



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

**DELIMITAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MASSA DE
HIDROCARBONETOS EM ÁREA CONTAMINADA UTILIZANDO
TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

Marcus Paulus Martins Baessa

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro - SP
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro – SP

MARCUS PAULUS MARTINS BAESSA

**DELIMITAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MASSA DE HIDROCARBONETOS EM
ÁREA CONTAMINADA UTILIZANDO TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

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: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Rio Claro - SP

2023

B142d

Baessa, Marcus Paulus Martins

Delimitação e quantificação de massa de hidrocarbonetos em área contaminada utilizando técnicas de alta resolução / Marcus Paulus Martins Baessa. -- Rio Claro, 2023
163 p.

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

1. Fluorescência induzida por laser. 2. Hidrocarbonetos totais de petróleo. 3. Estimativa de volume de LNAPL. 4. Áreas contaminadas.
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.

Impacto Potencial desta pesquisa ¹

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) representam um compromisso global para promover a prosperidade humana em harmonia com a natureza, visando ações para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima e garantir que todas as pessoas possam desfrutar de paz e prosperidade até 2030. Entre os 17 objetivos definidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), este trabalho contempla os ODS 6 e 15.

O ODS 6 (Água potável e saneamento), tem como objetivo “assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos”, e no escopo deste trabalho o tema é abordado por meio da investigação e delimitação da contaminação de aquíferos em área industrial, visando a sua remediação posteriormente, de forma a garantir a segurança do uso da água subterrânea sem risco à saúde humana.

O ODS 15 (Vida terrestre), tem como objetivo “proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda de biodiversidade”, e no escopo deste trabalho o tema é abordado por meio da investigação, delimitação e cálculo do balanço de massa da contaminação em subsuperfície em área industrial, com a utilização de técnicas de alta resolução, visando reduzir incertezas causadas pela heterogeneidade do meio, otimizando assim os processos de remediação do solo à níveis aceitáveis, conforme resultado da avaliação de risco à saúde humana (ARSH), possibilitando assim a utilização do solo para o uso pretendido.

Potential impact of this research

The Sustainable Development Goals (SDGs) represent a global commitment to promote human prosperity in harmony with nature, taking action to end poverty, protect the environment and climate, and ensure that all people can enjoy peace and prosperity until 2030. Among the 17 objectives defined by the United Nations (UN), this work includes SDGs 6 and 15.

SDG 6 (Drinking water and sanitation) aims to “ensure the availability and sustainable management of water and sanitation for all”, and within the scope of this work the topic is addressed through the investigation and delimitation of aquifer contamination in industrial area, aiming for its remediation later, in order to guarantee the safe use of groundwater without risk to human health.

SDG 15 (Life on land), aims to “protect, restore and promote the sustainable use of terrestrial ecosystems, sustainably manage forests, combat desertification, halt and reverse land degradation and halt the loss of biodiversity”, and within the scope of this work the topic is addressed through the investigation, delimitation and calculation of the mass balance of subsurface contamination in an industrial area, with the use of high resolution techniques, aiming to reduce uncertainties caused by the heterogeneity of the environment, thus optimizing the soil remediation processes to acceptable levels, according to the result of the human health risk assessment (ARSH), thus enabling the use of the soil for its intended use.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro – SP

MARCUS PAULUS MARTINS BAESSA

DELIMITAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MASSA DE HIDROCARBONETOS EM
ÁREA CONTAMINADA UTILIZANDO TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO

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.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. CHANG HUNG KIANG
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Dra. ADRIANA URURAHY SORIANO
CENPES/Petrobras/Rio de Janeiro (RJ)

Dr. ELIAS HIDEO TERAMOTO
CEA/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. ANDRESA OLIVA
UFSB/Porto Seguro (BA)

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 30 de outubro de 2023

À minha esposa Fabiana, por todo o amor, carinho, compreensão pelas minhas ausências e apoio nos momentos mais difíceis; aos nossos filhos Gabriela e Bernardo, por serem nossa fonte de inspiração e por quem lutamos a cada dia; e aos meus pais José Luiz e Renilda, por todo o ensinamento e educação.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES, pela oportunidade a mim dada;

À Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus Rio Claro, ao Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente e aos Laboratórios de Análise de Bacias – LEBAC e Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos - RAIH, pelo apoio e atenção durante o Doutorado;

Ao meu orientador Prof. Dr. Chang Hung Kiang, da UNESP/Rio Claro, pelo incentivo na realização das pesquisas, orientação técnico-científica para a definição do tema e discussão dos resultados e por não me deixar desistir nos momentos mais difíceis;

À minha coorientadora, tutora, madrinha e amiga Adriana Ururahy Soriano, do CENPES, pela orientação técnico-científica, na revisão da tese e principalmente, pelo apoio moral e psicológico nos momentos mais difíceis dessa jornada;

À gerência SMS/LCA/MPL-RGN-LOG/MPL-SP da PETROBRAS, em especial, ao gerente Bruno Faria e ao Engenheiro Ambiental Tiago Magalhães Soares da REVAP, por todo apoio nas atividades de campo e disponibilização dos dados históricos sobre a área de pesquisa;

À gerente Camila Tolledo Santos da gerência SMS/LCA/MPL-RGN-LOG da PETROBRAS, pelo apoio ao projeto de pesquisa que serviu de base para esta tese;

Aos geólogos Fernando de Melo Krahenbuhl e Flávia Gonçalves de Castro da gerência SMS/SMS-RGN-C&L/AI da PETROBRAS e ao biólogo Carlos da Silva Rosa, atualmente aposentado da PETROBRAS, que idealizou e demandou o projeto de pesquisa que serviu de base para esta tese;

Especial agradecimento ao Dr. Elias Hideo Teramoto e a Geóloga Bárbara Panegassi do LEBAC/RAIH, pela amizade e, principalmente, pelo apoio durante todo o processo de tratamento e modelagem dos dados, assim como nas discussões técnicas, pois sem os quais seria muito mais complexo o trabalho;

Ao meu amigo geólogo Dr. Marco Pede da In-Situ Remediation (ISR), pelos seus ensinamentos com as técnicas de alta resolução durante os levantamentos de campo e amostragens, e pela sua amizade e companhia nos jantares;

Aos técnicos Gilson Barros e Aldo Barros do LEBAC/RAIH, ao geólogo Bruno Engelbrencht do LEBAC/RAIH e ao técnico Marcus Bezerra da ISR, pela amizade e pelo apoio durante os levantamentos com as técnicas de alta resolução e amostragens de solo;

À Professora Dra. Maria Rita Caetano Chang pela revisão e contribuição técnico-científica da tese;

A toda equipe do LEBAC/RAIH, principalmente à Cristiane Wiechmann, pelos cafés e apoio logístico, à geóloga Dra. Marcia Stradioto, pela companhia durante os almoços, e ao geólogo Eduardo Meneghel, pela amizade ao longo do doutorado;

Ao motorista Marcos Perdiza do LEBAC/RAIH, pelas caronas de lá para cá e daqui para lá;

A todos os colegas, professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio ambiente da UNESP/Rio Claro, em especial a Lauren Grimaldi;

Aos meus amigos e companheiros do CENPES, pelo incentivo e apoio;

E a todos aqueles que, embora aqui não mencionados, de alguma maneira contribuíram para o êxito desta dissertação.

“Dias de luta, dias de glória” - Charlie Brown Jr.

RESUMO

O presente estudo explora principalmente a técnica de alta resolução fluorescência induzida por laser (*Laser-Induced Fluorescence* – LIF), associada a dados analíticos de hidrocarbonetos totais de petróleo (*Total Petroleum Hydrocarbons* – TPH) e da Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (*Hydraulic Profiling Tool* – HPT), para determinação de correlação e estimativa do volume de Líquidos Leves de Fase Não Aquosa (LNAPL), em área contaminada sob remediação. A área de estudo é a Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) da Refinaria Henrique Lage (REVAP), localizada no município de São José dos Campos, estado de São Paulo. Abordagens precisas para quantificar o volume de LNAPL em subsuperfície são escassas, e para resolver essa lacuna é proposta uma nova abordagem para quantificar o volume da fase oleosa em subsuperfície. Para isso, foram realizados 50 perfis de LIF e 14 perfis de HTP e coletadas 151 amostras de solo para análise de TPH. Após a delimitação da contaminação pela técnica de LIF, foi construído um modelo empírico para estimar a concentração de TPH presente no solo, usando a intensidade de fluorescência. Com base na equação gerada no modelo empírico, os dados de intensidade de fluorescência em cada log foram convertidos para valores de TPH equivalentes. Na integração dos resultados foi utilizada a abordagem de modelo de bloco, comumente usada na estimativa de recursos minerais, para calcular e discretizar o volume da contaminação por LNAPL em um conjunto de blocos, usando os dados LIF. Essa abordagem fornece uma maneira simples e eficaz de determinar a quantidade de LNAPL presente em subsuperfície, oferecendo uma nova perspectiva para a investigação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Fluorescência induzida por laser, Hidrocarbonetos totais de petróleo, Estimativa de volume de LNAPL, Áreas contaminadas

ABSTRACT

The present study explores the technique of high-resolution Laser-Induced Fluorescence (LIF) combined with analytical data of total petroleum hydrocarbons (TPH) and the Hydraulic Profiling Tool (Hydraulic Profiling Tool) - HPT for the purpose of establishing correlation and estimation of the volume of Light Liquids of Non-Aqueous Phase (LNAPL), in contaminated area under remediation. The area of study is the Industrial Effluent Treatment Station (ETDI) of the Henrique Lage Refinery (REVAP), located in the municipality of São José dos Campos, in the state of São Paulo. Accurate approaches for quantifying subsurface LNAPL volume are scarce, and in order to address this gap, a new approach to quantify subsurface oil phase volume has been proposed. For this purpose, 50 LIF profiles and 14 HTP profiles were acquired, and 151 soil samples were collected for TPH analysis. After delineating the contamination using the LIF technique, an empirical model was constructed to estimate the concentration of TPH present in the soil, using fluorescence intensity. Based on the equation generated in the empirical model, the fluorescence intensity data in each log were converted to equivalent TPH values. In the integration of the results, a block model approach, commonly used in mineral resource estimation, was used to calculate and discretize the volume of LNAPL contamination across a set of blocks using the LIF data. This approach provides a simple and effective way to determine the amount of LNAPL present in the subsurface, offering a new perspective for the investigation of hydrocarbons contaminated areas.

Keywords: Laser induced fluorescence, Total petroleum hydrocarbons, LNAPL volume estimation, Contaminated sites

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (Fonte: CETESB, 1999).....	24
Figura 2 – Hidrogramas de vários poços localizados em diferentes regiões brasileiras, mostrando que as flutuações sazonais do lençol freático são altas na maior parte do Brasil: a) Brotas/SP; b) Andradina/SP; c) São Simão/SP; d) Umuarama/PR; e) Campo Florido/SP. (Modificado de FUNDUNESP, 2022).....	26
Figura 3 – Ilustração do mecanismo de trapeamento do LNAPL por snap-off, em que o fluido não molhante (LNAPL) é deslocado pelo fluido molhante (água) (Chatzis <i>et al.</i> , 1983).....	27
Figura 4 – Ilustração do mecanismo de trapeamento do LNAPL por <i>bypassing</i> , em que o fluido molhante (água) desloca o fluido não molhante (LNAPL) através do poro menor mais rapidamente que pelo poro maior, promovendo o trapeamento do LNAPL (Chatzis <i>et al.</i> , 1983).....	28
Figura 5 - Diagrama de Energia de Jablonski para a fluorescência e fluorescência retardada. (Adaptado de Perez, 2011).....	32
Figura 6 – Intensidade de fluorescência em diferentes derivados de petróleo (Dakota Technologies, 2012).....	33
Figura 7 – Influência da relação entre o peso molecular e comprimento de onda de alguns compostos orgânicos na fluorescência (Adaptado de IENI, 2022).....	33
Figura 8 - Espectro de fluorescência resultante da interação entre todos os espectros individuais de cada PAH contido no produto derivado de petróleo (Modificado de Martin & St. Germain, 2008).....	34
Figura 9 - Espectro de fluorescência característico para cada tipo de produto derivado de petróleo (Modificado de Dakota Technologies, 2012).....	35

Figura 10 – Área de estudo na porção oeste da REVAP (ETDI), em São José dos Campos – SP.....	37
Figura 11 – Os dados pluviométricos da Estação Pluviométrica do Parque Tecnológico de São José dos Campos – janeiro/19 a junho/23 (CEMADEM, 2023).....	39
Figura 12 – Mapa hidrográfico da região urbana de São José dos Campos (PSJC, 2023)	40
Figura 13 – Mapa Geológico da região de São José dos Campos (FUNDUNESP, 2020)	41
Figura 14 – Influência da variação do nível d'água na recuperação de QAV (FUNDUNESP e CENPES, 2016).....	46
Figura 15 – Seção com perfis litológicos simplificados na região da ETDI (ESTRE AMBIENTAL, 2015).....	47
Figura 16 – Mapa potenciométrico na ETDI, ilustrando um fluxo SE-NW (ESTRE AMBIENTAL, 2015).....	48
Figura 17 - Mapas de espessura de fase livre: a) setembro de 2013; b) outubro de 2014; c) março de 2015; d) junho de 2016; e) novembro de 2017 e f) junho de 2018 (Modificado de FUNDUNESP, 2021).....	49
Figura 18 – Variações de carga hidráulica e espessura de fase livre nos seguintes poços de monitoramento: a) PM-10; B) PM-36; C) PM-47; D) PM-64; E) PM-67 e F) PM-74 (Modificado de FUNDUNESP, 2021).....	50
Figura 19 – Fluxograma da proposta de desenvolvimento da metodologia de cálculo de balanço de massa.....	51
Figura 20 - Representação de aquisição de dados de LIF com o equipamento UVOST®, (Adaptado de ST. GERMAIN, 2012).....	53

Figura 21 – Resultado da perfilagem (LIF-02), em que se pode observar a intensidade de fluorescência x profundidade. Os quadros ilustrados à esquerda do gráfico (<i>callouts</i>) reproduzem o espectro de onda (<i>waveform</i>) dos componentes presentes no LNAPL.....	54
Figura 22 – Espectro de fluorescência 3D do diesel e de diferentes derivados de petróleo. 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). (Modificado de Dakota Technologies, 2012).....	55
Figura 23 – Ilustração de como é realizada a obtenção da coloração resultante da integração dos 4 canais de comprimento de onda utilizando o modelo de cores RGB. (Modificado de Dakota Technologies, 2012).....	56
Figura 24 – Ilustração esquemática do sistema HPT (Modificado de GEOPROBE, 2023)	57
Figura 25 – Localização dos 50 ensaios de LIF executados na área da ETDI.....	61
Figura 26 – Detalhe da localização da linha de esgoto oleoso na área da ETDI.....	62
Figura 27 – Logs dos LIF's com maiores valores de %RE.....	63
Figura 28 – Logs dos LIF's com maiores espessuras verticais de contaminação.....	63
Figura 29 – Perfil A-B com os logs dos LIF demonstrando espessuras verticais de contaminação ao longo da pluma de contaminação.....	65
Figura 30 – Comparação entre os logs dos LIF-42 e LIF-45, localizados junto a fonte e a jusante, respectivamente, indicando a presença de outra contaminação à jusante da área da ETDI.....	65
Figura 31 – Plotagem dos logs de LIF obtidos na caracterização da contaminação na área de estudo (A – Valores de RE% obtidos na área e B – valores de RE% maiores que 2%).	66

Figura 32 – Distribuição de %RE > 2 em seções da pluma, sendo: A - Delimitação 3D da contaminação por LNAPL; B – Seção horizontal da pluma; C - Seção vertical da pluma; D - Seção transversal na área da fonte; E - Seção transversal no meio da pluma; F - Seção transversal na parte final da pluma.....	67
Figura 33 - Distribuição das faixas de %RE > 2 na pluma, sendo: A - A - Delimitação 3D da contaminação; B - %RE de 2 a 3; C - %RE de 3 a 5; D - %RE de 5 a 10; E - %RE de 10 a 50; F - %RE de 50 a 100; G - %RE de 100 a 200; H - %RE de 200 a 406.....	68
Figura 34 – Posição da contaminação delimitada tridimensionalmente em relação ao nível d'água.....	69
Figura 35 – Seção esquemática do modelo conceitual da contaminação na área de estudo, com a distribuição do LNAPL em subsuperfície e a localização da fonte ativa de contaminação.....	69
Figura 36 – Localização dos 14 ensaios de HPT executados na área da ETDI.....	70
Figura 37 – Perfis de estimativa de permeabilidade, obtidos a partir de ensaios de HPT, sendo: a) HPT-01; b) HPT-02; HPT-04; e HPT-06.....	71
Figura 38 – Localização dos pontos de coleta de solo.....	72
Figura 39 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-23	73
Figura 40 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-25	73
Figura 41 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-30.	74
Figura 42 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-33	74

Figura 43 – Comparação da concentração de %RE e TPH nos quatro pontos avaliados: a) LIF-23, b) LIF-25, c) LIF-30, d) LIF-33.....76

Figura 44 – Gráfico de dispersão e ajuste de função não-linear entre os valores de TPH e %RE dos ensaios de LIF-23, LIF-25, LIF=30 e LIF-33, com um R^2 de 0,75.....79

Figura 45 – Modelo de bloco para estimativa do volume LNAPL na área de estudo....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução das áreas contaminadas por classificação em São Paulo entre 2013 e 2020	25
Tabela 2 – Dados climatológicos médios da região de São José dos Campos entre 1991 e 2021 (Climate Data, 2023).....	38
Tabela 3 – Pontos de correspondência entre as técnicas de LIF, HPT e amostragem de solo para análise de TPH.....	60
Tabela 4 – Valores de K obtidos por meio dos testes de dissipação.....	72
Tabela 5 – Concentrações de TPH obtidos na amostragem de solo.....	75
Tabela 6 – Valores de densidade de alguns subprodutos do petróleo (LUZ, 2019; NETO, 2023).....	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVO.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Gerenciamento de áreas contaminadas – Histórico da Regulamentação no Brasil.....	22
3.2. Influência do trapeamento no modelo conceitual	25
3.3. Investigação ambiental de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo com técnicas de alta resolução.....	29
3.4. Fluorescência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	31
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	36
4.1. Localização da área de estudo.....	36
4.2. Clima	38
4.3. Aspectos geológicos e hidrogeológicos.....	39
4.4. Histórico da área.....	43
4.5. Modelo conceitual da área.....	45
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
5.1. Fluorescência Induzida por Laser (LIF).....	52
5.2. Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (HPT)	56
5.3. Análises de TPH no solo.....	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
6.1. Fluorescência Induzida por Laser (LIF).....	61
6.2. Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (HPT)	70
6.3. Análises de TPH no solo.....	72
7. MODELO EMPÍRICO PARA CÁLCULO DO VOLUME DE LNAPL.....	77

8. CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
ANEXOS.....	97
ANEXO A - Logs de Fluorescência induzida por laser (LIF).....	98
ANEXO B - Logs da Ferramenta de perfilagem hidráulica (HPT) com testes de dissipação.....	149

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o contínuo aperfeiçoamento das técnicas de alta resolução e do aprimoramento da compreensão dos processos que governam a migração e o comportamento de hidrocarbonetos em subsuperfície, nas últimas duas décadas, vêm apontando para a necessidade de revisão dos modelos conceituais de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, modelos estes até então definidos com base em técnicas tradicionais de investigação, como o modelo “panqueca” (*pancake model*). Isto porque os modelos de investigação e remediação ainda em uso se mostram falhos ao não permitirem uma avaliação quantitativa do problema e, invariavelmente, por exigirem investigações adicionais que, na maioria dos casos, são incapazes de sanar as incertezas associadas às heterogeneidades do meio físico.

A *Environmental Protection Agency* (EPA) recomenda a utilização de ferramentas de investigação geoambiental de alta resolução (*High-Resolution Site Characterization tools*) para tomada de decisão em campo (USEPA, 2013; RIYIS, 2019), pois estas são capazes de fornecer dados para subsidiar a elaboração de modelos conceituais mais consistentes (FREITAS, 2017). Logo, visando obter um Modelo Conceitual da Área (MCA) mais realista, surgiu a metodologia TRIAD (USEPA, 2001), que se baseia em três componentes principais: planejamento sistemático, estratégias de trabalho dinâmicas e sistemas de investigação em tempo real, para não só definir melhor o MCA, mas principalmente otimizar o processo de delimitação da contaminação, tanto na horizontal quanto na vertical, reduzindo as incertezas provenientes das heterogeneidades do meio e da própria migração do contaminante.

A limitação para se detectar a extensão vertical da contaminação por hidrocarbonetos abaixo do lençol freático pode potencialmente ser contornada pela aplicação da ferramenta de alta resolução de fluorescência induzida por laser (*Laser-induced fluorescence* – LIF), conforme demonstrado por Isler *et al.* (2018). Estudos de campo anteriores mostraram a aplicabilidade do LIF para detectar consistentemente

Líquido de Fase Líquida Leve Não Aquosa (*Light Non-Aqueous Phase Liquids* – LNAPL) (por exemplo, KRAHENBUHL *et al.*, 2018; WAGNER E BARKER, 2019; GARCÍA-RINCÓN *et al.*, 2020). A intensidade de fluorescência induzida por pulsos de laser tem uma relação fenomenológica direta com o hidrocarboneto nos poros e, portanto, reflete a massa de NAPL no solo. Teramoto *et al.* (2019) demonstraram que o LIF pode estimar o volume de LNAPL em experimentos de derramamento de diesel em um modelo de escala reduzida de meio de poros homogêneos. Embora o sinal de fluorescência e o teor de hidrocarbonetos no solo/sedimento sejam comprovados, a aplicação prática do LIF para quantificar o volume de LNAPL no campo ainda é incerta. Um estudo de campo posterior de García-Rincón *et al.* (2020) não encontrou correlação significativa entre o sinal de fluorescência LIF e a saturação LNAPL em um meio heterogêneo, levantando outras questões sobre a aplicação prática de LIF para estimar o volume LNAPL. A quantificação do volume LNAPL acumulado no subsolo é fundamental para o planejamento da remediação das águas subterrâneas e do solo e para o estabelecimento de metas e pontos finais de remediação. No entanto, abordagens consistentes, baratas e amplamente aceitas para quantificar o volume ou massa do LNAPL no subsolo ainda inexistem.

