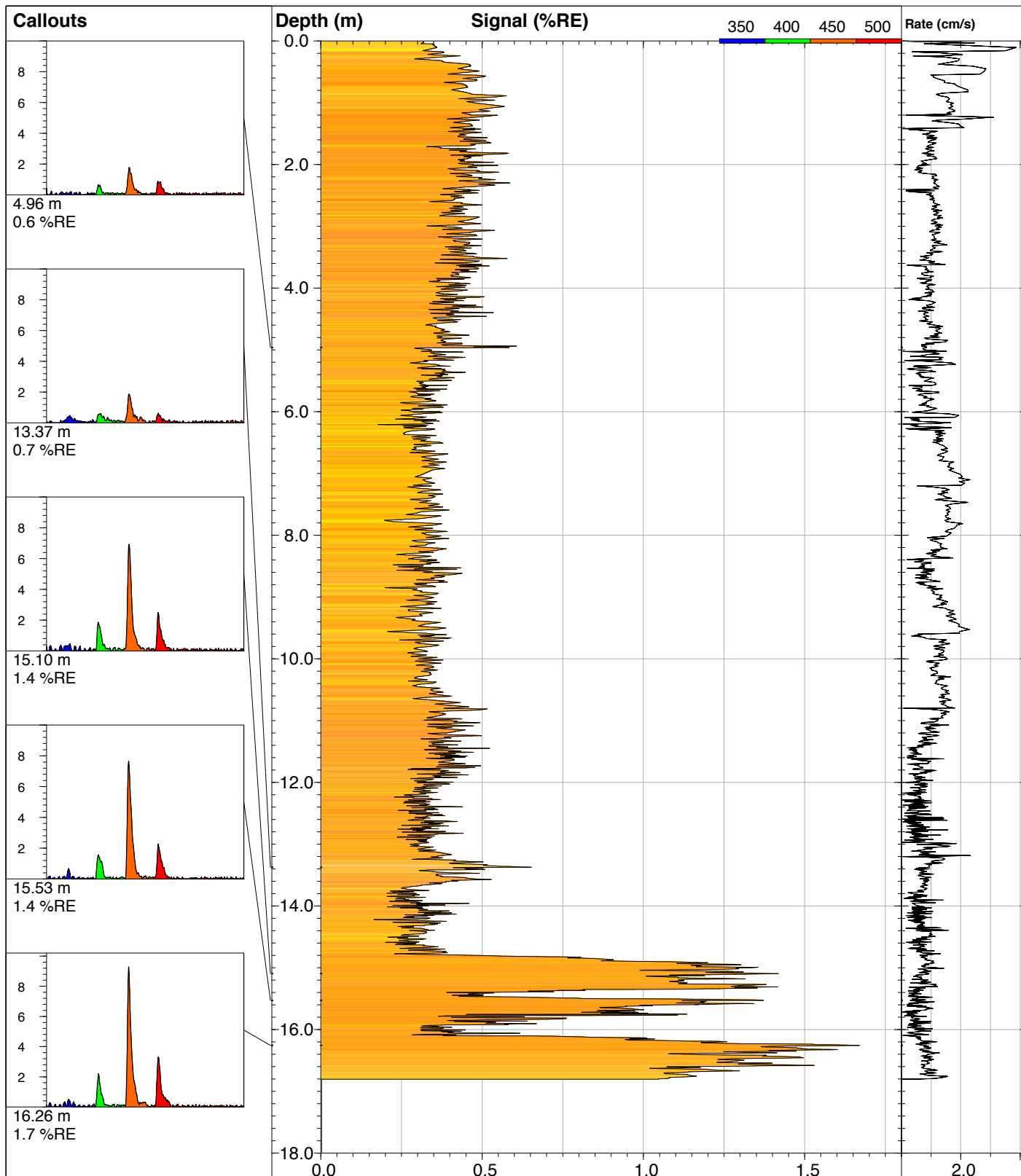
*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-12</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.25 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.7 %RE @ 13.63 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-15 14:39 ESAST</b>



*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

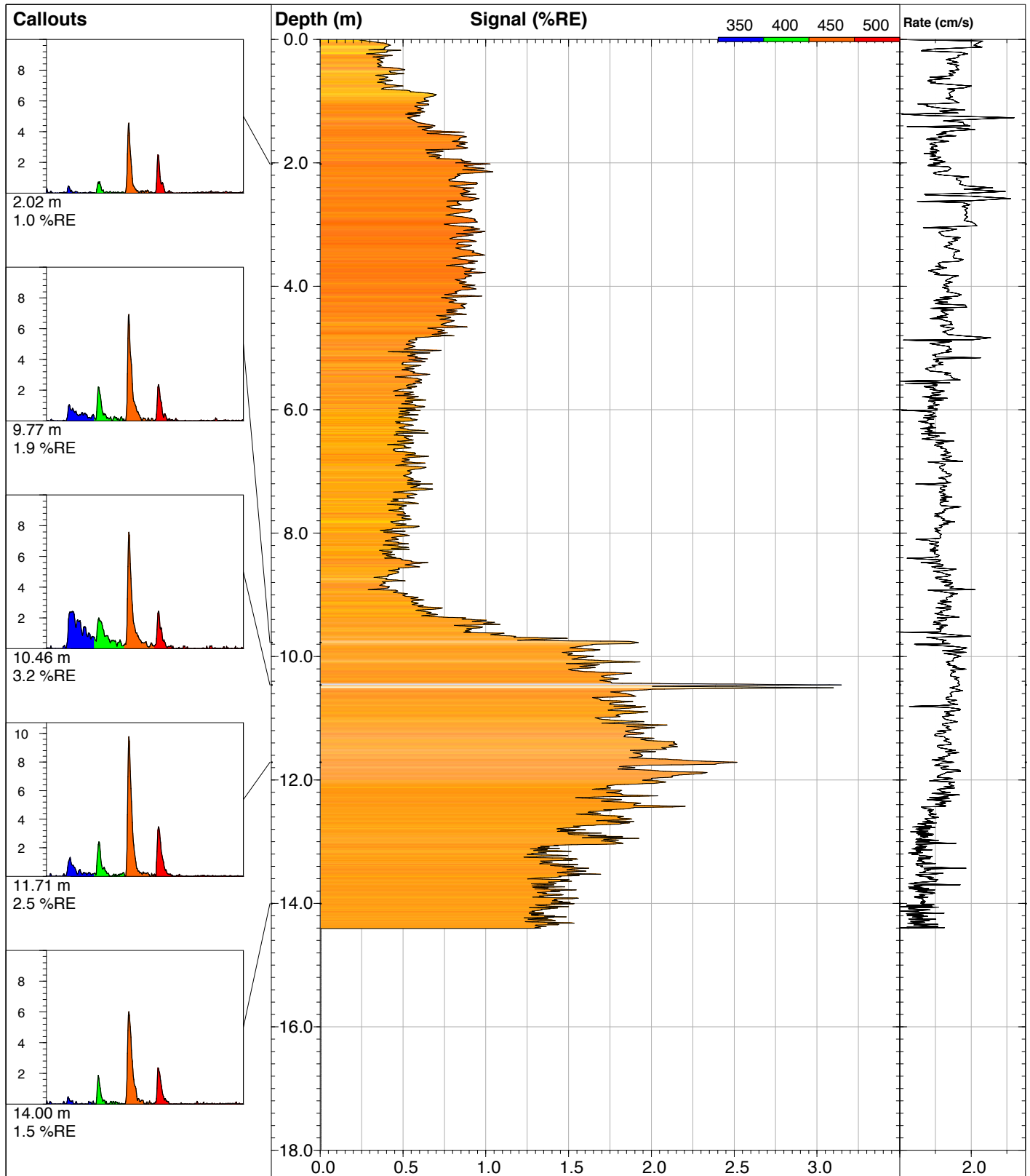