Visando preencher esta lacuna, esta tese propõe o emprego de técnicas de alta resolução, LIF e da Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (*Hydraulic Profiling Tool* – HPT), para mapear a distribuição vertical e horizontal da contaminação em uma área de estudo operacional, de forma a reavaliar a viabilidade da utilização da LIF, juntamente com dados analíticos de TPH para estimar o volume LNAPL no campo e propor uma nova abordagem para estimar o volume total de LNAPL, conforme preconiza a Decisão de Diretoria nº 038/2017/C (CETESB, 2017).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal propor um modelo que permita estimar a massa de contaminantes derivados de petróleo em áreas contaminadas, utilizando a técnica de alta resolução de LIF-UVOST, devidamente calibrada a partir dos resultados das análises de hidrocarbonetos totais de petróleo (*Total Petroleum Hydrocarbons* – TPH), realizadas em amostras de solo. O método proposto visa a delimitação volumétrica da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em subsuperfície e a quantificação da massa de contaminantes, consistindo, assim, em uma nova metodologia para estimativa do volume de LNAPL e suporte ao gerenciamento de áreas contaminadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Gerenciamento de áreas contaminadas – Histórico da regulamentação no Brasil

A Constituição da República Federativa do Brasil de 1988 (BRASIL, 1988) é a lei fundamental e suprema do Brasil, servindo de parâmetro de validade a todas as demais espécies normativas. Seu artigo 255 estabelece que: “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”.

Com isso, visando cumprir o seu papel como órgão regulador em nível nacional, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicou em 29 de novembro de 2000 a Resolução CONAMA 273/2000, que “Dispõe sobre a instalação de sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis” (CONAMA, 2000), por meio da qual foram identificados milhares de postos de abastecimento com vazamento de combustíveis. Porém, somente em dezembro de 2009 o CONAMA publicou a Resolução CONAMA 420/2009 que “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas” (CONAMA, 2009). Já em março de 2014, conforme previsto no art.38 § 1º desta Resolução, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) publicou a Instrução Normativa nº6, de 2014 (IBAMA, 2014), que regulamenta as Atividades Potencialmente Poluidoras e Utilizadoras de Recursos Ambientais.

Deve-se ressaltar que grande parte dessas regulamentações publicadas pelo MMA se deve à grande pressão dos órgãos ambientais estaduais que, até então, utilizavam-se do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (1999), produto do Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, elaborado pela

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em parceria com a *Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit* (GTZ), publicado em 1999, e a Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo, publicada inicialmente em 2001, a qual foi revisada e atualizada pela CETESB em 2005, 2014 e 2021, conforme publicação da Decisão de Diretoria n.º 125/2021/e, de 09 de dezembro de 2021 (CETESB, 2021).

No Brasil, a CETESB é referência no que tange ao gerenciamento ambiental, tendo em vista a sua larga experiência na área, a qual teve início nas décadas de 1970 e 1980, com a criação da CETESB, então denominada Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, em 1976, e o estabelecimento do “Programa de Controle da Poluição Ambiental em Cubatão”, em 1983. Esse Programa foi realizado com apoio do Banco Interamericano de Desenvolvimento (BIRD), visando à redução de emissões e ao estudo das principais fontes contaminantes no Polo Industrial de Cubatão. Além da publicação do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas e da Lista de Valores Orientadores, em 2007 a CETESB, por meio da publicação da Decisão de Diretoria da CETESB nº 103/2007/C/E (CETESB, 2007), aprovou o novo procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) descrito e criou o Grupo Gestor de Áreas Críticas.

Antes mesmo da publicação da Resolução CONAMA 420/2009, em julho de 2009, a Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo publicou a Lei Estadual nº 13.577/2009, que “Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas”, a qual foi devidamente regulamentada pelo Decreto Estadual nº 59.263/2013 (SÃO PAULO, 2013), consolidando assim toda a legislação estadual sobre o GAC.

Visando detalhar e aperfeiçoar os procedimentos técnicos e administrativos já existentes sobre GAC, em 2017, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 038/2017/C (CETESB, 2017) e a Instrução Técnica nº 039/2017/C, enquanto a Secretaria do Estado do Meio Ambiente publicou as Resoluções nº 10 (SÃO PAULO,

2017a) e nº 11 (SÃO PAULO, 2017b) sobre atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas e regiões prioritárias para a identificação de áreas contaminadas, respectivamente.

Em abril de 2021, foi lançada a terceira edição do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC) da CETESB, que atualmente se encontra em formato digital do *site* da CETESB. De acordo com o manual, a metodologia de GAC é representada pelo fluxograma da Figura 1. Na Tabela 1, pode-se observar o sucesso do GAC quando são analisados a redução dos números de áreas contaminadas e o aumento das áreas reabilitadas no período de 2013 a 2020, em São Paulo.

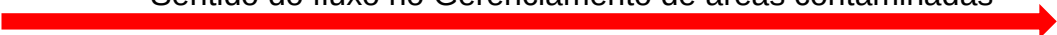


Figura 1 – Fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2021)

Ao longo das etapas do GAC (Figura 1), principalmente nas etapas de investigação complementar e detalhada, conforme as informações sobre a área em estudo vão sendo adquiridas por diversas técnicas e análises, deve-se atualizar o MCA, conforme preconiza a ABNT NBR 16.210, visando reduzir ao máximo as incertezas inerentes à heterogeneidade do meio, de forma que seja possível otimizar a reabilitação da área, de acordo com o uso pretendido.

Tabela 1: Evolução das áreas contaminadas por classificação em São Paulo entre 2013 e 2020.

Sentido do fluxo no Gerenciamento de áreas contaminadas



Ano	Área Contaminada sob Investigação (ACI)	Área Contaminada com Risco Confirmado (ACRi)	Área Contaminada em Processo de Reutilização (ACRu)	Área Contaminada em Processo de Remediação (ACRe)	Área em Processo de Monitoramento para Encerramento (AME)	Área Reabilitada para o Uso Declarado (AR)
2013	1047	724	32	1556	987	425
2014	1028	631	87	1635	1204	563
2015	1067	617	88	1617	1307	680
2016	1025	521	74	1631	1424	987
2017	632	901	241	1525	1459	1184
2018	697	897	225	1441	1397	1453
2019	652	828	226	1429	1375	1775
2020	635	780	285	1463	1369	1902

3.2. Influência do trapeamento no modelo conceitual

Os processos de investigação de áreas contaminadas, seja durante a etapa preliminar, confirmatória ou detalhada, geralmente ocorrem num período restrito, porém, para a elaboração de um MCA com menos incertezas, faz-se necessário o conhecimento dos períodos de chuva e seca na região e, conseqüentemente, da variação do nível d'água ao longo dos anos e sua influência na migração dos contaminantes.

A flutuação do nível d'água varia sazonalmente com a alternância cíclica de períodos chuvosos, em que ocorre a recarga dos aquíferos, e de estiagem, em que ocorre um rebaixamento (HEALY & COOK, 2002; MARÉCHAL *et al.* 2006; DELIN *et*

al. 2007; NETO *et al.* 2016). Nas regiões sudeste e sul do Brasil predominam os climas subtropicais a tropicais, que têm períodos úmidos bem definidos, de outubro a março, e períodos secos, de abril a setembro. Essas regiões recebem uma precipitação de 816 mm/ano a 1438 mm/ano, gerando grandes variações nos níveis do lençol freático (aquífero livre). A Figura 2 apresenta seis hidrogramas de várias localizações de poços em aquíferos livres nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, que mostram que sazonalmente a elevação do lençol freático pode variar em mais de 4 m.

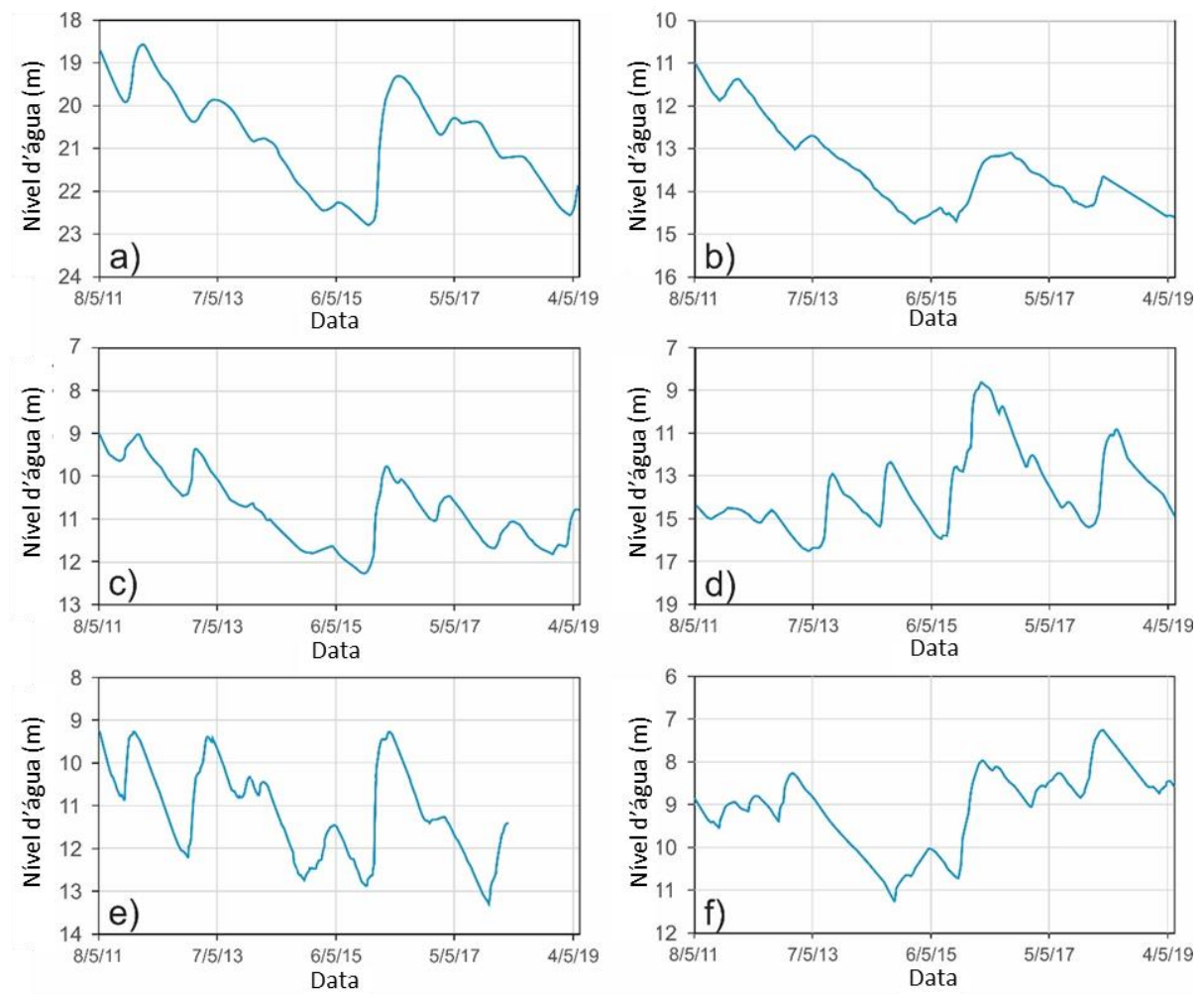


Figura 2 – Hidrogramas de poços localizados nas regiões Sul e Sudeste brasileiras, mostrando que as flutuações sazonais do lençol freático são altas: a) Brotas/SP; b) Andradina/SP; c) São Simão/SP; d) Umuarama/PR; e) Campo Florido/SP. (Modificado de FUNDUNESP, 2022)

Essa flutuação do nível d'água propicia a redistribuição vertical do LNAPL, fazendo com que este possua uma distribuição em subsuperfície mais complexa do que o normalmente assumido, pois quando o nível d'água rebaixa, o LNAPL migra por gravidade para níveis mais profundos do aquífero (KEMBLOWSKI & CHIANG, 1990; MARINELLI & DURNFORD, 1996; JEONG & CHABERNEAU, 2014; LENHARD *et al.*, 2004; FLORES *et al.* 2016). Já nos períodos chuvosos a água que recarrega o aquífero entra no poro, tendendo a deslocar o LNAPL para o centro do poro, tendo em vista que este representa o fluido não-molhante. Neste contexto, o nível d'água sobe e o LNAPL fica retido na zona saturada por forças capilares, a partir de um fenômeno conhecido como trapeamento (FARR *et al.*, 1990, LENHARD E PARKER, 1990, MARINELLI e DURNFORD, 1996, KEMBLOWSKI E CHIANG, 1990, JEONG e CHARBERNEAU, 2014).

Existem dois mecanismos de trapeamento de LNAPL no meio poroso: *snap-off* e *bypassing* (CHATZIS *et al.* 1983). O processo de *snap-off* (Figura 3) ocorre durante o processo de embebição, em que o fluido não molhante (LNAPL) é deslocado pelo fluido molhante (água), e a razão entre o corpo e a garganta do poro é alta (*high aspect ratio*). O mecanismo de trapeamento de LNAPL, denominado *bypassing*, ocorre durante o processo de embebição, em que o fluido molhante desloca o fluido não molhante através do poro menor mais rapidamente que pelo poro maior, fazendo com que o LNAPL fique aprisionado (Figura 4). Segundo Chatzis *et al.* (1983), o volume residual de LNAPL no meio poroso causado pelo mecanismo de *bypassing* é maior que o observado no mecanismo de *snap-off*.

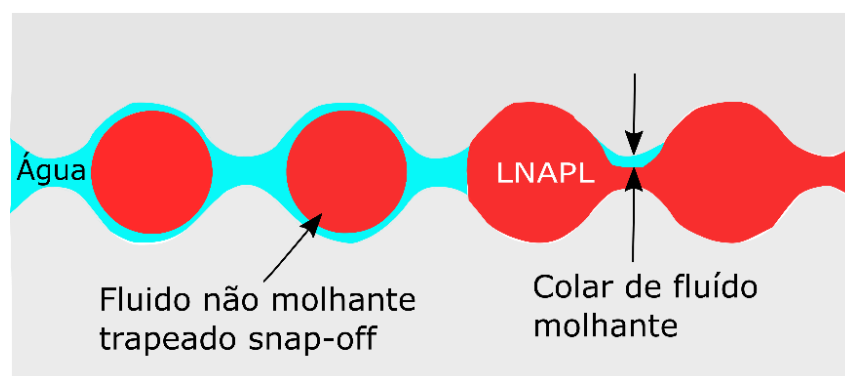


Figura 3 – Ilustração do mecanismo de trapeamento do LNAPL por *snap-off*, em que o fluido não molhante (LNAPL) é deslocado pelo fluido molhante (água) (CHATZIS *et al.*, 1983).

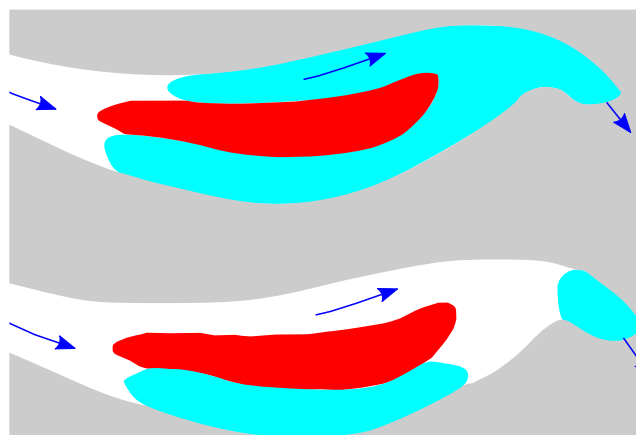


Figura 4 – Ilustração do mecanismo de trapeamento do LNAPL por bypassing, em que o fluido molhante (água) desloca o fluido não molhante (LNAPL) através do poro menor mais rapidamente que pelo poro maior, promovendo o trapeamento do LNAPL (CHATZIS *et al.*, 1983).

Quando o nível da água sobe, o LNAPL é retido pela força capilar na zona saturada; este fenômeno é conhecido como trapeamento (KEMBLOWSKI E CHIANG, 1990, MARINELLI e DURNFORD, 1996; STEFFY *et al.* 1998; JEONG e CHARBENEAU *et al.* 2014; TERAMOTO e CHANG, 2017). Quando ocorre o aprisionamento, o LNAPL é arrastado para a zona saturada por forças capilares, perdendo assim sua mobilidade. Por outro lado, quando o nível da água cai e a água é drenada dos poros, o LNAPL é liberado e as gotas previamente isoladas e os gânglios aglutinam-se e ganham mobilidade.

De acordo com Lenhard *et al.* (2004), o volume de LNAPL residual na zona não saturada, onde os poros são ocupados por ar, LNAPL e água, resultante do movimento vertical do nível da água, é reduzido. Segundo Mercer e Cohen (1990), a saturação do LNAPL residual varia de 10% a 20% na zona não saturada. Por outro lado, uma grande proporção da massa do LNAPL está presente como residual na zona saturada, onde tanto a água quanto o LNAPL ocupam completamente o meio poroso. Conforme demonstrado por Jeong e Chaberneau (2014), Lenhard *et al.* (2017) e Lenhard *et al.* (2018), o LNAPL em suas fases livre, aprisionada e residual, bem como sua permeabilidade relativa são variantes no tempo e dependem da elevação do nível de base do fluido.

Um diagnóstico bastante evidente dos ciclos de trapeamento e liberação do LNAPL no meio poroso é oferecido pelas variações temporais nas espessuras de fase livre, como demonstrado por Teramoto e Chang (2017) e Atteia *et al.* (2019). Quando o LNAPL se encontra distribuído como fase trapeada, esta perde sua mobilidade, uma vez que se encontra distribuída como gânglios e gotículas isoladas no meio poroso. Dada a ausência de mobilidade do LNAPL, este não migrará para os poços de monitoramento, não se registrando a presença de fase livre nestes poços. Nos períodos de estiagem, a água é drenada do poro, fazendo com que os gânglios de LNAPL se aglutinem, ganhem mobilidade e, assim, possam migrar para os poços de monitoramento. Neste período, as espessuras de fase livre são incrementadas ou pode-se mesmo identificar a presença de fase livre em poços onde até então não havia ocorrência.

Normalmente, o diagnóstico da contaminação por LNAPL é dado a partir da identificação da presença de fase livre nos poços de monitoramento. Entretanto, em condições em que o nível d'água está elevado e o LNAPL encontra-se integralmente trapeado abaixo do nível d'água não será registrada a presença de fase livre nos poços de monitoramento. Por esta razão, a utilização de técnicas de alta resolução, como o LIF e o OIP (*Optical Image Profiler*), possibilita um diagnóstico mais preciso a partir da identificação do intervalo vertical contaminado por LNAPL, mesmo na forma trapeada, conforme demonstrado por Suthersan *et al.* (2015) e Isler *et al.* (2018), alterando, sobremaneira, o Modelo Conceitual da Área (MCA) sob investigação.

3.3. Investigação ambiental de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo com técnicas de alta resolução

A sistemática de execução de investigações para obtenção de informações *in situ* baseia-se nos procedimentos sugeridos pela abordagem TRIAD, desenvolvida pela USEPA (2001). Os princípios básicos da TRIAD incluem planejamento sistemático, estratégias dinâmicas de trabalho e sistemas de medidas em tempo real.

Para a elaboração do MCA, a Agência Ambiental dos EUA (EPA) recomenda a utilização de ferramentas de investigação de alta resolução (*High-Resolution Site Characterization* – HRSC), com alta densidade de amostras e tomada de decisão em campo (USEPA, 2013). Essa abordagem permite que sejam identificadas as heterogeneidades hidrogeológicas do meio físico e a distribuição tridimensional dos contaminantes, reduzindo assim as incertezas, visando tornar os projetos de remediações mais eficientes e rápidos.

Segundo Cherry e Parker (2009), Suthersan *et al.* (2015) e Riyis (2019), os resultados das investigações de áreas contaminadas são inadequados, pois há um desconhecimento muito grande sobre o meio físico, o que acaba causando demora no encerramento dos casos, remediações ineficientes e altos custos no processo de gerenciamento da área devido às grandes incertezas justamente relacionadas às heterogeneidades do meio físico.

Para uma HRSC adequada, é necessário que sejam selecionadas as melhores ferramentas para cada caso específico, levando-se em conta as características físico-químicas do contaminante e, principalmente, as especificidades e heterogeneidades hidrogeológicas, zonas preferenciais de fluxo e de armazenamento.

Atualmente no Brasil, as principais técnicas de alta resolução disponíveis comercialmente para caracterização do meio físico, aplicadas no setor de investigação de áreas contaminadas, são: HPT, para determinação da condutividade hidráulica; Condutividade Elétrica (*Electrical Conductivity* – EC), para determinação de diferentes camadas litológicas por meio da variação da resistividade, e a própria descrição litológica da amostragem contínua por *direct push*, desde que realizada por geólogo com experiência. Já para a identificação da distribuição de contaminantes em subsuperfície tem-se a Sonda de Interface de Membrana (*Membrane Interface Probe* – MIP) indicada para compostos voláteis; além de LIF e OIP para hidrocarbonetos. A aquisição de dados de EC ocorre concomitante com as demais técnicas de alta resolução, assim como os dados de HPT podem ser adquiridos em conjunto com MIP e OIP.

A integração dos dados gerados por essas técnicas de HRSC com dados históricos de monitoramento da área (contaminação e flutuação do nível d'água), possibilita a elaboração de MCAs tridimensionais dinâmicos, mais confiáveis e com menos incertezas, conforme preconiza o conceito de *Smart Characterization* desenvolvido por Suthersan *et al.* (2015), Suthersan *et al.* (2017) e Welty e Quinnan (2017), o que é essencial para a definição e sucesso do projeto de remediação a ser aplicado, redução de custos e aumento da segurança no gerenciamento de áreas contaminadas, sobretudo no que tange ao encerramento de casos junto aos órgãos de controle ambiental.

3.4. Fluorescência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

A luminescência é o fenômeno da emissão de luz por uma determinada substância, podendo ser dividida de acordo com o tipo de emissão em: fluorescência, fosforescência, quimiluminescência, entre outros. A fluorescência consiste na emissão de luz, na forma de fótons, por uma substância ao voltar para o estado natural, após mudança de estado de energia com a absorção de energia da onda de excitação (Figura 5).

No entendimento da fluorescência não se deve considerar somente o comprimento de onda e intensidade de luz, mas também o tempo decorrido em que os átomos excitados emitem a fluorescência, pois grande parte das moléculas orgânicas apresentam fluorescência quando excitadas por ondas eletromagnéticas, porém, cada uma apresenta um espectro de emissão e da intensidade de fluorescência que depende do comprimento de onda de excitação, sendo então uma característica intrínseca de cada elemento.

As moléculas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) se destacam por serem constituintes básicos dos produtos derivados de petróleo e por apresentarem fluorescência quando excitadas. Considerando que cada HPA puro (naftaleno, antraceno, criseno, dibenzo(ah)antraceno) tem seu espectro de emissão que não muda com o comprimento de onda absorvida, pode-se entender que os

limites de detecção dos HPAs e, conseqüentemente, da contaminação, dependerão exclusivamente do comprimento de onda da fonte geradora da onda eletromagnética de excitação (Isler, 2020).

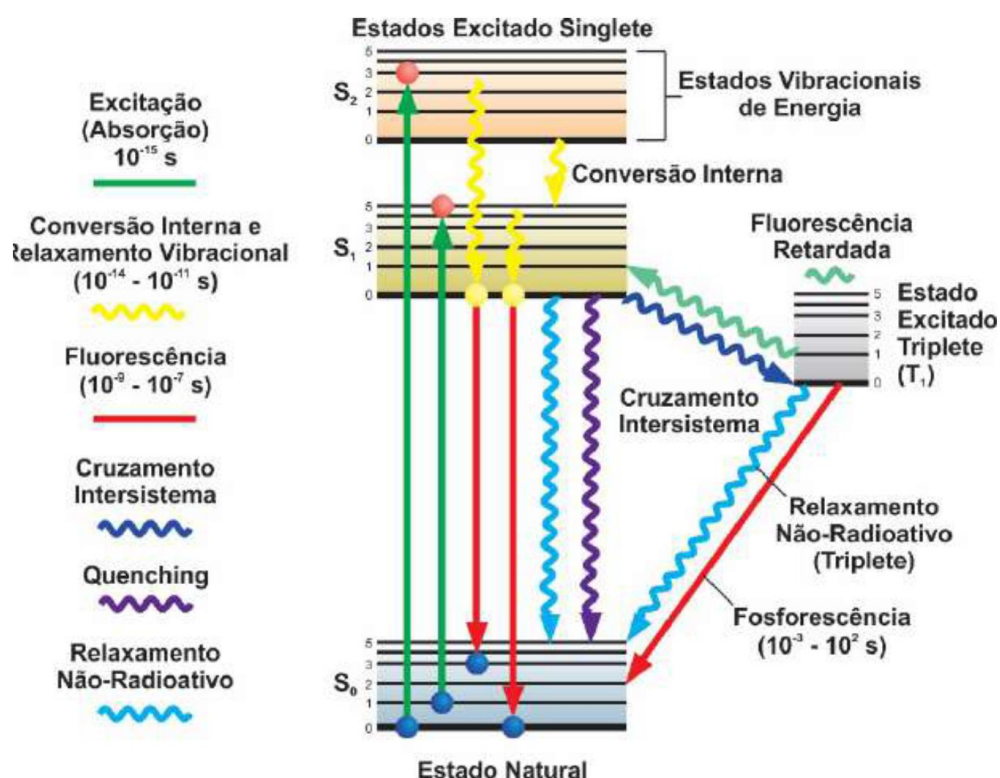


Figura 5 - Diagrama de Energia de Jablonski para fluorescência e fluorescência retardada. (Adaptado de Perez, 2011)

Conforme pode-se observar pela Figura 6, querosene (QAV), gasolina, diesel e óleo apresentam distintas intensidades de fluorescência, quando excitados por uma onda eletromagnética de mesmo comprimento de onda, devido às diferentes concentrações de HPAs.

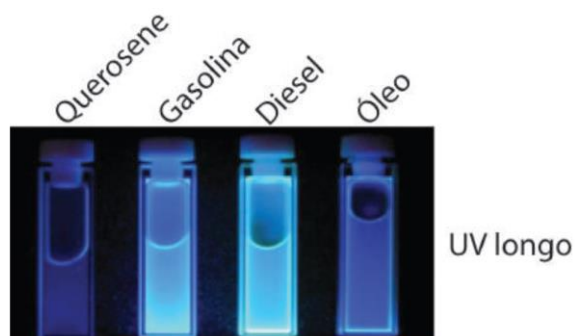


Figura 6 – Intensidade de fluorescência em diferentes derivados de petróleo (DAKOTA TECHNOLOGIES, 2012).

Em geral, quanto maior o número de anéis (peso molecular), maiores serão os comprimentos de ondas da excitação e da emissão de fluorescência (Figura 7). Essa relação é importante para a distinção entre diferentes produtos derivados de petróleo pela análise do sinal de fluorescência detectado, pois de acordo com o comprimento de onda da fluorescência observada é possível identificar respostas referentes a hidrocarbonetos menos condensados ou mais condensados.

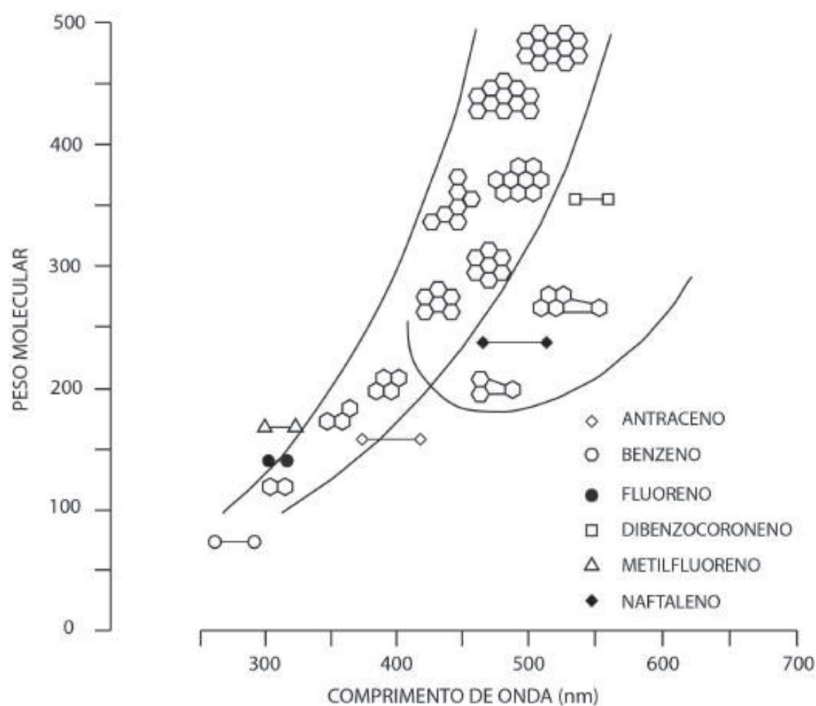


Figura 7 – Influência da relação entre o peso molecular e comprimento de onda de alguns compostos orgânicos na fluorescência (Adaptado de IENI, 2022).

Hidrocarbonetos de petróleo são formados por uma ampla gama de compostos, dentre eles o grupo dos HPAs. Dessa forma, a resposta da fluorescência de um determinado derivado de petróleo será o somatório ou combinação de inúmeras respostas em comprimentos de ondas específicas, culminando em um espectro resultante dos HPAs presentes que emitem fluorescência para o comprimento de onda da energia de excitação (Figura 8).

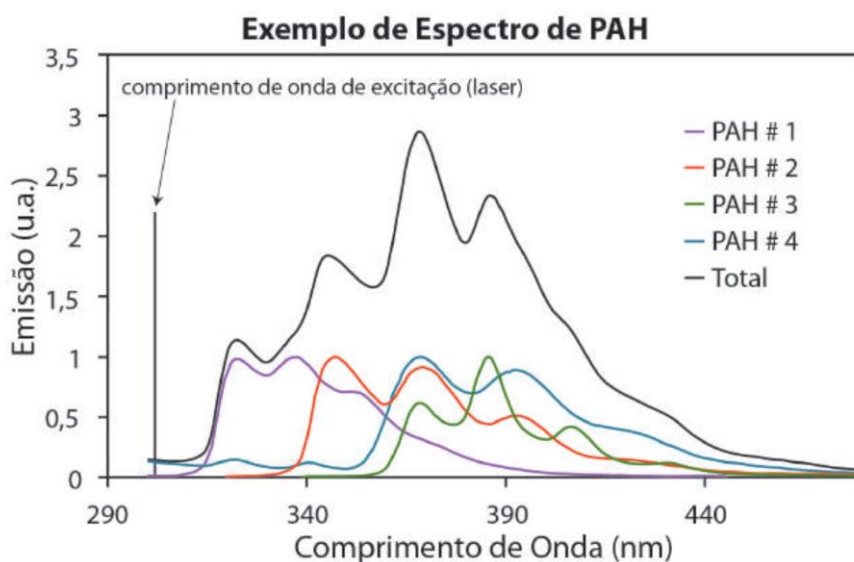


Figura 8 - Espectro de fluorescência total resultante da interação entre todos os espectros individuais de HPA contido no produto derivado de petróleo (Modificado de Martin e St. Germain, 2008).

A Figura 9 ilustra o espectro de fluorescência característico de gasolina, querosene, diesel e creosoto. Hidrocarbonetos derivados de petróleo em que predominam cadeias policíclicas mais leves tendem a emitir fluorescência nos menores comprimentos de onda, enquanto em hidrocarbonetos com predomínio de cadeias policíclicas mais pesadas a emissão de fluorescência tende a possuir comprimentos de onda maiores, mais próximos da faixa da luz visível.

Assim, explorando esse potencial de detecção de hidrocarbonetos pela técnica de fluorescência induzida por laser (LIF-UVOST), propôs-se neste estudo, e com base no estabelecimento de correlações com valores de concentração de TPH determinados em amostras de solo coletadas em área operacional, gerar um modelo para estimativa semiquantitativa de massa total de hidrocarbonetos contida em subsuperfície em áreas contaminadas.

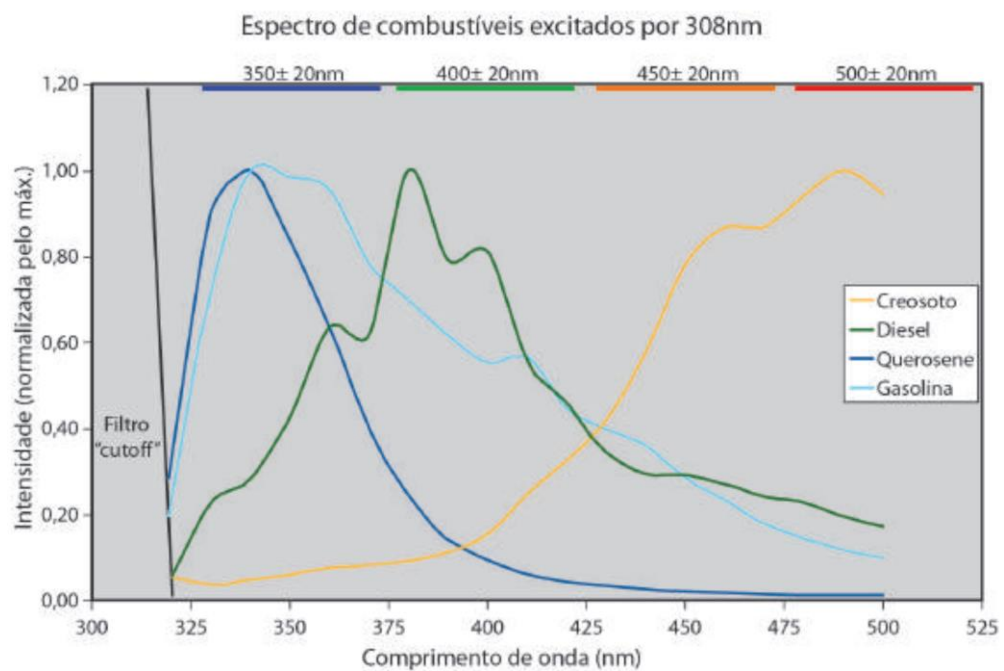


Figura 9 - Espectro de fluorescência característico para cada tipo de produto derivado de petróleo (Modificado de Dakota Technologies, 2012).

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A escolha da área de estudo deveu-se à proximidade com a Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus Rio Claro, assim como pela grande massa de informações técnicas de investigações disponíveis e da limitação dos processos de remediação implantados na área, como bombeamento e barreira ativa, que apontaram lacunas no MCA e, também, por não ser uma área operacional classificada da Refinaria Henrique Lage (REVAP), facilitando assim a aquisição de dados de LIF e amostragens de solo.

4.1. Localização da área de estudo

A área de estudo, Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), está localizada na porção oeste da Refinaria Henrique Lage (REVAP), em São José dos Campos, estado de São Paulo (Figura 10), situando-se na Rodovia Presidente Dutra, BR 116, km 143, no bairro Jardim Diamante.

A ETDI recebe todo efluente oleoso produzido pela REVAP para tratamento, e desde 2000 vem sendo alvo de estudos ambientais para caracterização e remediação da contaminação do solo e água subterrânea, porém, sem a estimativa do volume a ser removido. Dessa forma, foi considerada uma área propícia para a realização desta tese.

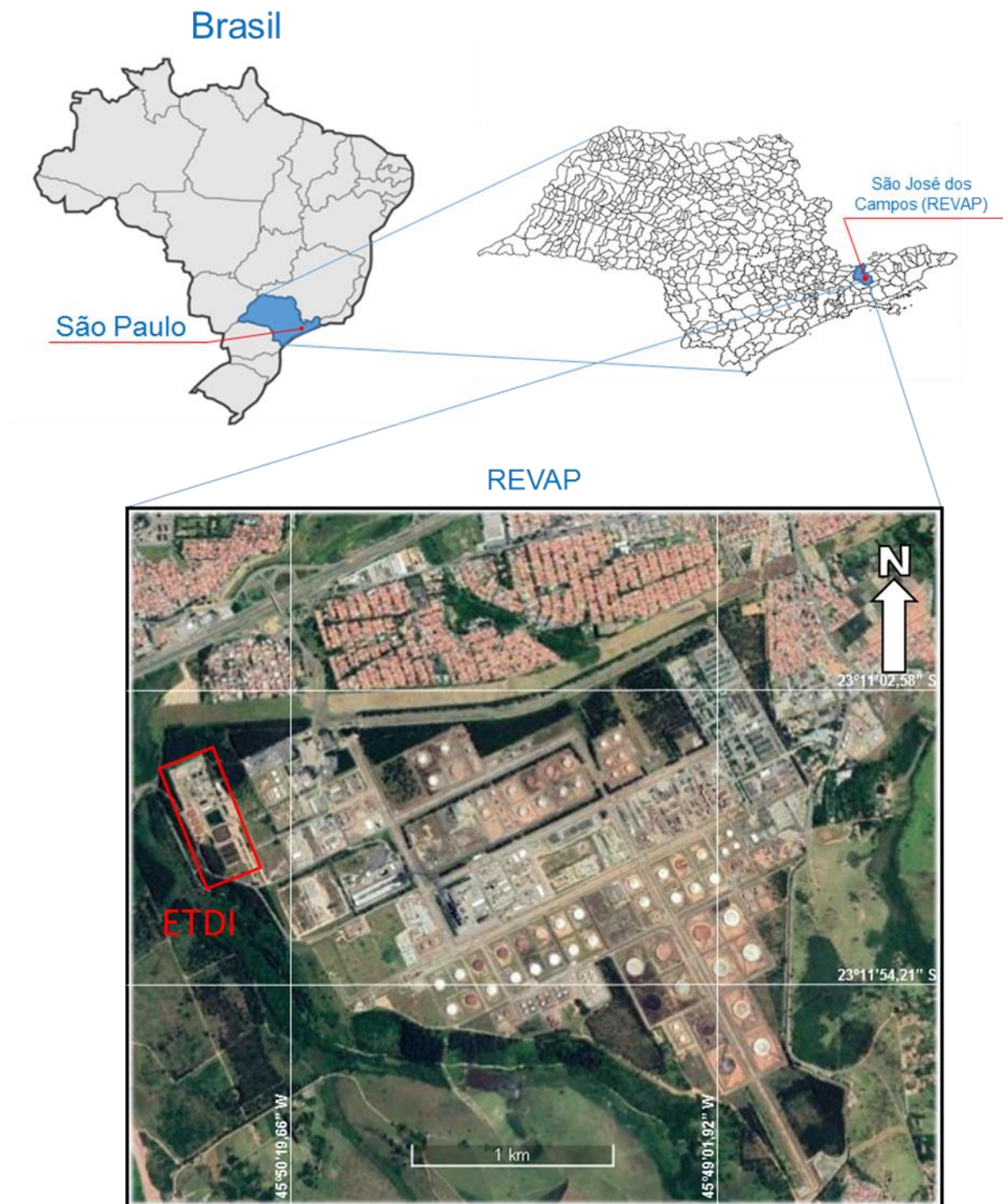


Figura 10 – Área de estudo na porção oeste da REVAP (ETDI), em São José dos Campo – SP.

4.2. Clima

De acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger, a região de São José dos Campos apresenta clima tropical úmido (Cfa), com inverno seco; o mês mais seco caracteriza-se por precipitações inferiores a 50 mm e o período chuvoso ocorre entre outubro e março, com precipitação média acima de 116 mm. Já a temperatura possui média do mês mais quente acima de 23°C e do mês mais frio acima de 12°C (Tabela 2).

Tabela 2 – Dados climatológicos médios da região de São José dos Campos, entre 1991 e 2021 (Climate Data, 2023).

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
Temperatura média (°C)	23	23.2	22.3	21	18.2	17.2	16.7	17.9	19.6	21	21.2	22.4
Temperatura mínima (°C)	19.4	19.4	18.8	17.3	14.2	12.8	11.9	12.8	14.9	16.8	17.4	18.7
Temperatura máxima (°C)	27.4	27.9	26.9	25.7	23.1	22.7	22.6	24.2	25.7	26.4	26	27.1
Chuva (mm)	232	173	147	66	62	40	49	38	84	116	148	174
Umidade(%)	80%	79%	80%	78%	76%	76%	74%	70%	71%	75%	78%	79%

Os dados pluviométricos da Estação Pluviométrica do Parque Tecnológico de São José dos Campos (CEMADEM, 2023), para o período de janeiro de 2019 a junho de 2023, mostram precipitações mensais superiores a 100 mm para os meses de novembro a março, exceto no ano de 2023, em que se observa um período de chuvas mais longo. A precipitação média para esse período mais chuvoso é em torno de 183 mm. Já o período seco, entre os meses de abril a setembro, apresenta uma precipitação média abaixo de 50 mm (Figura 11). Já a umidade média mensal apresenta pouca variação, com valores entre 70 e 80%.

Estes dados evidenciam que a precipitação é distribuída de forma desigual durante o ano, o que propicia a ocorrência de enchentes nos meses chuvosos e seca nos meses de estiagem. Assim, o regime pluviométrico da região caracteriza-se por um período chuvoso (outubro a março) e um seco (abril a setembro).

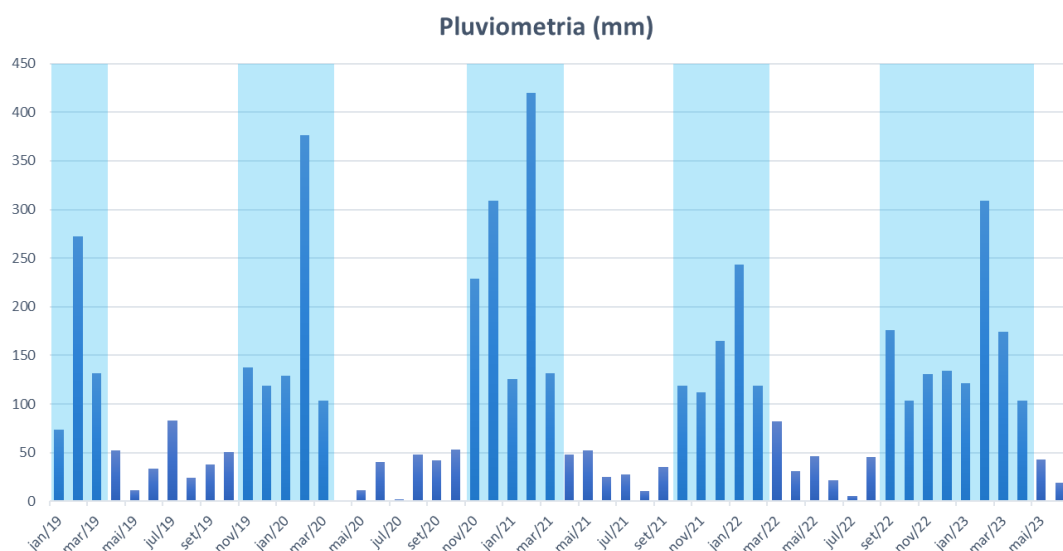


Figura 11 – Dados pluviométricos da Estação Pluviométrica do Parque Tecnológico de São José dos Campos – janeiro/19 a junho/23 (CEMADEM, 2023).