<b>S-13</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>15.61 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.5 %RE @ 0.78 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-16 09:44 ESAST</b>



*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

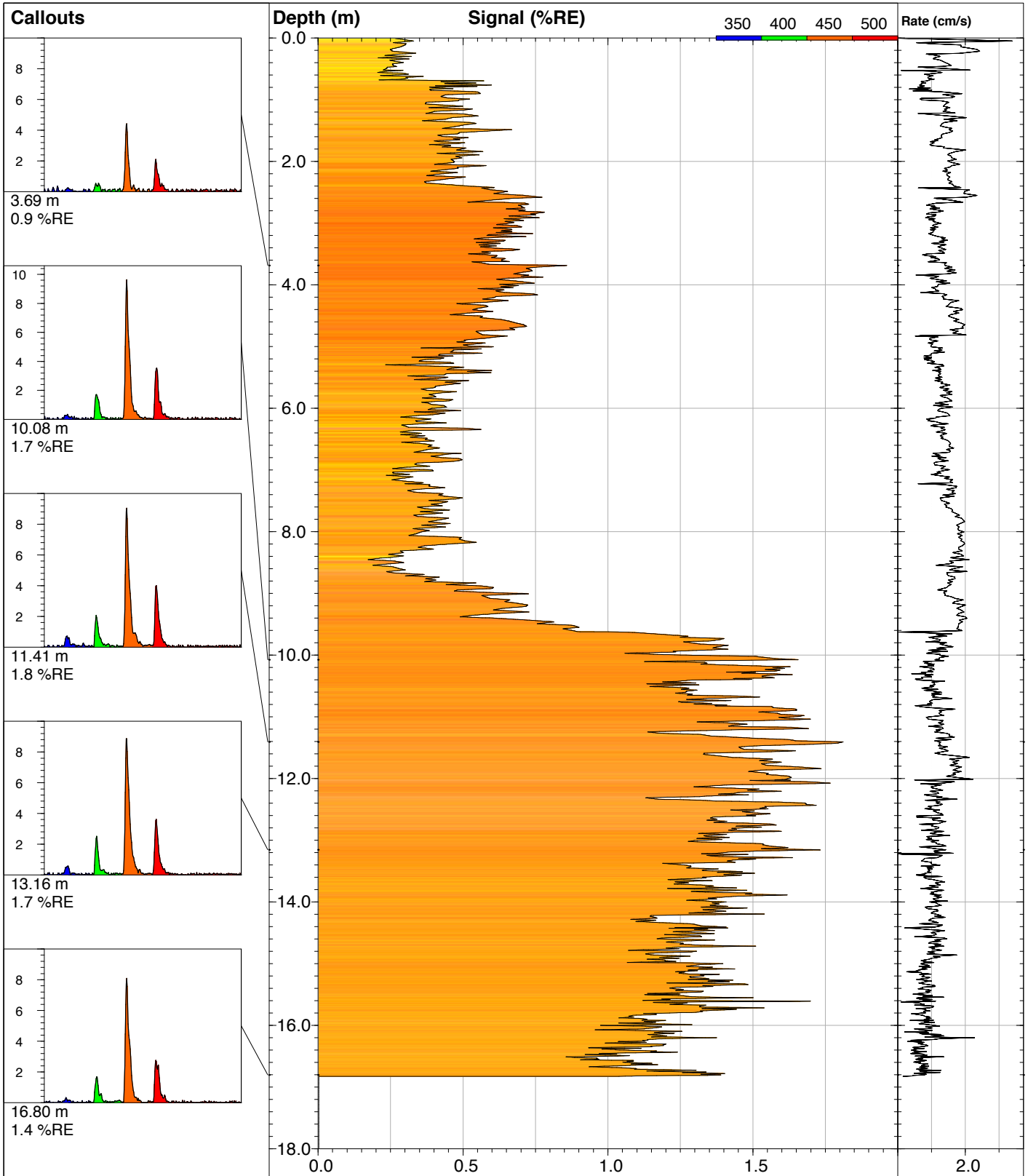
<b>S-14</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>16.80 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.7 %RE @ 16.26 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-16 11:17 ESAST</b>





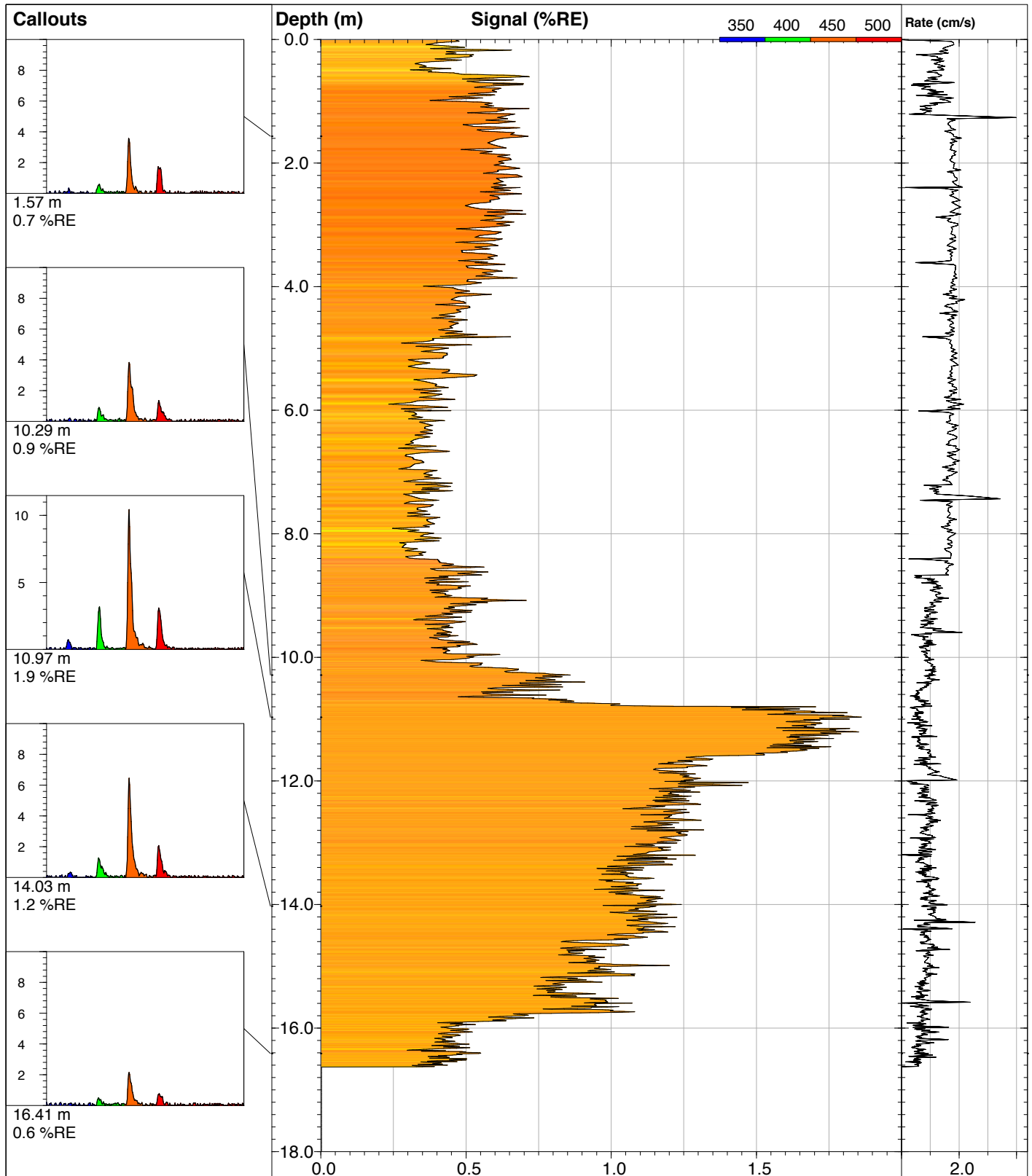
*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-20</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>14.41 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>3.2 %RE @ 10.46 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-20 11:50 ESAST</b>