4.3. Aspectos geológicos e hidrogeológicos

O município de São José dos Campos (SJC) localiza-se no leste do estado de São Paulo, inserido na Bacia Hidrográfica do Alto Paraíba do Sul, e tem como principais afluentes do Rio Paraíba do Sul, os rios Jaguari e Buquira, pela margem esquerda, e os rios Pararangaba e Alambari, pela margem direita, estando a área de estudo na margem direita do rio Alambari (Figura 12).

Uma parcela significativa do município de São José dos Campos está situada dentro na região sudoeste da Bacia de Taubaté (Figura 13), inserida no segmento central do Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RCSB). A Bacia de Taubaté representa uma feição deprimida – bacia do tipo rifte continental – presente entre as serras do Mar e da Mantiqueira, disposta de forma alongada na direção ENE, com cerca de 170 km de comprimento e 20 km de largura, limitada a norte pelo município de Cruzeiro e a sul por Jacareí (RICCOMINI, 1989; CARVALHO *et al.*, 2011). As espessuras dos sedimentos na região de SJC variam entre 30 m e 400 m, sendo um dos quatro depocentros identificados na Bacia de Taubaté, acompanhando a Falha de São José (MARQUES, 1990; FERNANDES E CHANG, 2003; CARVALHO *et al.*, 2011).

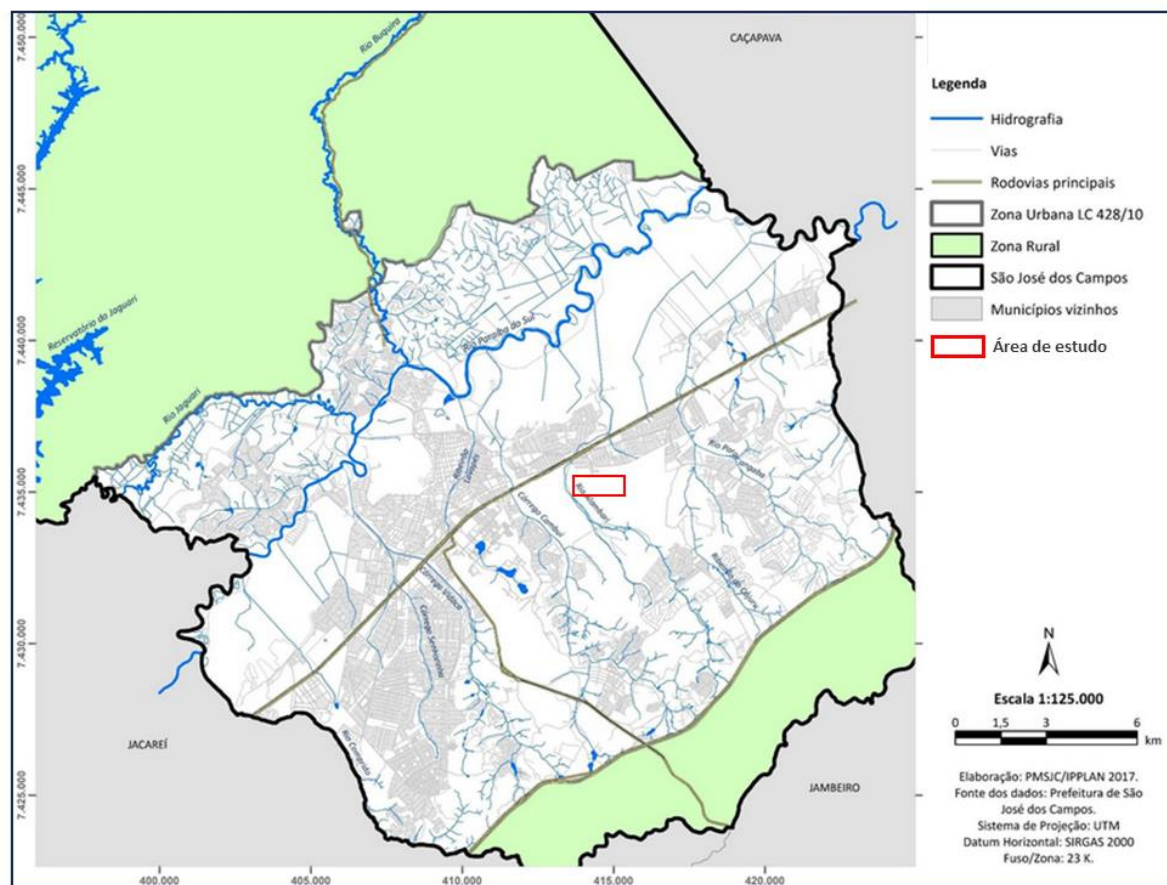


Figura 12 – Mapa hidrográfico da região urbana de São José dos Campos (PSJC, 2023).

Fernandes (1993) identificou a presença de dois altos estruturais na bacia, o Alto do Rio Putins e o Alto de Caçapava, os quais permitiram sua subdivisão em três compartimentos – São José dos Campos, Taubaté e Aparecida, segundo Fernandes e Chang (2001; 2003).

Os sedimentos da Bacia de Taubaté foram depositados em ambientes continentais, fluvial e lacustre, formando: o Grupo Taubaté, sin-tectônico, subdividido em formações Resende e São Paulo, a Formação Pindamonhangaba (pós-tectônica) e depósitos aluviais e coluviais (PADILHA *et al.*, 1991). Segundo o mapa geológico de Perrota *et al.* (2005), a Formação Pindamonhangaba, a Formação Resende e sedimentos quaternários encontram-se na área de domínio sedimentar; rochas granitoides, gnáissicas e migmatíticas (Domínio Cristalino) predominam na porção centro-NW, na margem esquerda do Rio Paraíba do Sul, e em pequena parte a SE, no domínio morfológico de Morros Cristalinos.

A Formação Resende compreende uma deposição sin-tectônica em ambiente de leques aluviais associados à planície fluvial de rios entrelaçados. As porções proximais dos leques são formadas por orto e paraconglomerados, e as porções medianas e distais, por lamitos, além de arenitos de rios entrelaçados (RICCOMINI *et al.*, 2004).

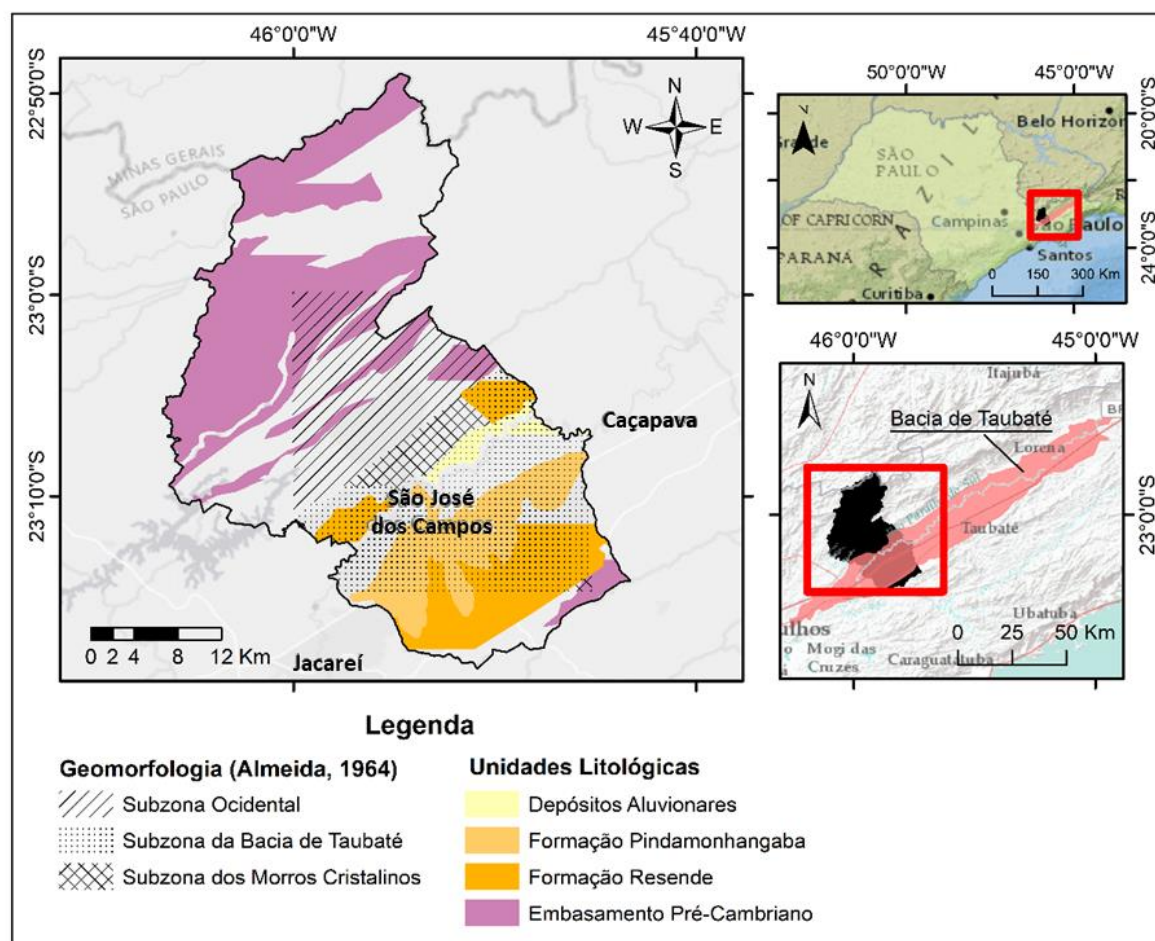


Figura 13 – Mapa Geológico da região de São José dos Campos (FUNDUNESP, 2020).

A Formação Pindamonhangaba, que constitui um sistema de deposição fluvial meandrante pós-tectônico, recobre discordantemente a Formação Resende. Segundo Mancini (1995), é subdividida em: Membro Pararangaba, relacionado à deposição na calha do sistema fluvial meandrante, apresentando sedimentos conglomeráticos, com arenitos grossos a médios, e, localmente, argilas ricas em matéria orgânica; e Membro Presidente Dutra, relacionado à deposição em planície de inundação de sistema fluvial meandrante de granulação fina.

Quanto às rochas cristalinas, estas são representadas pelo Complexo Embu e Grupo Paraíba do Sul, além de pequenas porções do Grupo São Roque e Complexo Santa Isabel (HASUI e OLIVEIRA, 1984; CAMPOS NETO e BASEI, 1983).

As unidades do Complexo Embu são predominantemente gnáissicas e migmatíticas, com bandas micáceas xistosas, e bandas gnáissicas ou de mobilizados neossomáticos (RICCOMINI *et al.*, 2004). A noroeste deste complexo ocorre o Grupo Paraíba do Sul (Proterozoico Inferior e Arqueano), constituído de paragneisses e migmatitos, com granitoides gnáissicos associados.

O Grupo São Roque, de idade Neoproterozoica, apresenta rochas metavulcanossedimentares de baixo grau metamórfico, com sedimentos essencialmente clásticos (JULIANI *et al.*, 1986). Já o Complexo Santa Isabel apresenta composição de quartzo-monzonito, com estruturas gnáissicas porfiríticas a blastomilonítica (MOTIDOME, 1992; CAMPOS NETO e BASEI, 1983).

A água subterrânea ocorre em dois ambientes hidrogeológicos distintos: o aquífero fraturado do Embasamento Cristalino e os aquíferos granulares dos sedimentos Tércio-Quaternários, de origem fluvial e lacustre, da Bacia de Taubaté. Esses compartimentos hidrogeológicos são aqui denominados, respectivamente, de aquífero Cristalino e Aquífero Taubaté (L'APICCIRELLA, 2016), sendo este o mais representativo para o estudo.

O Aquífero Taubaté ocorre em duas áreas principais da bacia, uma situada na porção sudoeste, e outra na porção nordeste. Entre estas duas regiões existe um compartimento preenchido predominantemente por argilitos e folhelhos, pouco permeável e com características de aquíclode, onde se localizam as cidades de Taubaté, Tremembé e Pindamonhangaba. Como resultado de seus ambientes deposicionais, o aquífero é do tipo multicamadas, com alternância de camadas arenosas (ou aquíferas), de fácies fluvial, e camadas argilosas (ou confinantes), de fácies lacustre ou de planície de inundação (DAEE, 1977).

Os sedimentos quaternários desenvolvem-se nos sopés das encostas (colúvio e tálus), ao longo das drenagens e em toda a extensão do trecho médio-superior do rio Paraíba do Sul, cuja declividade é de apenas 18 cm/km, caracterizando-se por vastas planícies de inundação (OLIVEIRA, 2001).

4.4. Histórico da área

A Refinaria Henrique Lage (REVAP) iniciou suas atividades operacionais em março de 1980; desde então, passou por três processos de adequação e ampliação (*Revamps*), em 1988, 1992 e 2002, e por uma modernização entre os anos de 2005 e 2012 (PETROBRAS, 2022).

Quando da implantação da REVAP, foram construídas duas bacias de contenção para efluentes e águas pluviais, visando ao controle dos volumes de entrada na ETDI, para garantir a eficiência do tratamento biológico.

Em 2000, durante os trabalhos de levantamento geotécnico para construção dos tanques aéreos que viriam substituir as duas bacias de contenção de efluentes e águas pluviais foi identificada existência de uma pluma de fase livre.

Desde a descoberta desta contaminação, a REVAP tem tomado providências para investigação e remediação da área que já foi objeto de vários estudos e ações de remediação, destacando-se os seguintes trabalhos (GEOKLOCK, 2009; ESTRE, 2015; GEOAMBIENTE, 2022):

- 2000 - Levantamento Geofísico (GEORADAR) e Avaliação Hidrogeológica (UMWELT);
- 2002/2003 - Avaliação Geoquímica do Solo da Base das Bacias 68318 e 68319 (UMWELT);
- 2002 - Avaliação Hidrogeológica e de Contaminação na Área das Bacias da REVAP (HIDROPLAN);

- 2002/2004 - Relatório de Diagnóstico Geoambiental – Técnicas de GPR 2D e 3D, Sondagem Vertical Multieletrodos Associadas a Sondagens e Análises Geoquímicas e Hidroquímicas (BRAIN TECNOLOGIA);
- 2004/2005 - Relatório de delimitação da pluma de fase livre (ANGEL) – Implantação e operação de 2 sistemas de bombeamento da fase livre;
- 2005/2010 – Operação do sistema de remediação (BFU) - Até outubro de 2009 os sistemas de remediação 1 e 2 haviam removido um total de 199,1 m³ de óleo e 26.275,0 m³ de água subterrânea;
- 2005/2006 - Nota Técnica – Sondagens e Instalação de Poços de Monitoramento - Geoquímica, Hidroquímica e Hidrogeologia (BRAIN TECNOLOGIA);
- 2008 - Implantação da barreira hidráulica junto ao córrego Alambari (HIDROPLAN);
- 2009 - Diagnóstico Detalhado – Fase III e Avaliação de Riscos à Saúde Humana na Área da ETDI – Estação de Tratamento de Despejos Industriais - SP/P4717/R0231/2009 (GEOKLOCK);
- 2010 - Elaboração do Projeto Básico de Remediação (PBR) (FUNDUNESP);
- 2010/2017 - Instalação de 2 sistemas de bombeamento em 2010 e 2012 e operação dos sistemas de remediação (ESTRE);
- 2018/2022 – Operação dos sistemas de remediação (GEOAMBIENTE).

Atualmente, a área da ETDI possui quatro sistemas de bombeamento e tratamento e uma barreira hidráulica em operação, com os seguintes elementos (GEOAMBIENTE, 2022):

- 188 poços de monitoramento;
- 64 poços de bombeamento;
- 15 poços de bombeamento hidráulico;
- 3 poços de observação.

Desde a instalação dos sistemas de remediação na área da ETDI em 2004, já foram removidos um total de aproximadamente 1071,59 m³ de produto e 249.241,90 m³ de água subterrânea bombeada e tratada.

Apesar dos vários estudos ambientais realizados e da área se encontrar em processo de remediação, ainda há incertezas associadas ao MCA, o que levou à proposição da realização de uma caracterização de alta resolução e de estabelecimento de uma correlação entre dados geoquímicos e de alta resolução, que permitissem o mapeamento da contaminação nas diferentes fases, de maneira a otimizar as propostas de intervenção.

4.5. Modelo conceitual da área

De acordo com o levantamento de dados da área da ETDI, esta apresenta grande similaridade hidrológica com a área do QAV situada na Refinaria de Paulínia (REPLAN), logo, é possível empregar as constatações obtidas a partir de investigações e trabalhos científicos executados na área do QAV para interpretar os resultados de investigações e monitoramento da ETDI.

A área do QAV representa um sítio contaminado por querosene de aviação que foi caracterizado em vários estudos, como Pede (2009), Bordinon *et al.* (2015); FUNDUNESP e CENPES (2016); Teramoto e Chang (2017), Isler *et al.* (2018), Teramoto e Chang (2019); Hidalgo *et al.* (2020), Teramoto *et al.* (2020a, b). Nestes estudos, o monitoramento quinzenal do nível d'água e das espessuras de fase livre permitiu o estabelecimento de uma correlação inversa entre as espessuras de fase livre e nível d'água, na medida em que crescem quando o nível d'água cai e, em oposição, decrescem quando o nível d'água sobe, comportamentos esses ocasionados, respectivamente, pelo destrapeamento e trapeamento da contaminação (Figura 14).

Do ponto de vista hidrogeológico, as descrições das sondagens executadas durante as investigações conduzidas na ETDI indicam a prevalência de forte heterogeneidade geológica, notando-se a alternância de sedimentos arenosos e argilosos, associados a depósitos aluvionares e coluvionares quaternários, bem como solo residual proveniente do intemperismo de rochas do Grupo Taubaté, sedimentos areno-siltosos a arenosos (Figura 15).

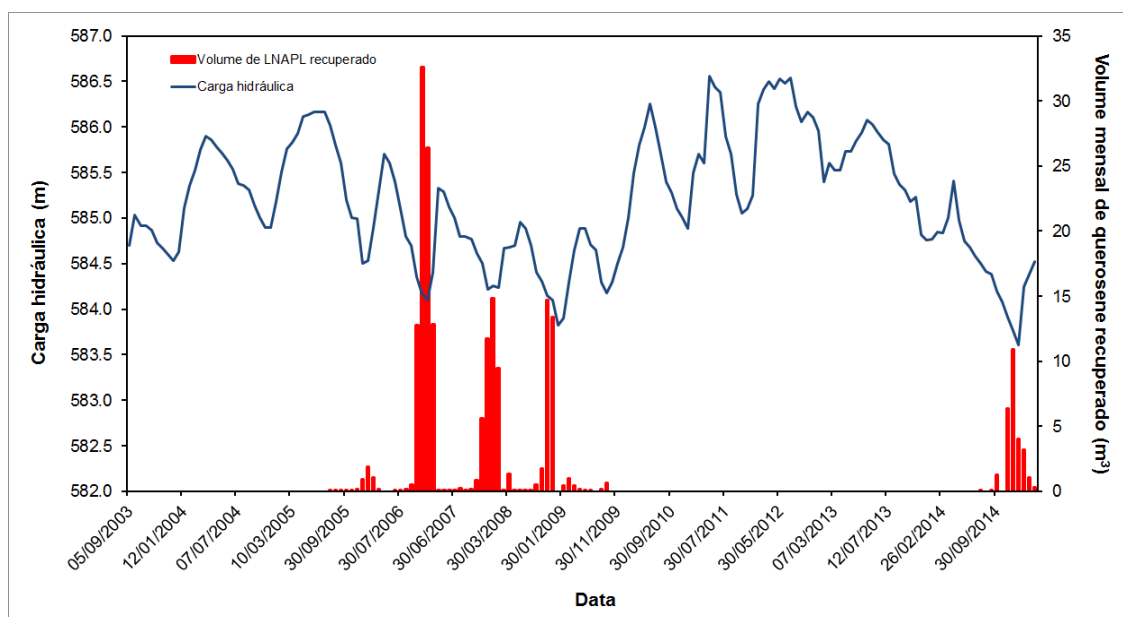


Figura 14 – Influência da variação do nível d'água na recuperação de QAV (FUNDUNESP e CENPES, 2016).

Os ensaios de *slug test* realizados na área da ETDI para obtenção dos valores de condutividade hidráulica apresentaram variações de até quatro ordens de grandeza distintos ($1,85 \times 10^{-4}$ m/s, $2,88 \times 10^{-5}$ m/s e $2,30 \times 10^{-6}$ m/s), refletindo as fortes variações geológicas locais.

O fluxo de água subterrânea possui direção SE-NW, com gradiente hidráulico médio de 0,032 (Figura 16) e uma flutuação do lençol freático de aproximadamente 2 metros por ano. A descarga local ocorre no Córrego Alambari, situado à oeste da área da ETDI.

Entre os anos de 2013 e 2018, foram observadas variações expressivas na espessura de fase livre nos poços de monitoramento da ETDI (Figura 17). Tais variações estão associadas à extração de hidrocarbonetos promovida pelos sistemas de remediação baseada no bombeamento e tratamento, mas também e particularmente nos ciclos de trapeamento e destrapeamento do LNAPL no meio poroso, devido à variação do nível d'água.

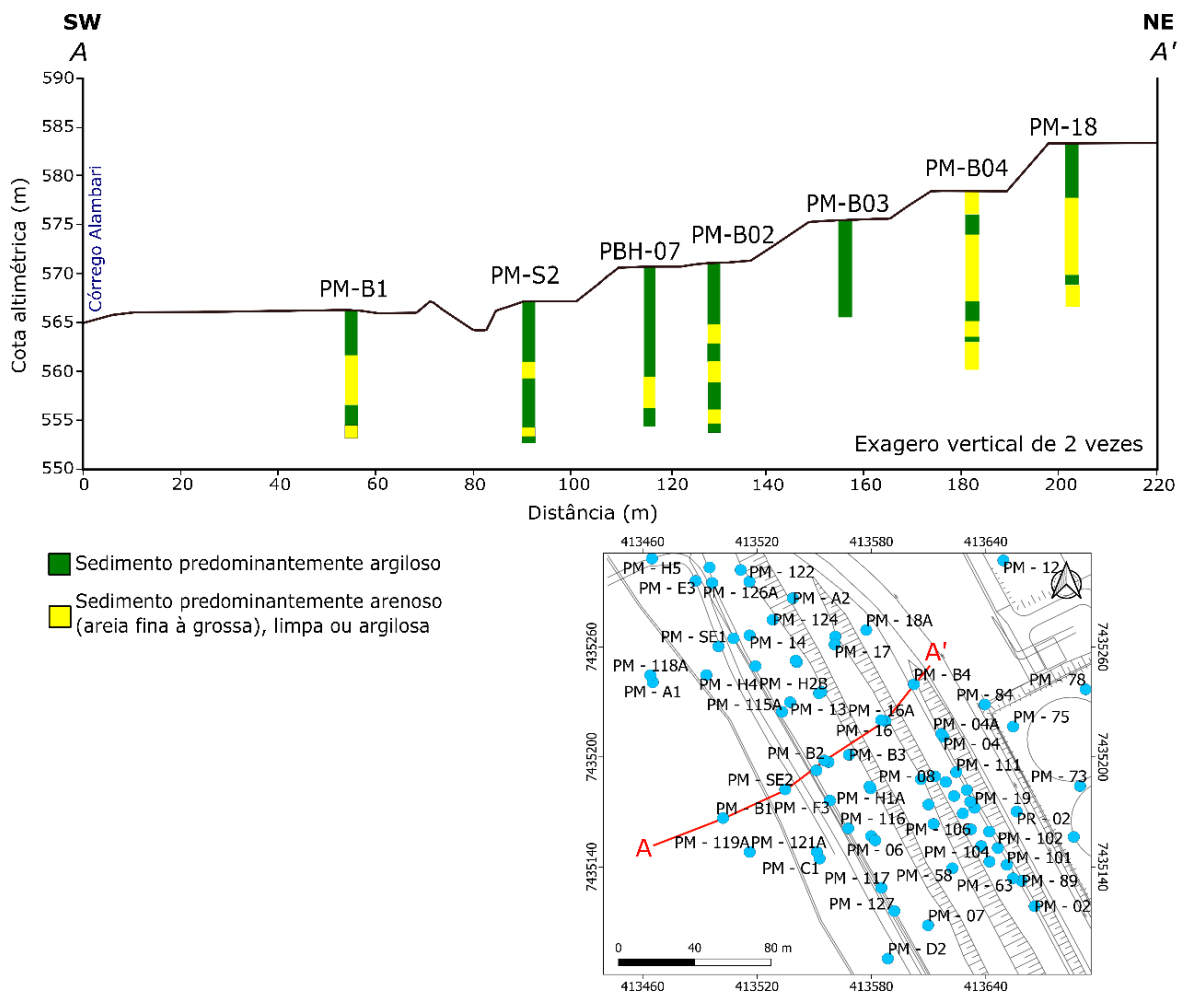


Figura 15 – Seção com perfis litológicos simplificados na área da ETDI (ESTRE AMBIENTAL, 2015).

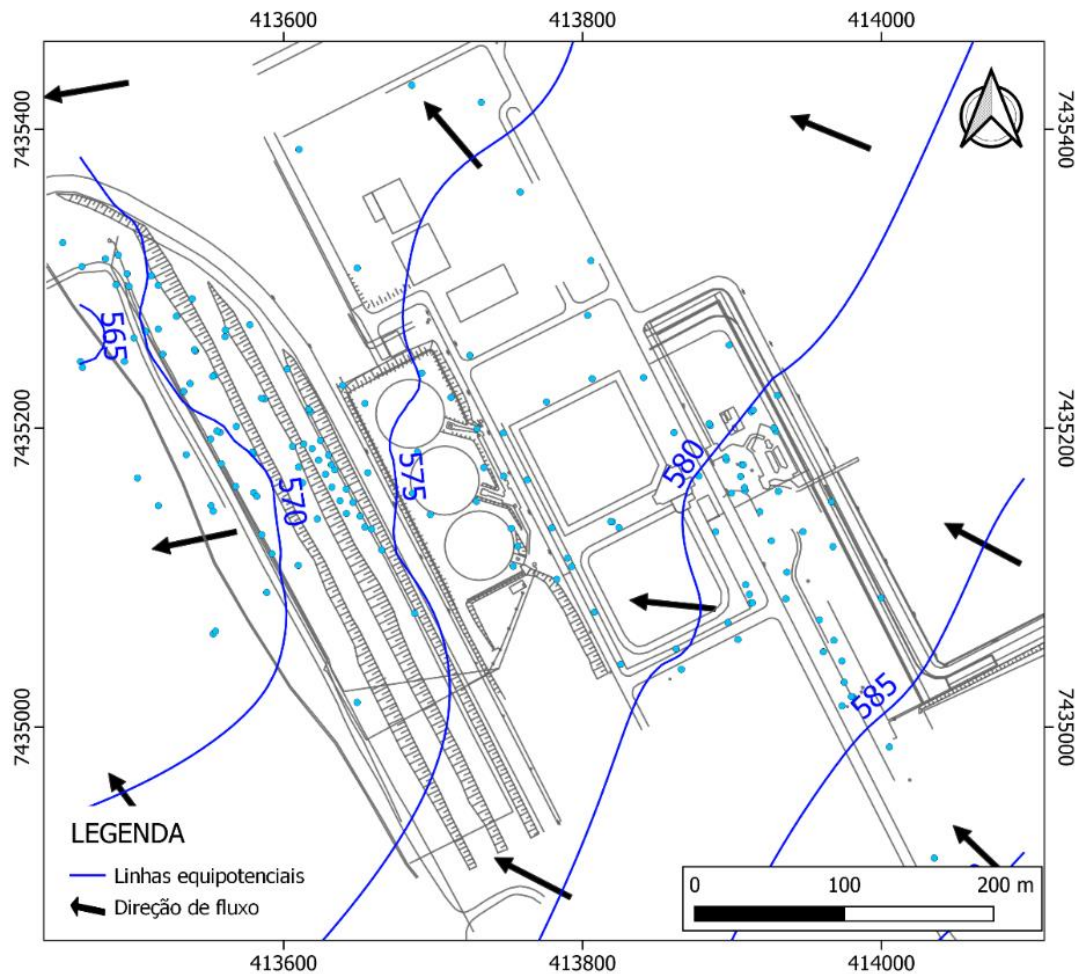


Figura 16 – Mapa potenciométrico na ETDI, ilustrando um fluxo SE-NW (ESTRE AMBIENTAL, 2015).

As variações cíclicas das espessuras de fase livre ficam mais evidentes quando observadas as séries históricas das espessuras de fase livre e nível d'água de cada poço individualmente. A comparação entre as espessuras de fase livre e do nível d'água observada nos poços de monitoramento da ETDI (Figura 18) revela um comportamento similar àquele observado no QAV/REPLAN (Figura 14). Tal comportamento é um diagnóstico inequívoco dos ciclos de trapeamento e destrapeamento do LNAPL no meio poroso, controlado pela flutuação do nível d'água.

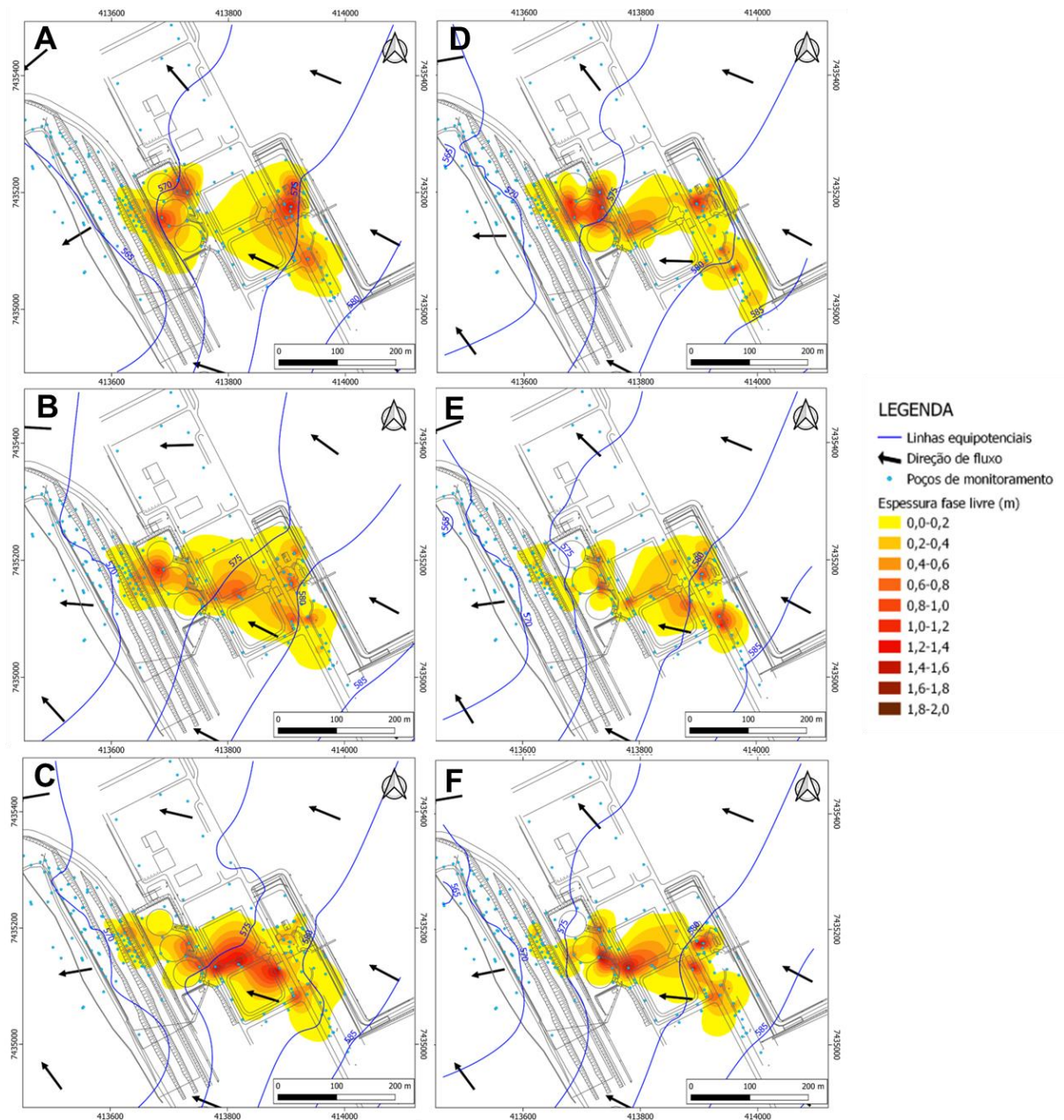


Figura 17 - Mapas de espessura de fase livre na ETDI: a) setembro de 2013; b) outubro de 2014; c) março de 2015; d) junho de 2016; e) novembro de 2017 e f) junho de 2018 (Modificado de FUNDUNESP, 2021).

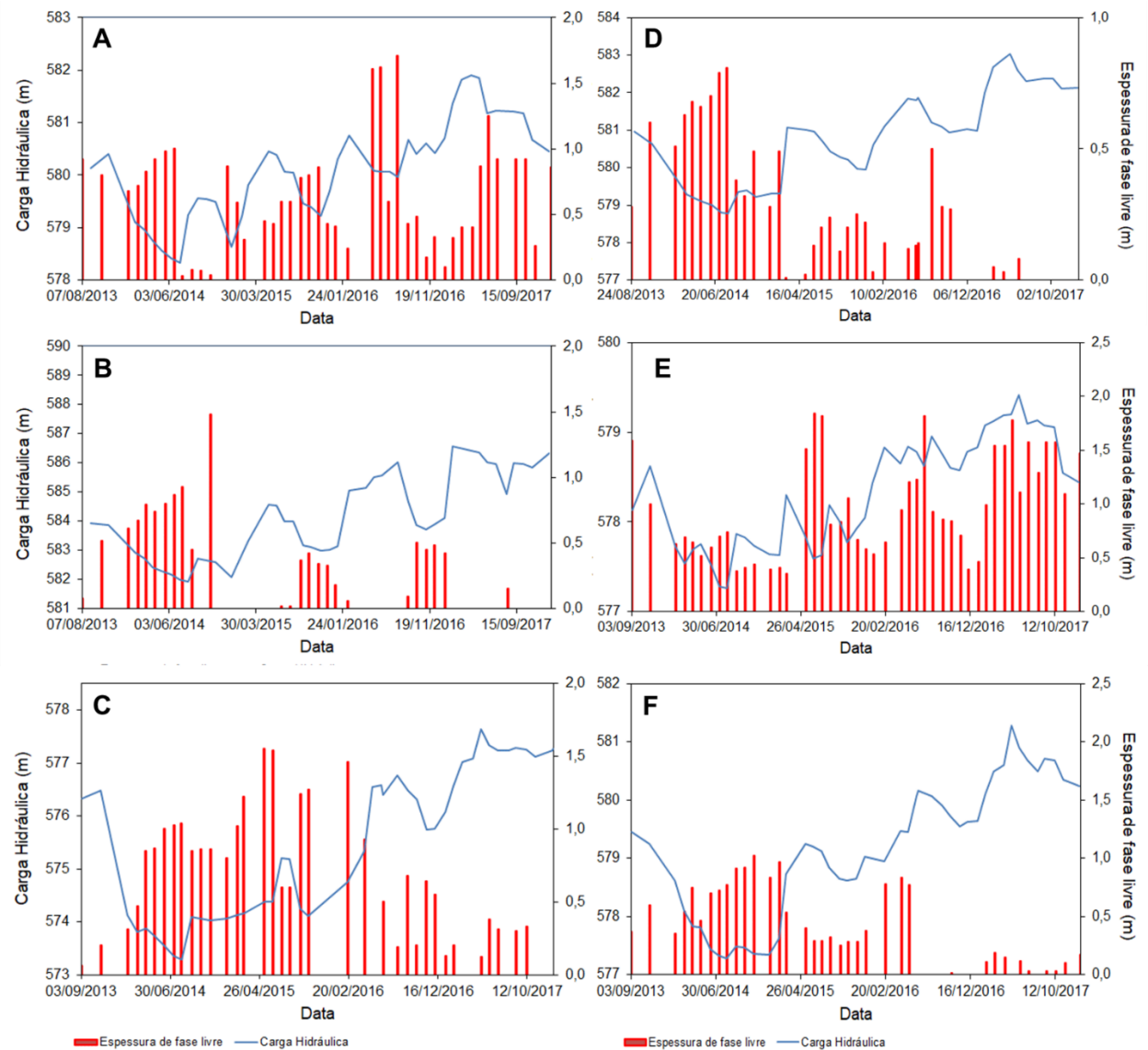


Figura 18 – Variações de carga hidráulica e espessura de fase livre em poços de monitoramento da ETDI: a) PM-10; B) PM-36; C) PM-47; D) PM-64; E) PM-67 e F) PM-74 (Modificado de FUNDUNESP, 2021).

Tendo em vista a grande heterogeneidade litológica presente na área, a variação do nível d'água, os processos de trapeamento e destrapeamento e os efeitos do bombeamento, fortalece-se a importância da adoção de técnicas de alta resolução para melhor delimitação da contaminação, redução das incertezas associadas ao MCA e aumento de eficiência de remediação da área.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando quantificar o volume e a massa de LNAPL presentes na área, a metodologia de estudo foi realizada em três etapas, conforme ilustrado na Figura 19.

A primeira etapa consistiu na realização de atividades de campo, incluindo a determinação das intensidades de fluorescência obtidas por LIF-UVOST e a amostragem de perfis de solo correspondentes para análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), quantificados em intervalos de profundidade selecionados com base nos perfis de fluorescência obtidos. Na segunda etapa, um modelo empírico foi obtido por regressão não linear entre os valores de %ER (*Reference Emitter*) do LIF-UVOST e as respectivas concentração de TPH nas amostras de solo, permitindo converter a intensidade de fluorescência em um valor correspondente à concentração de TPH no solo. Utilizando a Krigagem Ordinária, a técnica geoestatística mais comum, identificaram-se os limites e o volume de solo contaminado por LNAPL. Usando uma abordagem de modelo de bloco, os valores do valor médio de %RE para cada bloco foram calculados. Finalmente, na terceira etapa, pela integração da massa de TPH em cada bloco, obteve-se a massa/volume total de LNAPL em subsuperfície.

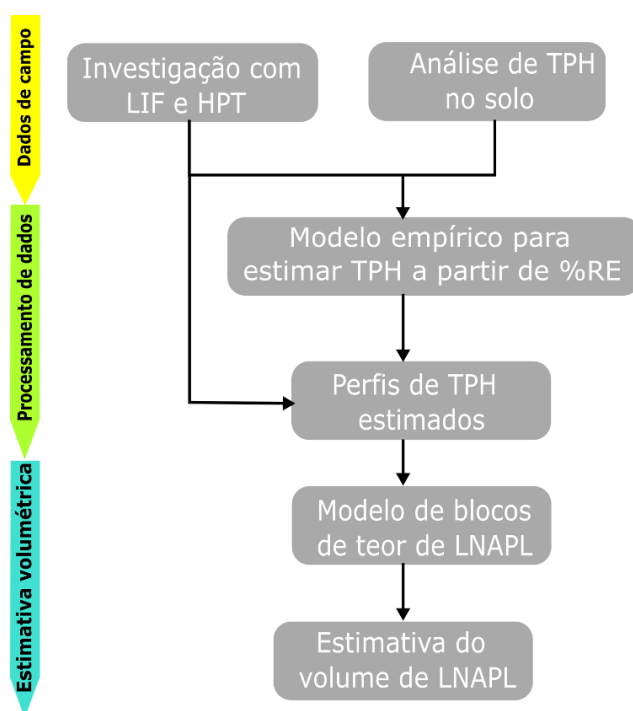


Figura 19 – Fluxograma de desenvolvimento da metodologia de cálculo de balanço de massa.

5.1. Fluorescência Induzida por Laser (LIF)

A LIF é um método de investigação inserido na abordagem HRSC que consiste na varredura, em tempo real e *in situ*, de hidrocarbonetos derivados de petróleo que contenham HPAs em sua composição, na forma de LNAPL residual ou livre presente no espaço poroso, nas zonas saturada e vadosa, por meio da perfilagem do solo com o equipamento UVOST® (*Ultra Violet Optical Screening Tool*), desenvolvido pela empresa Dakota Technologies, utilizando-se o método de cravação contínua (*direct push*), com velocidade constante máxima 2 cm/s.

O equipamento UVOST® é composto basicamente de quatro módulos (ISLER, 2020; Figura 20):

- 1) **Módulo de emissão:** laser do tipo *excimer* para emissão de luz ultra-violeta (UV) de comprimento onda de 308 nm;
- 2) **Módulo de transmissão do laser:** sistema de envio e recebimento do feixe de laser, sendo subdividido em duas partes (cabos de fibra ópticas e conjunto óptico - espelho parabólico e janela de safira);
- 3) **Módulo de conversão do sinal:** tubo fotomultiplicador e osciloscópio, para transformação do sinal luminoso em sinal elétrico amplificado e para separação da luz fluorescente em quatro faixas de comprimentos de onda distintos (350 nm, 400 nm, 450 nm e 500 nm);
- 4) **Módulo de interpretação** – *software* de interpretação *Optical Screening Tool* (OST®).

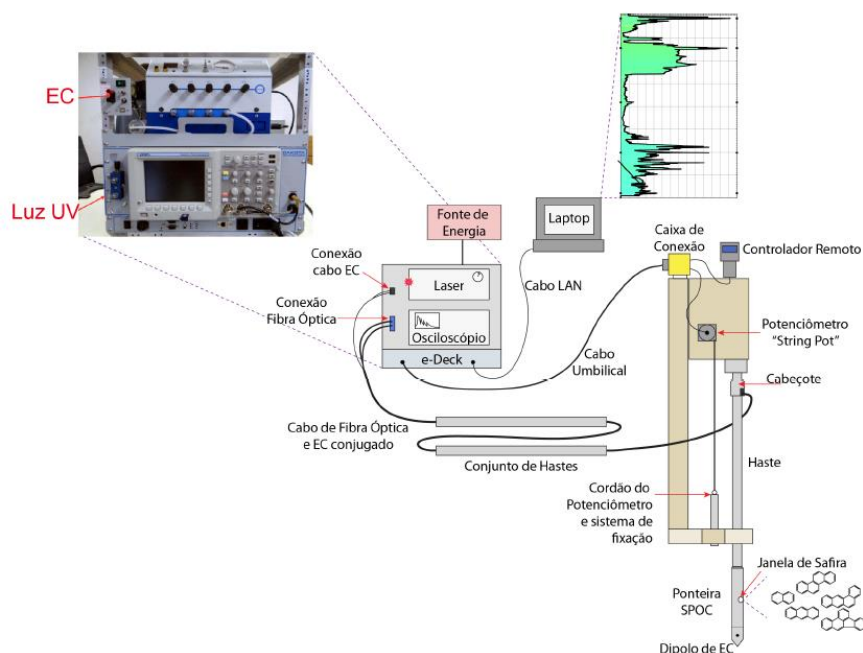


Figura 20 - Representação de aquisição de dados de LIF com o equipamento UVOST®, (Adaptado de St. Germain, 2012).