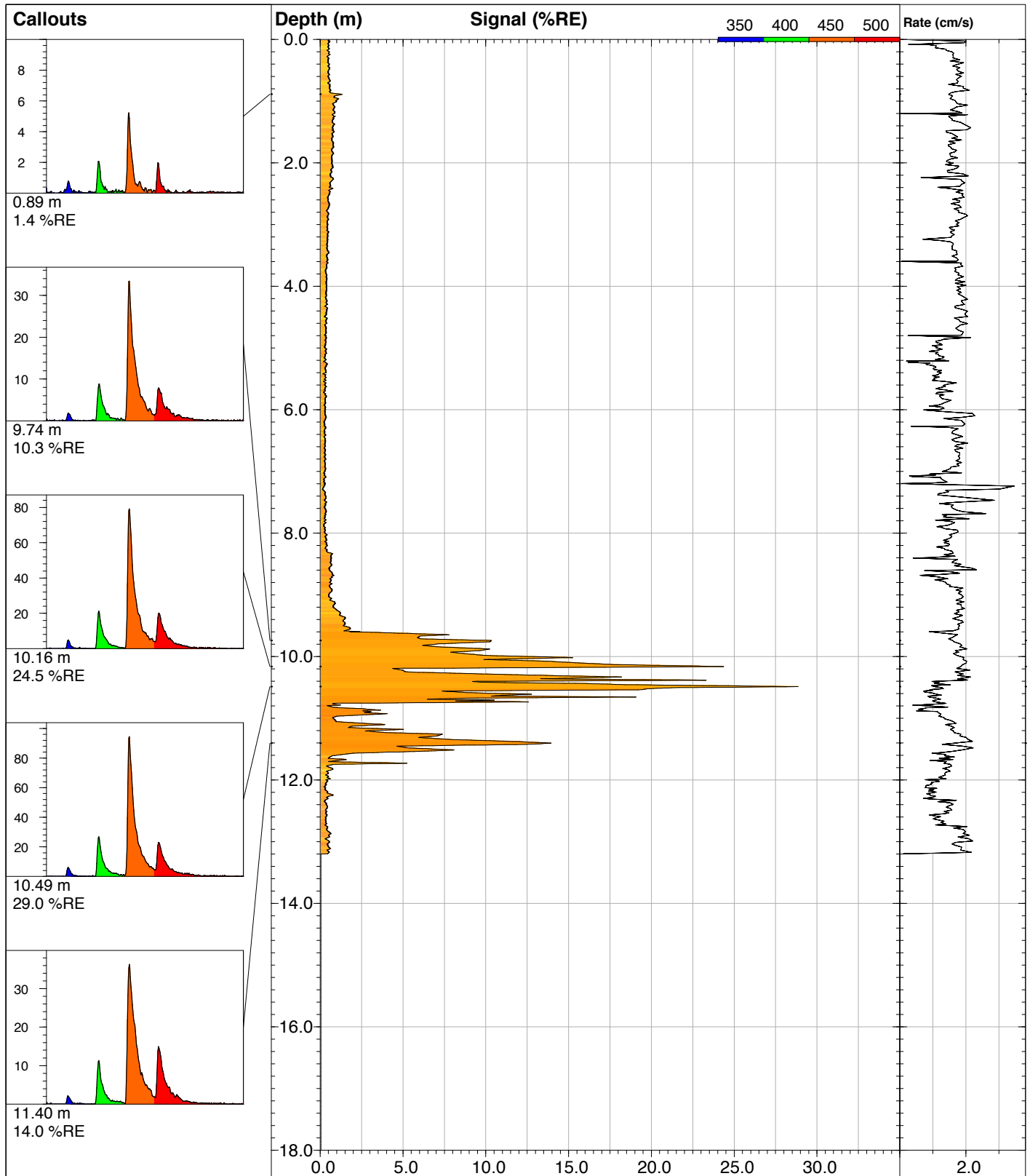
*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-21</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>16.83 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.8 %RE @ 11.41 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-20 14:03 ESAST</b>



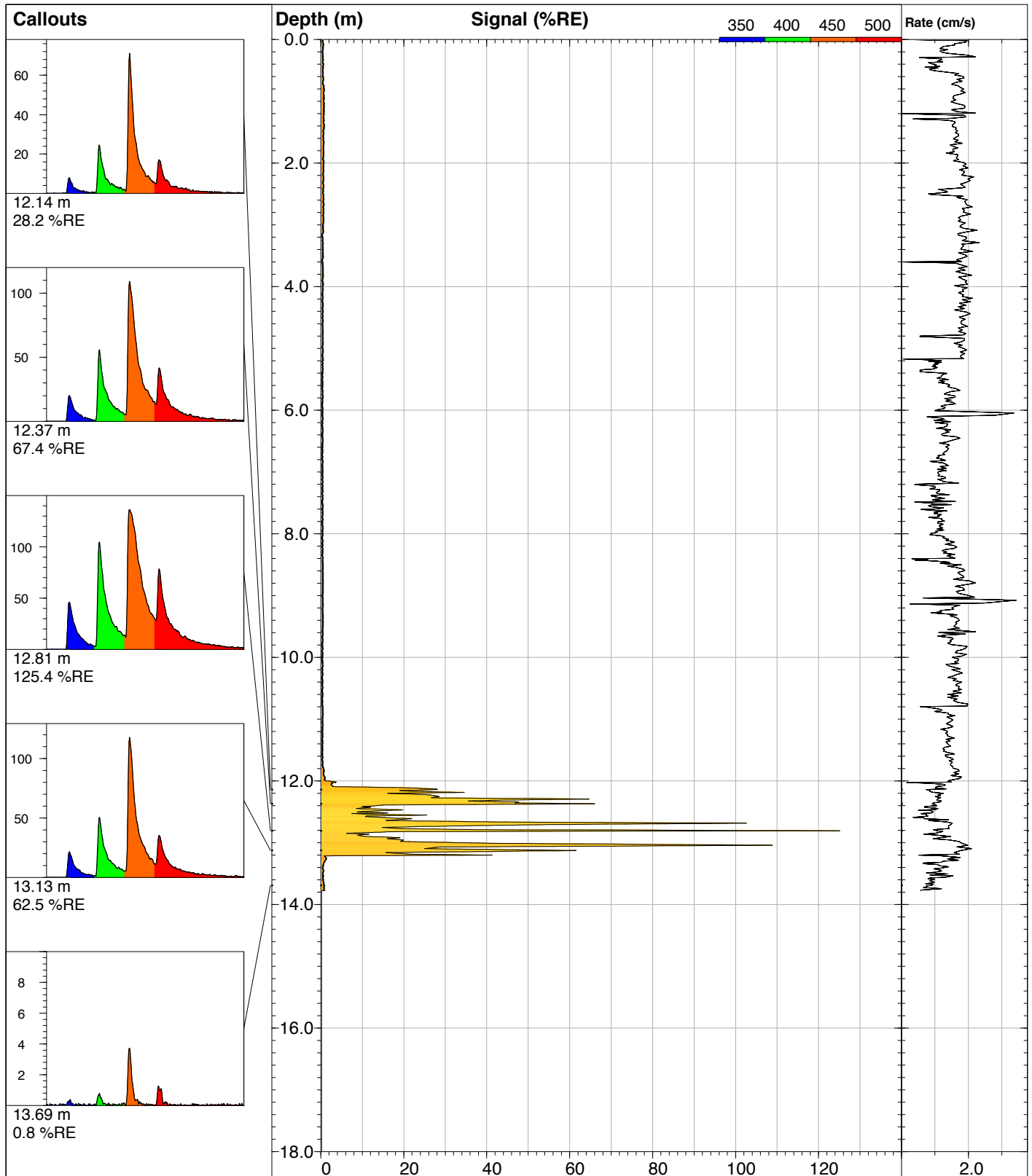