O equipamento UVOST®, utilizando a técnica de LIF, fornece resultados de fluorescência em tempo real. A luz UV, quando atinge o meio com LNAPL contendo HPA em sua composição, induz o fenômeno da fluorescência (absorção – mudança de estado de energia – emissão de fluorescência). Da fluorescência emitida são registrados o comprimento de onda (λ) e o seu tempo de decaimento (τ), que são enviados de volta pela fibra óptica até o módulo de conversão, para processamento (*software* OST®), devolvendo em tempo real na forma de intensidade de fluorescência. A intensidade de fluorescência é registrada de acordo com o avanço da cravação da ferramenta no subsolo, gerando uma curva de intensidade de fluorescência *versus* profundidade para cada ponto avaliado (Figura 21).

Esses perfis fornecem informações semiquantitativas quanto à concentração do contaminante presente: quanto maior a quantidade de óleo presente, mais intensa é a resposta de fluorescência. As intensidades de resposta são comparadas com as de um padrão de calibração do equipamento, denominado Emissor de Referência (*Reference Emitter*) – %RE.

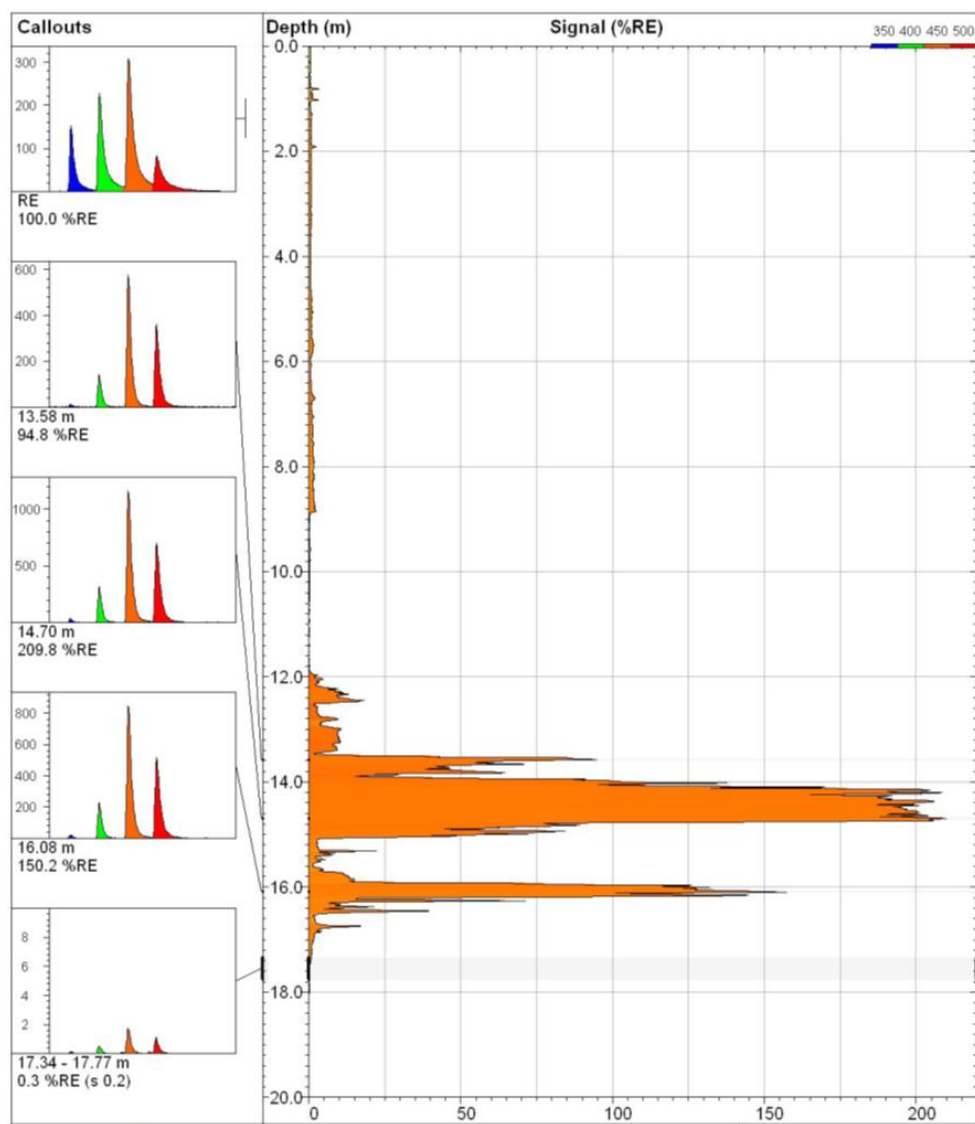


Figura 21 – Resultado da perfilagem (LIF-02), em que se pode observar a intensidade de fluorescência x profundidade. Os quadros ilustrados à esquerda do gráfico (callouts) reproduzem o espectro de onda (waveform) dos componentes presentes no LNAPL.

A perfilagem fornece informações qualitativas quanto ao tipo de óleo presente, com base no padrão da intensidade dos espectros de onda de fluorescência, registrado em gráficos de formas de onda dos vários comprimentos de onda emitidas (*Multi-Wavelength Waveform*, ou simplesmente *waveform*), os quais representam as variáveis rendimento espectral e tempo de decaimento. Esses gráficos são gerados a partir dos parâmetros comprimento de onda, tempo de decaimento e intensidade, designados como WTIM (*Wavelength-Time-Intensity Matrix*). Esses parâmetros são dependentes do comprimento da cadeia policíclica dos hidrocarbonetos presentes.

Cada composto químico emite fluorescência com uma WTIM característica, permitindo a distinção entre produtos de acordo com as formas dos quatro picos das waveforms (Figura 22), bem como avaliar o nível de degradação do produto.

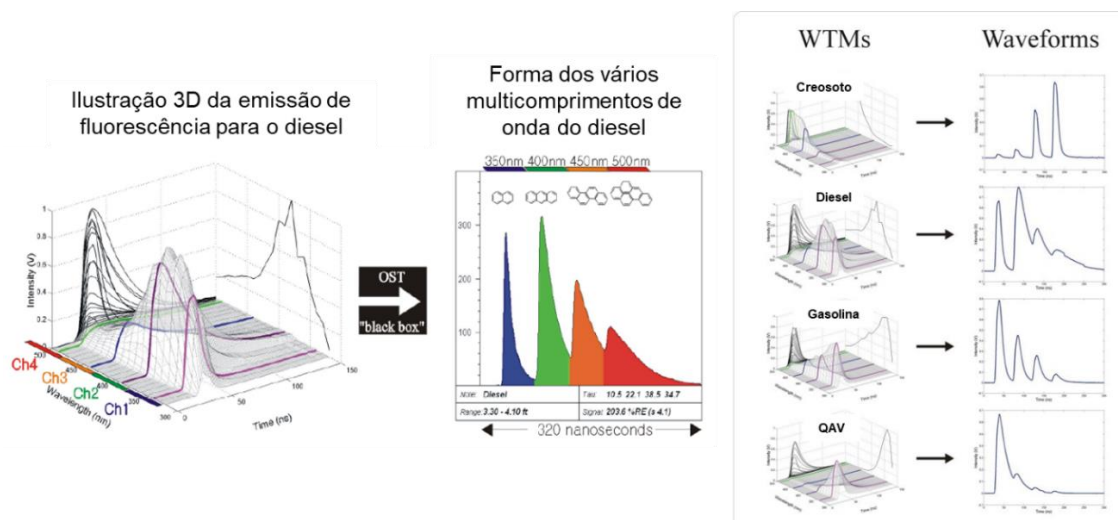


Figura 22 – Espectro de fluorescência 3D do diesel e de diferentes derivados de petróleo. Faixas no topo da figura representam quatro canais de comprimentos de onda distintos (azul: 350 nm, verde: 400 nm, laranja: 450 nm e vermelho: 500 nm). (Modificado de DAKOTA TECHNOLOGIES, 2012).

A cor do perfil de intensidade de fluorescência é gerada utilizando o modelo de cores RGB (vermelho, verde e azul) das áreas relativas aos canais de 350, 400, 450 e 500 nm, sendo que quanto mais azul esverdeado for a resultante, mais leve ou “fresco” o produto, que quanto mais alaranjado a vermelho, mais pesado ou degradado o produto (Figura 23).

Um aspecto importante dos ensaios LIF é sua capacidade de medir os tempos de decaimento da fluorescência, o que é facilitado pela emissão pulsada do laser. Esse recurso é particularmente útil para diagnosticar a contaminação de LNAPL. Além de detectar a intensidade e a cor da fluorescência fora da sonda, o LIF também é capaz de medir o tempo de vida da fluorescência. Isso fornece informações valiosas que podem ser usadas para estimar a composição do LNAPL e corrigir falsos positivos que também fluorescem com a incidência do laser, como alguns minerais carbonáticos e de argila. Em suma, o LIF pode fornecer uma compreensão abrangente da contaminação do subsolo que não é possível com outros métodos. Isso torna o LIF uma ferramenta poderosa para monitoramento e avaliação ambiental.

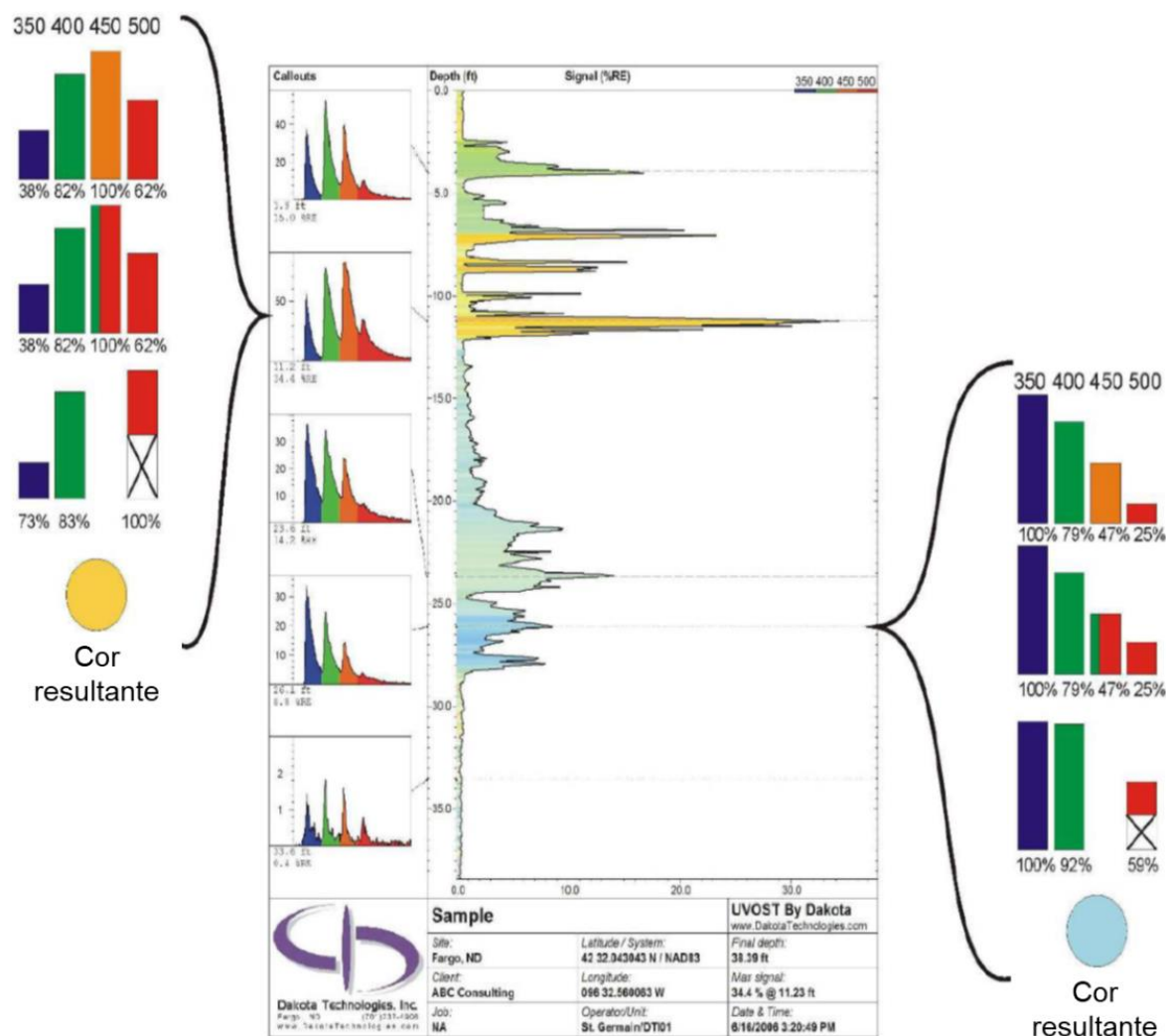


Figura 23 – Ilustração de como é obtida a coloração resultante da integração dos quatro canais de comprimento de onda utilizando o modelo de cores RGB. (Modificado de DAKOTA TECHNOLOGIES, 2012).

5.2. Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (HPT)

A Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (HPT), desenvolvida pela empresa Geoprobe, é utilizada para se obter um perfil da permeabilidade relativa da formação, e também para estimar a condutividade hidráulica (K) na zona saturada. Assim como as outras técnicas de alta resolução (Sonda de Interface de Membrana - *Membrane Interface Probe* – MIP; Perfilador de Imagem Óptica - *Optical Image Profiler* – OIP; e Condutividade Elétrica - EC), o HPT também utiliza o sistema *direct push* para aquisição dos dados em tempo real.

O sistema HPT é formado pelos seguintes componentes (Figura 24): tanque de água (A), módulo de fluxo HPT (B), computador/controlador (C), cabos de transferência (D), sensor de pressão (E) e janela de injeção filtrada (F).

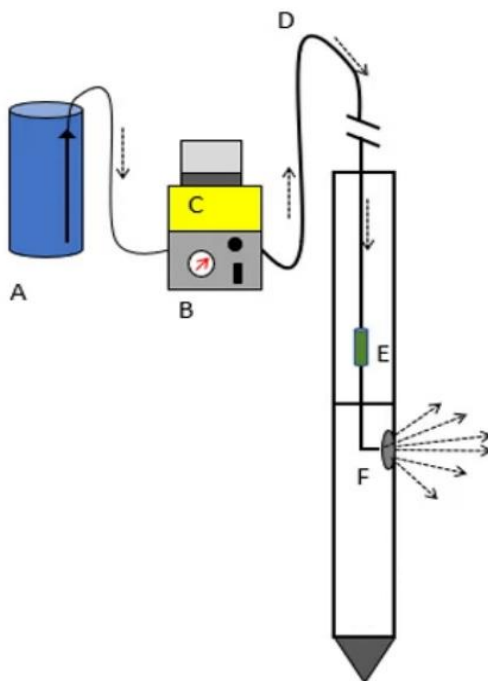


Figura 24 – Ilustração esquemática do sistema HPT (Modificado de GEOPROBE, 2023)

O sistema HPT funciona injetando água na formação a uma vazão constante de até 30L/h (OTERO & ABREU, 2016), conforme a sonda avança no subsolo, e medindo a relação vazão/pressão de injeção para relacionar esse valor com a condutividade hidráulica (K) e permeabilidade do solo.

Desse modo, a pressão necessária para injetar um fluxo constante de água no solo, conhecida como pressão HPT, é monitorada pelo transdutor de pressão e registrada em computador em função da profundidade. O fluxo de água dentro do solo também é medido e registrado em função da profundidade (SANTOS *et al.*, 2015 e FINKLER, 2018). Este registro de pressão de injeção é um indicador da permeabilidade da formação.

Além da medição da pressão de injeção, o HPT também pode ser usado para medir a pressão hidrostática sob a condição de fluxo zero. Isso permite o desenvolvimento de um perfil de pressão piezométrica absoluta para o registro e a previsão da posição do lençol freático. O perfil piezométrico pode ser usado para calcular a pressão HPT corrigida. Esses dados, juntamente com a taxa de fluxo, podem ser usados para estimar a condutividade hidráulica (K) na formação saturada. (FUNDUNESP, 2022).

As estimativas de condutividade hidráulica, na zona saturada, são conduzidas a partir de testes de dissipação de pressão para medir variações de pressão hidrostática após a interrupção de fluxo de água.

De acordo com Otero e Abreu (2016), a pressão HPT corrigida (P_c) é calculada a partir de pressão total necessária para realizar a injeção de água (P_{total}), medida no transdutor durante a injeção, da pressão atmosférica ($P_{atmosférica}$), medida antes de iniciar o ensaio e da pressão hidrostática ($P_{hidrostática}$), obtida através de ensaios de dissipação total de pressão de água, conforme a equação (1):

$$P_c = P_{total} - P_{atmosférica} - P_{hidrostática} \quad (1)$$

Segundo McCall (2010), deve ser realizado no mínimo um ensaio de dissipação total em todo o perfil, no entanto sugere-se um ensaio por camada permeável, uma vez que a resposta de dissipação nestas camadas é mais rápida e mais confiável.

5.3. Análises de TPH no solo

Visando tentar transformar os dados semiquantitativos de intensidade de fluorescência (%RE) obtidos pela técnica de LIF em dados semiquantitativos de contaminação, os mesmos foram correlacionados às concentrações de TPH

determinadas em amostras coletadas em quatro intervalos de solo pelo método de amostragem contínua, técnica de *direct push*, com o auxílio de uma sonda GEOPROBE modelo 7822DT, junto aos perfis LIF-23 (10,8 e 16,8m), LIF-25 (10,8 e 16,8m), LIF-30 (0 e 16,8m) e LIF-33 (4,2 e 15,6m), gerando, respectivamente, 29 amostras, 31 amostras, 32 amostras e 59 amostras, totalizando, assim, 151 amostras.

Após a coleta, os intervalos de solo foram devidamente cadastrados na cadeia de custódia, acondicionados em caixas térmicas com gelo de *camping* para mantê-las refrigeradas, sendo assim encaminhadas ao Laboratório Eurofins para a realização das análises de TPH.

Previamente à determinação da concentração de TPH nessas amostras, foram usados os procedimentos de extração definidos na EPA-3550 (USEPA, 2007a) para compostos orgânicos não voláteis e semivoláteis de sólidos como solos, lodos e resíduos. Na sequência, a quantificação de TPH foi realizada por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC/FID), de acordo com o Método EPA-8015 (USEPA, 2007b).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS ENSAIOS REALIZADOS

Na área de estudo foram realizados 50 ensaios de LIF para delimitação da área contaminada (Anexo A); 14 ensaios de HPT em pontos onde já haviam sido realizados ensaios de LIF (Anexo B) e 4 pontos de amostragem de solo para análise de TPH.

Na tabela 3 encontram-se os pontos utilizados na correlação entre as técnicas de LIF, HPT e amostragem de solo para análise de TPH.

Tabela 3 – Pontos de correspondência entre as técnicas de LIF, HPT e amostragem de solo para análise de TPH.

LIF	HPT	Amostragem de solo - TPH (m)
LIF-13	HPT-11	
LIF-15	HPT-10	
LIF-17	HPT-09	
LIF-19	HPT-07	
LIF-23	HPT-06	entre 10,8 e 16,8
LIF-24	HPT-04	
LIF-25	HPT-05	entre 10,8 e 16,8
LIF-30	HPT-02	entre 0 e 16,8
LIF-31	HPT-01	
LIF-33	HPT-03	entre 4,2 e 15,6
LIF-35	HPT-12	
LIF-36	HPT-13	
LIF-37	HPT-14	
LIF-41	HPT-08	

6.1. Fluorescência Induzida por Laser (LIF)

Na área de estudo foram realizados 50 ensaios de LIF (Figura 25) visando a delimitação tridimensional da porção contaminada por LNAPL.

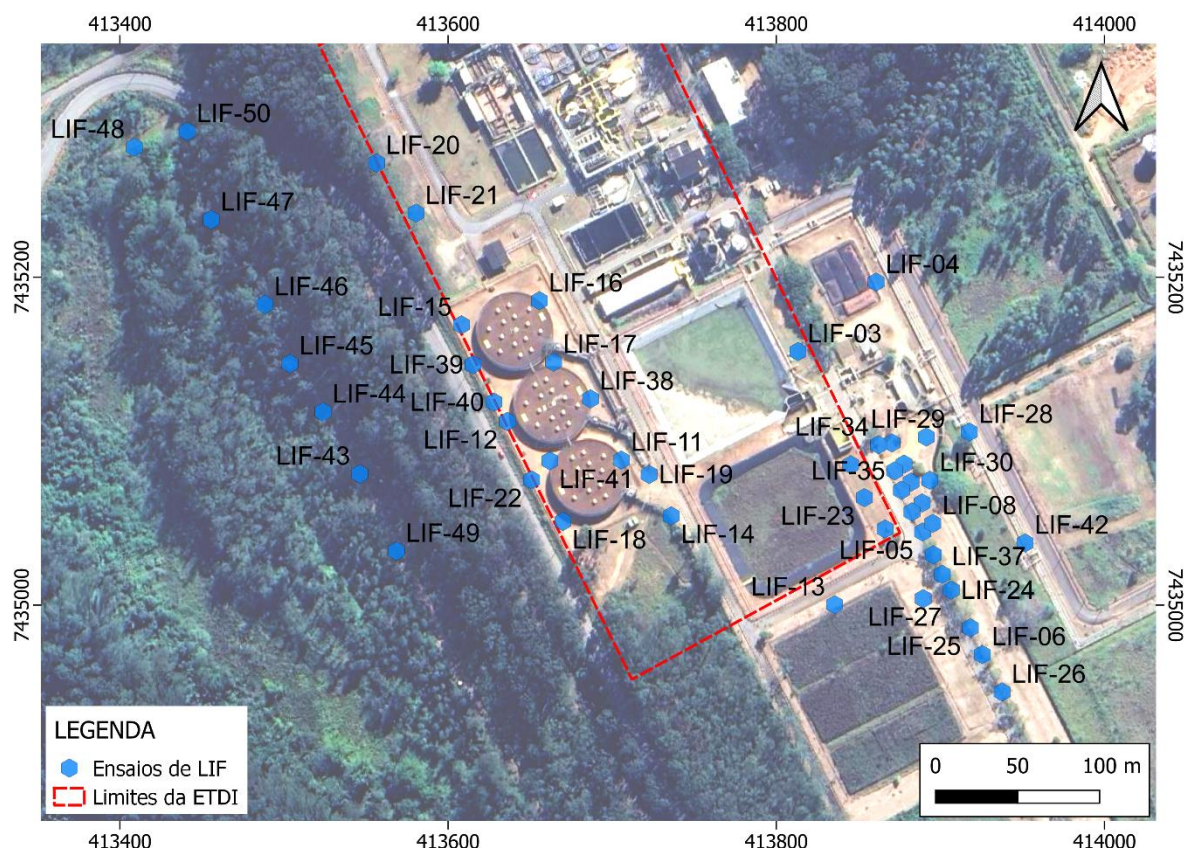


Figura 25 – Localização dos 50 ensaios de LIF executados na área da ETDI.

O parâmetro %RE, obtido nos ensaios LIF, é um dado quantitativo da intensidade de fluorescência registrada pelo aparelho, que reflete a quantidade de LNAPL no meio poroso no intervalo de profundidade investigado. Desta forma, foi possível avaliar áreas mais ou menos intensamente contaminadas por LNAPL. Nos logs LIF-03, LIF-14, LIF-16, LIF-18, LIF-19, LIF-20, LIF-21 e LIF-41 (Anexo A) foram observados valores reduzidos de %RE (<2), indicando a ausência de LNAPL nestes pontos. Nos pontos restantes investigados com LIF foram observados valores de %RE superiores a 2, que podem ser associados à presença de LNAPL.

Nos logs LIF-05, LIF-06, LIF-08, LIF-09, LIF-10, LIF-30, LIF-31, LIF-32, LIF-33, LIF-34, LIF-35, LIF-36 e LIF-37 (Anexo A) foram observados valores elevados de %RE (>50) em amplos intervalos da zona não-saturada. A distribuição de valores elevados de %RE na zona não-saturada e em porções profundas da zona saturada (até 4 metros abaixo do nível d'água) pode ser interpretada como diagnóstico da presença de uma fonte ativa de contaminação. Dada a proximidade desses pontos com a linha de esgoto oleoso, é plausível supor que esta seja a fonte de contaminação da área por LNAPL (Figura 26).

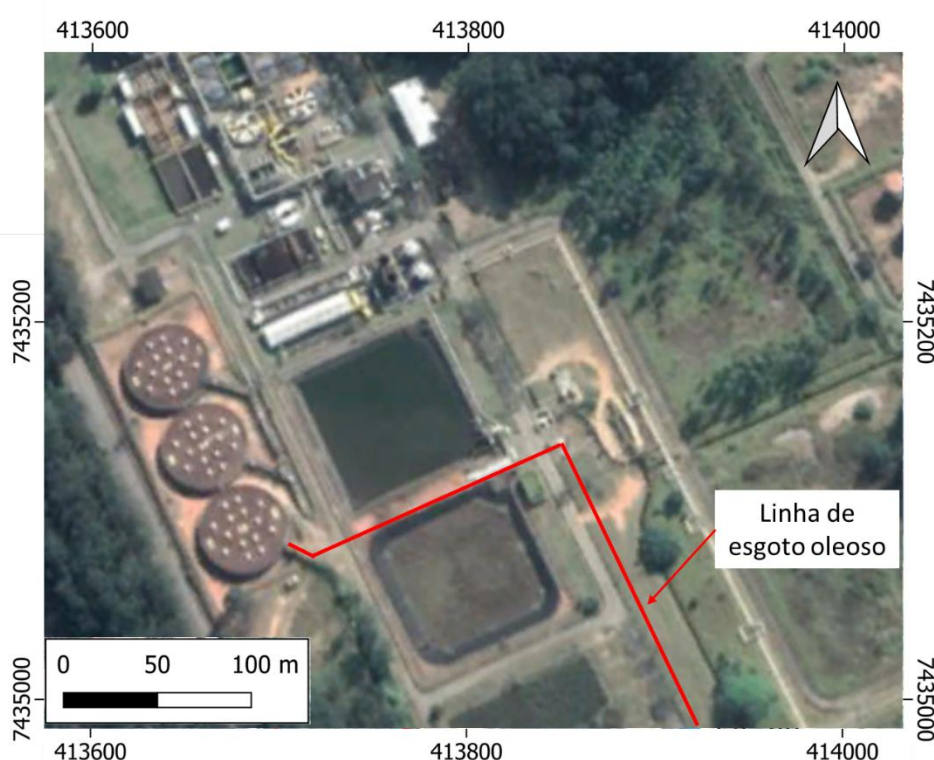


Figura 26 – Detalhe da localização da linha de esgoto oleoso na área da ETDI.

Os perfis LIF-05 e LIF-08 apresentaram os maiores valores de %RE, 401,1% e 403,9%, respectivamente (Figura 27), enquanto considerando-se a distribuição vertical da contaminação, nos perfis LIF-08 e LIF-31 foram observadas as maiores espessuras, 13,9 m e 14,4 m, respectivamente (Figura 28).

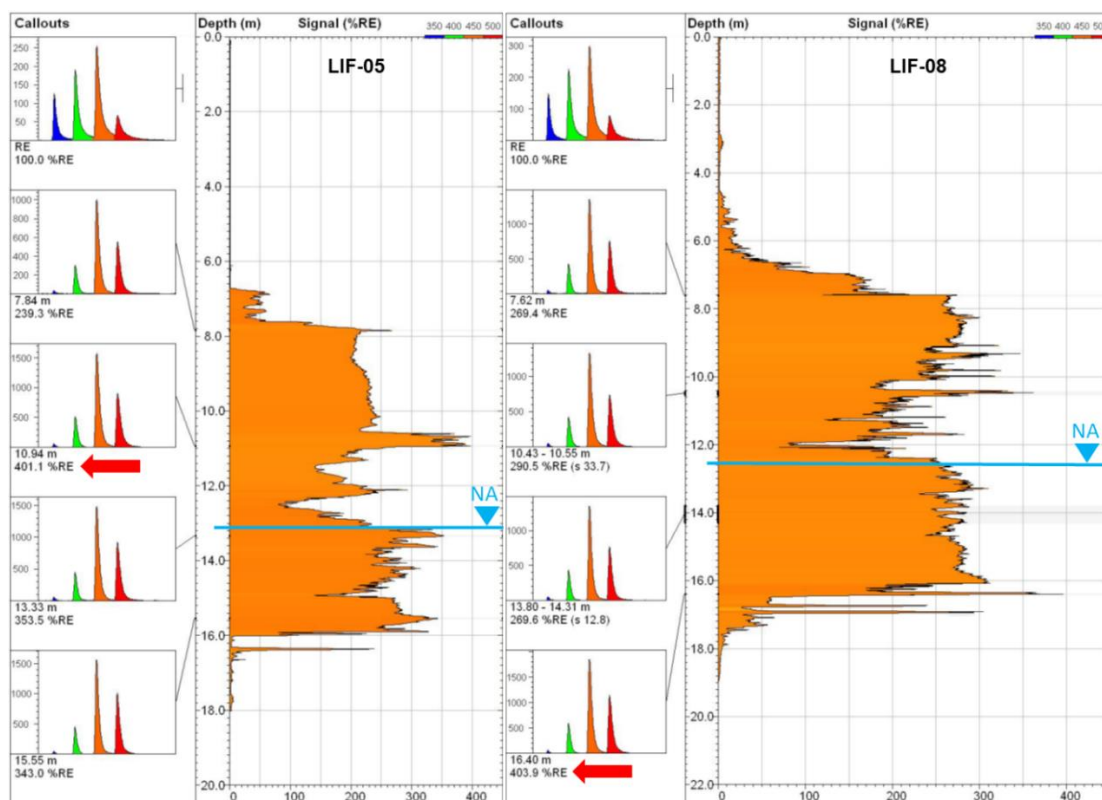


Figura 27 – Logs dos LIFs com maiores valores de %RE.

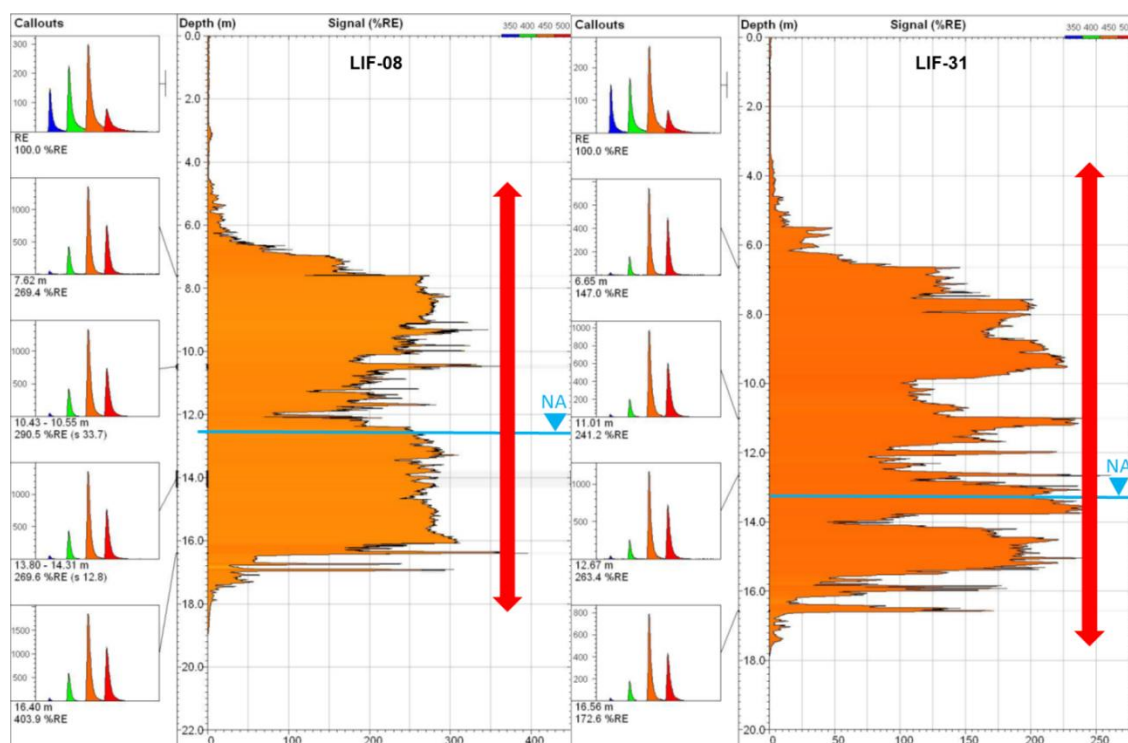


Figura 28 – Logs dos LIFs com maiores espessuras verticais de contaminação.

No caso dos logs LIF-01, LIF-02, LIF-03, LIF-04, LIF-05, LIF-06, LIF-07, LIF-11, LIF-12, LIF-13, LIF-14, LIF-15, LIF-16, LIF-17, LIF-22, LIF-23, LIF-24, LIF-25, LIF-26, LIF-27, LIF-38, LIF-39, LIF-40 e LIF-41 (Anexo A), os valores elevados de %RE são observados próximos ou abaixo do nível d'água, sugerindo que estes pontos estão situados distantes da fonte ativa de contaminação.

Os logs do LIF-13, LIF-15, LIF-26 e LIF-27 possuem valores reduzidos de %RE (<5) na zona saturada, indicando baixas saturações de LNAPL no meio poroso, permitindo posicioná-las na porção limítrofe da área contaminada por LNAPL. Nos LIF-28 e LIF-42 foram identificados valores reduzidos de %RE (entre 2 e 5) acima do nível d'água, indicando os limites do espalhamento do vazamento de hidrocarbonetos na zona não-saturada.

A Figura 29 apresenta o perfil A-A', que corta a contaminação no seu eixo longitudinal, em que se pode observar a redução da espessura vertical da contaminação com o afastamento da fonte de contaminação ativa, tubulação de esgoto oleoso, localizada próximo ao LIF-42. Entretanto, no LIF-45 observa-se a presença de contaminantes em profundidades mais rasas, mesmos estando bem a jusante da área fonte, possivelmente oriunda de outra fonte de contaminação, tendo em vista o histórico da área e da própria coloração do log do LIF-42, logo, pode-se indicar que é característica de um produto mais leve que na parte a montante (Figura 30).

A partir da plotagem dos logs das perfilagens dos 50 LIFs executados na área de estudo e dos valores de RE% maiores que 2 (Figura 31), foi realizada a interpolação para delimitação tridimensional da área contaminada por LNAPL (Figura 32).

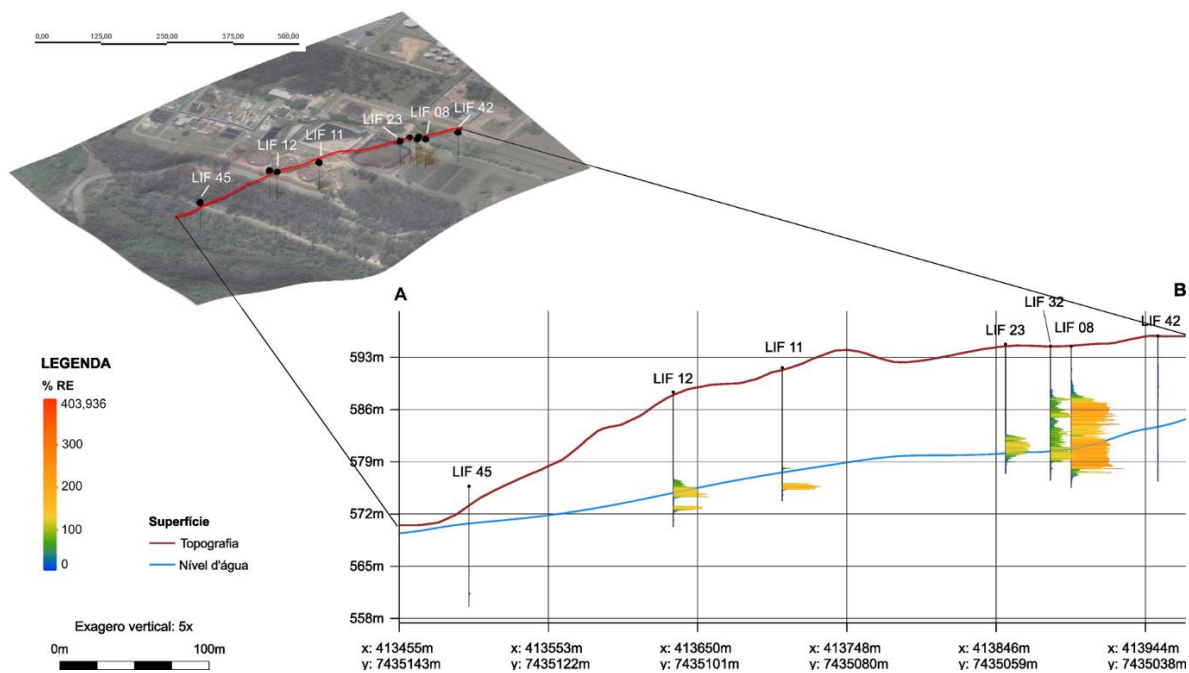


Figura 29 – Perfil A-B com os logs dos LIFs mostrando espessuras verticais de contaminação ao longo da pluma de contaminação.

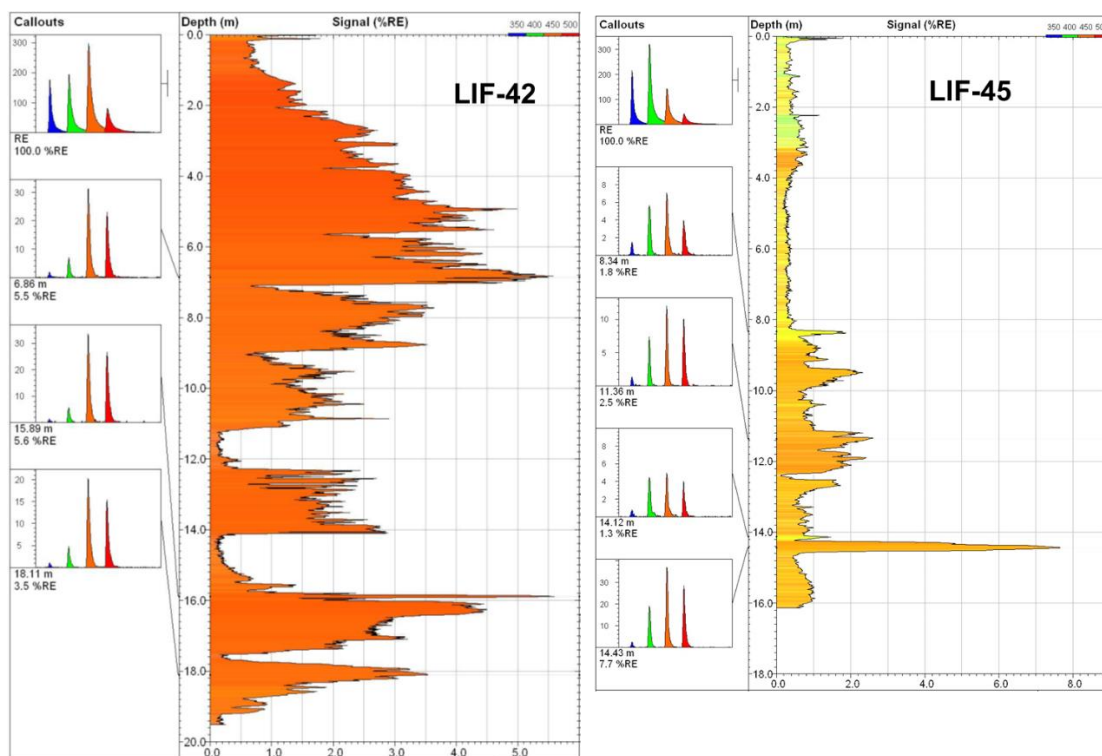


Figura 30 – Comparação entre os logs dos LIF-42 e LIF-45, localizados junto a fonte e a jusante, respectivamente, indicando a presença de outra contaminação à jusante da área da ETDI.

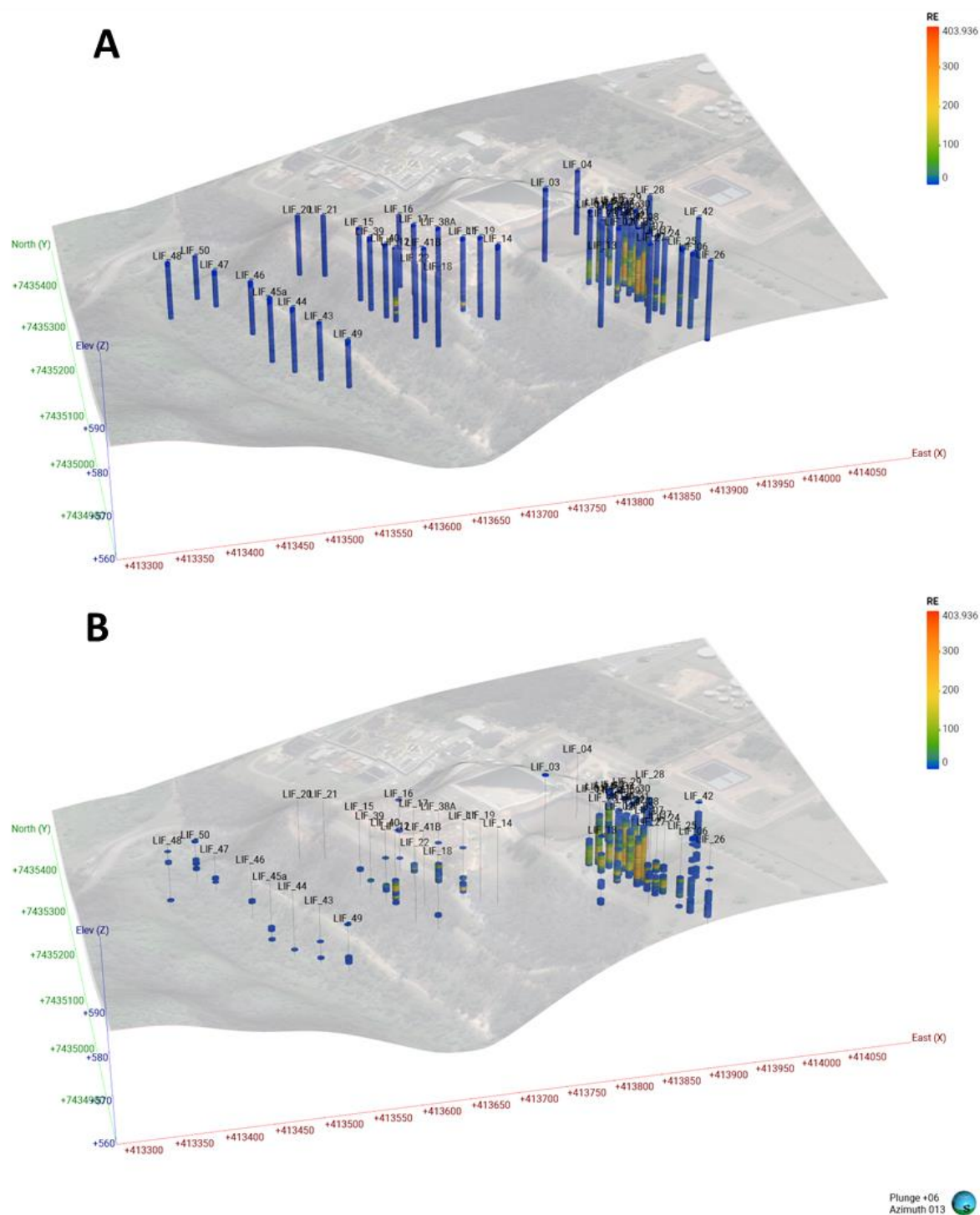


Figura 31 – Plotagem dos logs de LIF obtidos na caracterização da contaminação na área de estudo (A – Valores de RE% obtidos na área e B – valores de RE% maiores que 2%).