*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-22</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>16.63 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>1.9 %RE @ 10.97 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-20 15:20 ESAST</b>



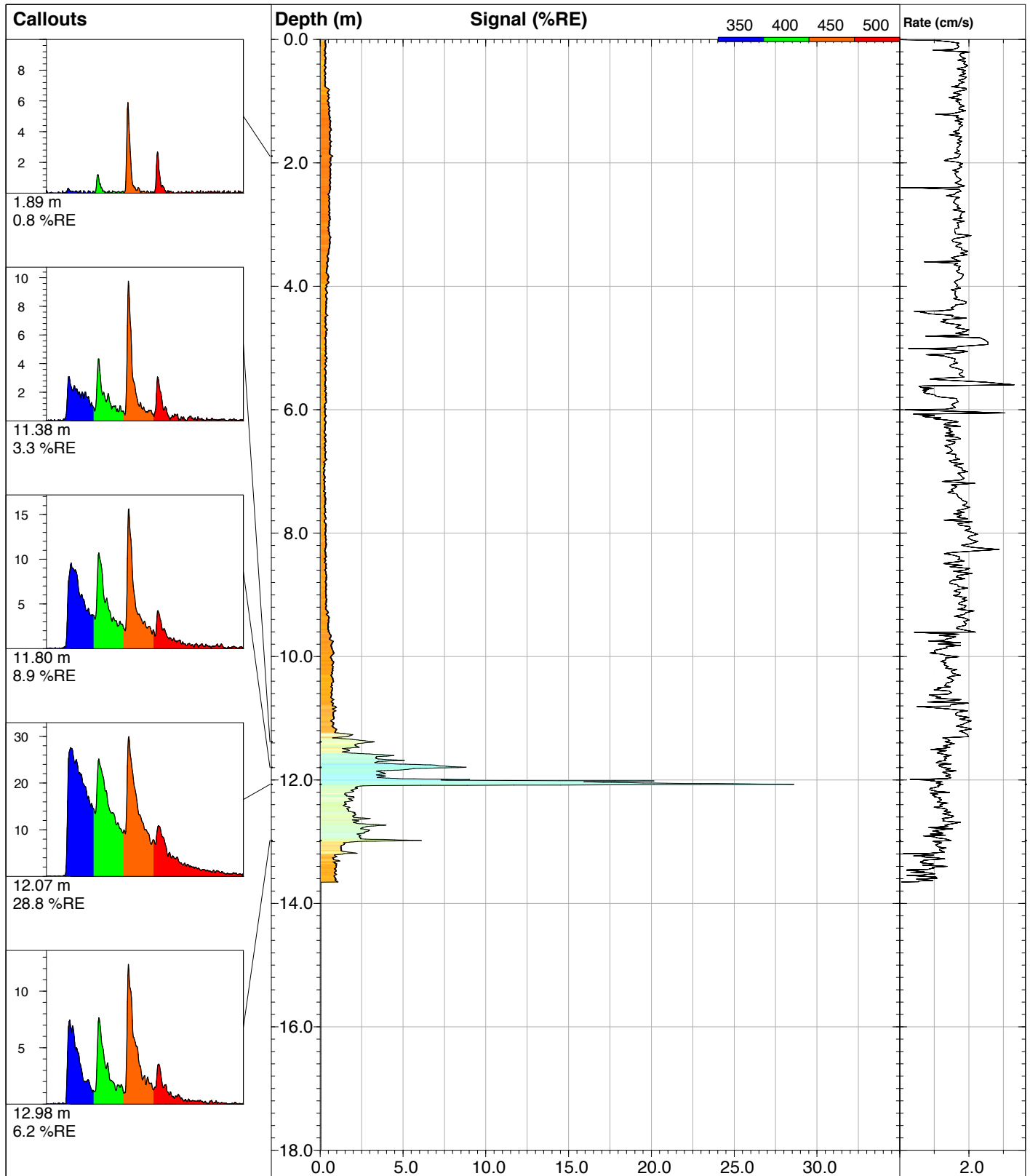
*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-23</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>13.20 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>29.0 %RE @ 10.49 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-21 10:19 ESAST</b>



  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-24</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>13.78 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>125.4 %RE @ 12.81 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-21 13:01 ESAST</b>



*Fundunesp*  
 Fundação para o Desenvolvimento da UNESP

<b>S-25</b>		<b>UVOST By Dakota</b> www.DakotaTechnologies.com
Site:	Y Coord.(Lat-N) / System: <b>Unavailable / NA</b>	Final depth: <b>13.65 m</b>
Client / Job: /	X Coord.(Lng-E) / Fix: <b>Unavailable / NA</b>	Max signal: <b>28.8 %RE @ 12.07 m</b>
Operator / Unit: / <b>UVOST1025</b>	Elevation: <b>Unavailable</b>	Date & Time: <b>2017-03-21 14:10 ESAST</b>