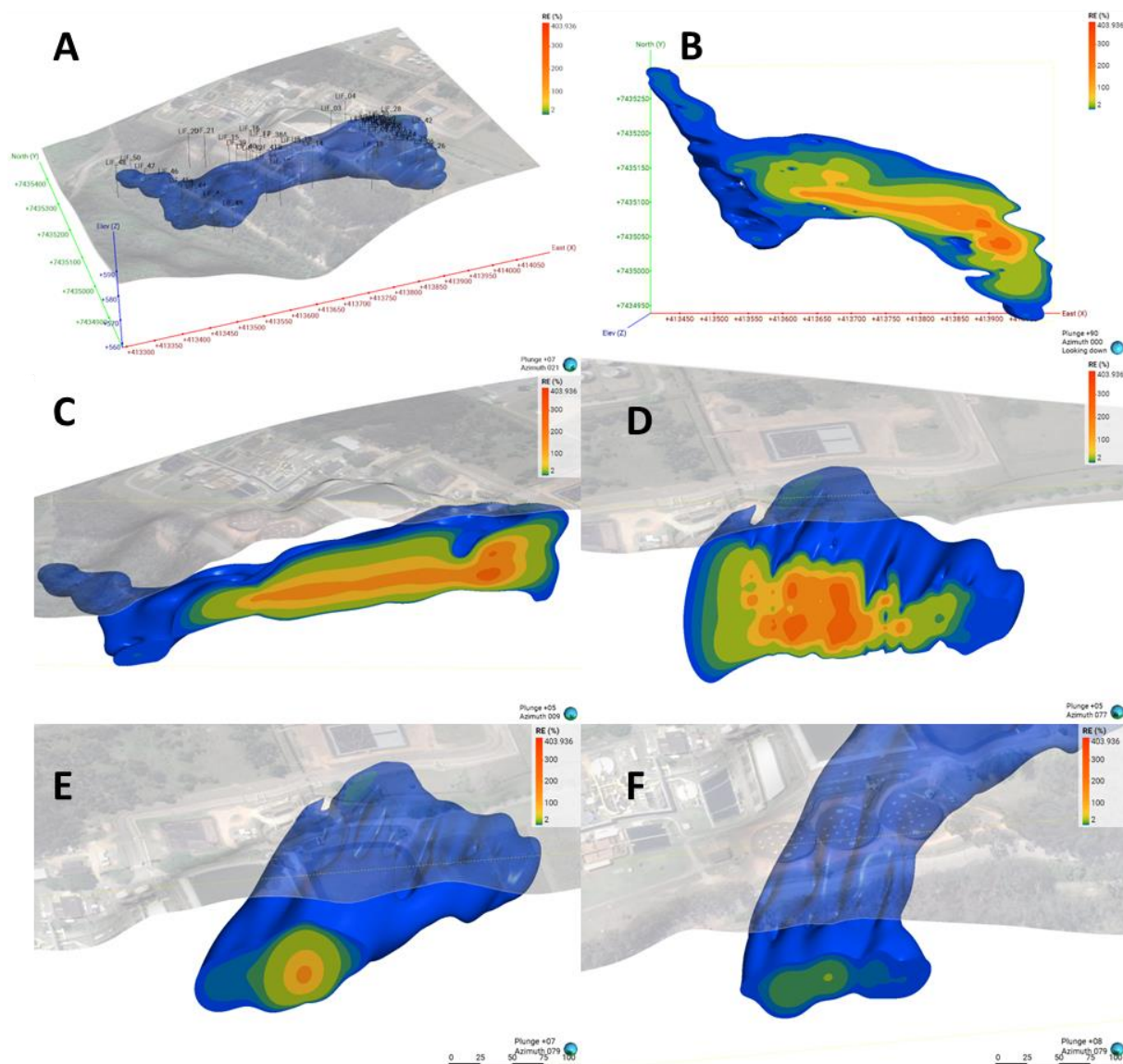


Figura 32 – Distribuição de %RE > 2 em seções da pluma, sendo: A - Delimitação 3D da contaminação por LNAPL; B – Seção horizontal da pluma; C - Seção vertical da pluma; D - Seção transversal na área da fonte; E - Seção transversal no meio da pluma; F - Seção transversal na parte final da pluma.

Avaliando a distribuição de diferentes faixas de %RE no modelo tridimensional, verifica-se que os maiores valores observados estão juntos à tubulação de esgoto oleoso, corroborando a hipótese de fonte ativa (Figura 33).

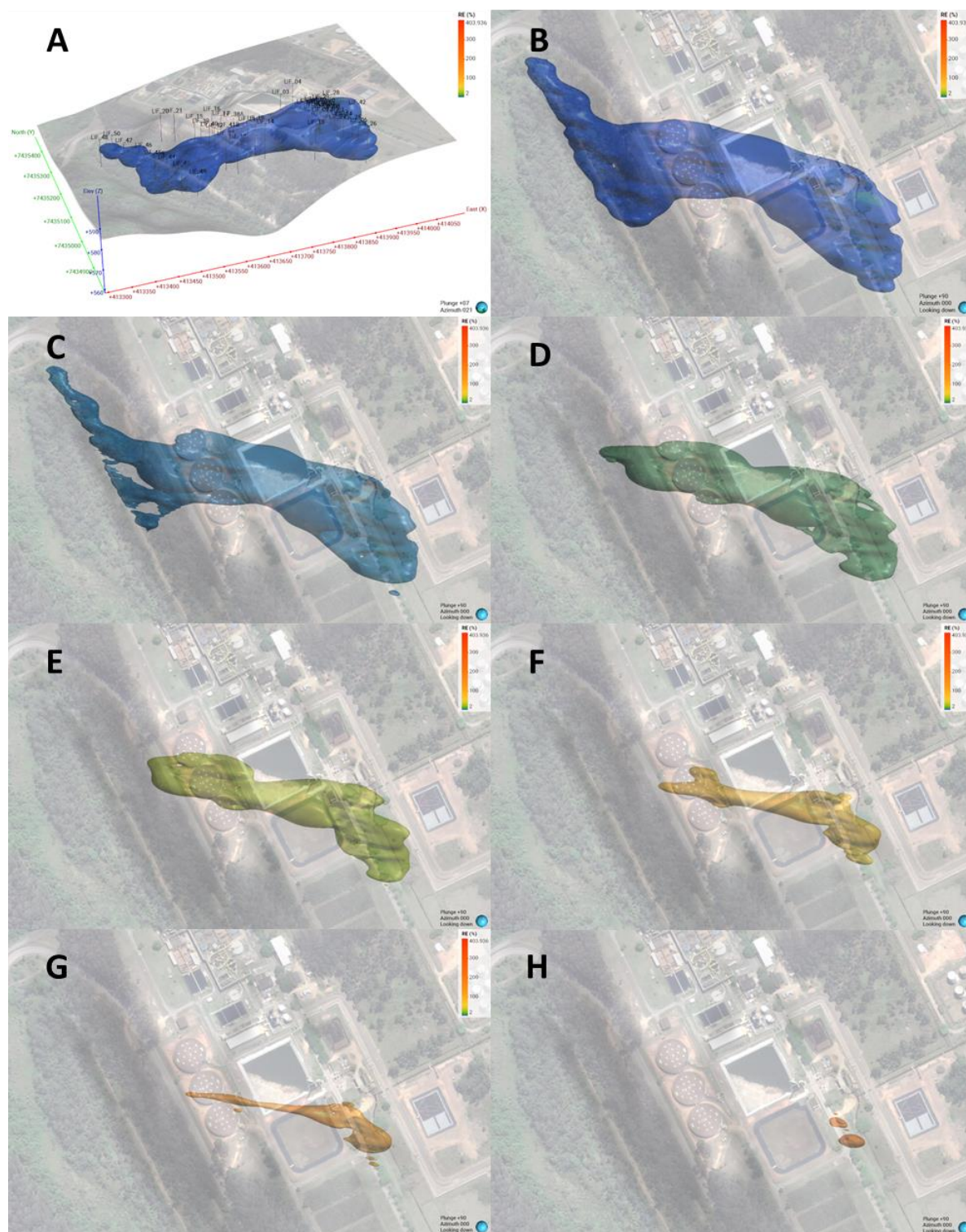


Figura 33 - Distribuição das faixas de %RE > 2 na pluma, sendo: A - Delimitação 3D da contaminação; B - %RE de 2 a 3; C - %RE de 3 a 5; D - %RE de 5 a 10; E - %RE de 10 a 50; F - %RE de 50 a 100; G - %RE de 100 a 200; H - %RE de 200 a 406.

Avaliando o modelo tridimensional da contaminação, associado ao nível d'água do aquífero durante o estudo, verifica-se que grande parte da contaminação com valores de %RE igual ou maiores que 2 encontra-se como fase residual, possivelmente devido aos processos de remediação por bombeamento existentes na área (Figura 34). A Figura 35 apresenta o modelo conceitual esquemático da contaminação.

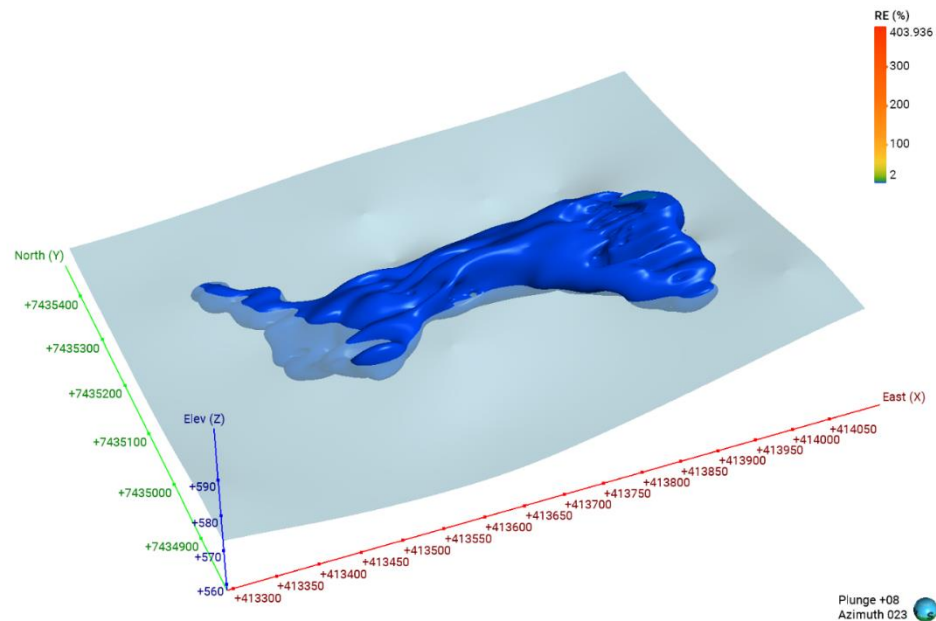


Figura 34 – Posição da contaminação delimitada tridimensionalmente em relação ao nível d'água.

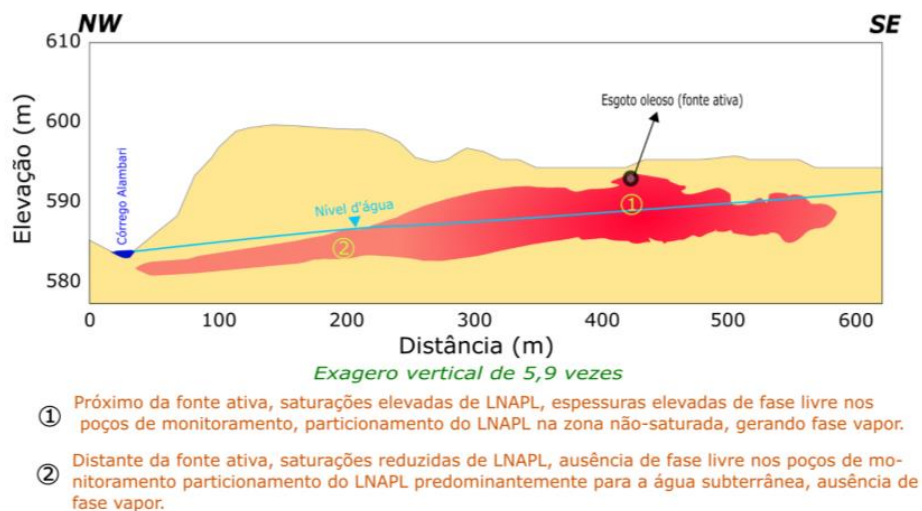


Figura 35 – Seção esquemática do modelo conceitual da contaminação na área de estudo, com a distribuição do LNAPL em subsuperfície e a localização da fonte ativa de contaminação.

6.2. Ferramenta de Perfilagem Hidráulica (HPT)

Os 14 ensaios de HPT para avaliar a heterogeneidade do meio estão distribuídos na área, conforme mostrado na Figura 36.

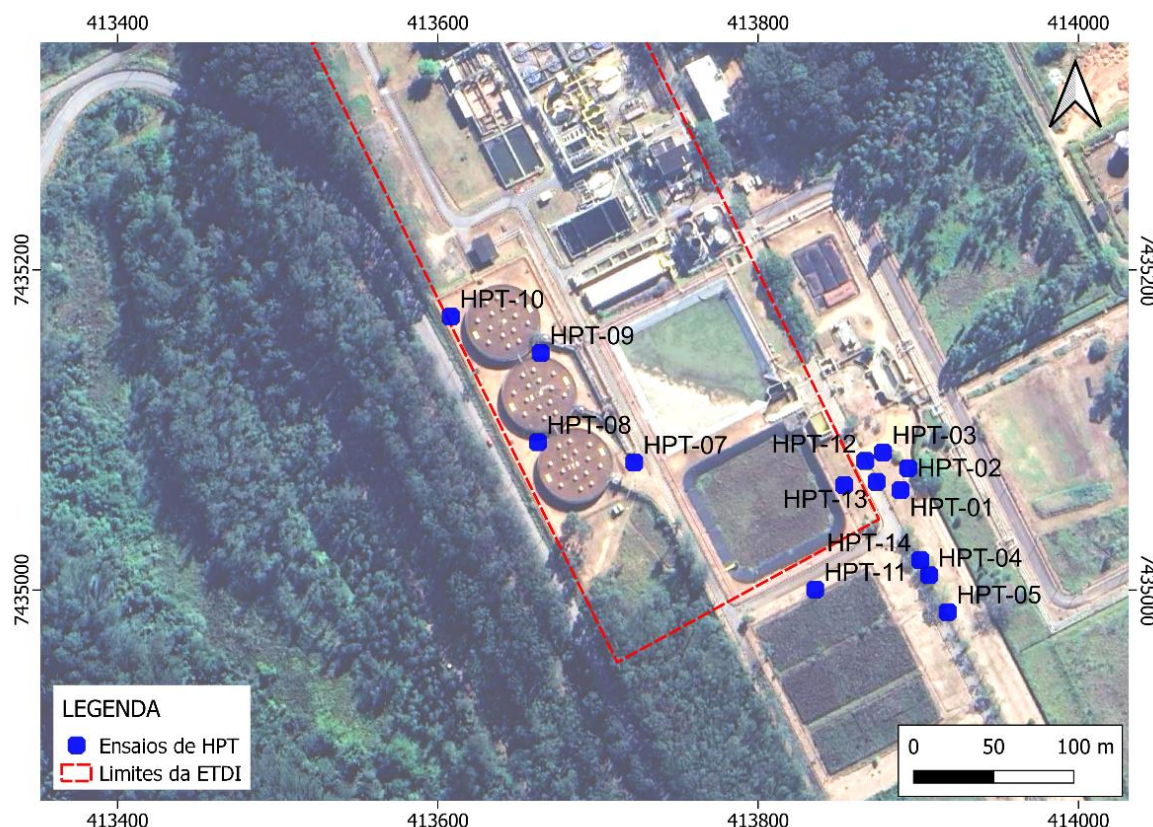


Figura 36 – Localização dos 14 ensaios de HPT executados na área da ETDI.

Os perfis verticais de permeabilidade (K) estimados pelo teste de HPT apresentam uma grande variação, demonstrando a heterogeneidade da área (Figura 37). Altos valores de K (> 1 m/dia) estão associados a areia média a grossa argilosa ou limpa; valores moderados de K (entre 0,1 e 1 m/dia), a argila arenosa; e baixos valores de K ($< 0,1$ m/dia), a silte argiloso. No HPT-06 (Figura 35d) observa-se uma distribuição distinta de K , com valores particularmente mais altos de K (> 26 m/dia) no horizonte entre 13,8 m e 15 m de profundidade.

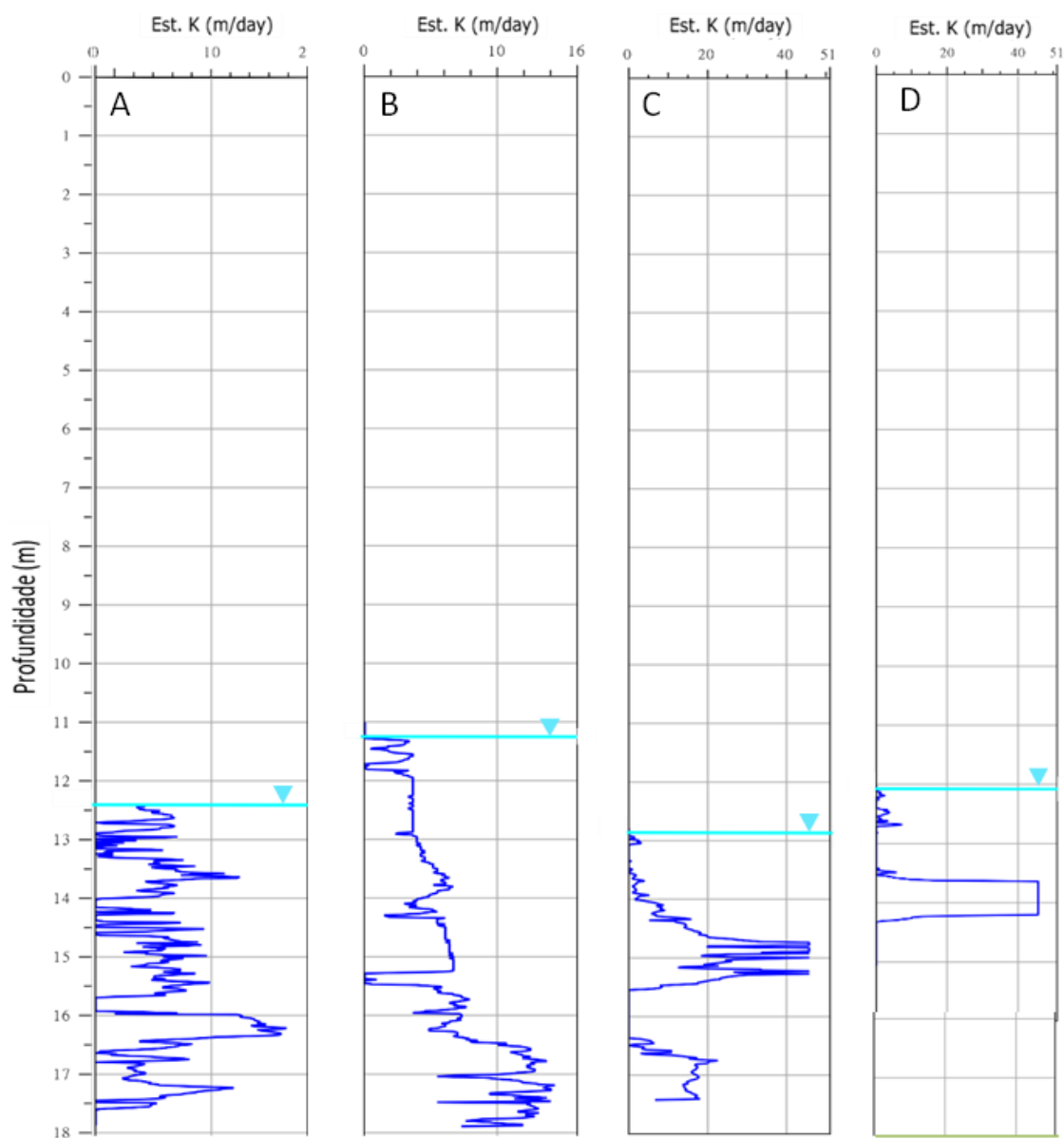


Figura 37 – Perfis de estimativa de permeabilidade, obtidos a partir de ensaios de HPT, sendo: a) HPT-01; b) HPT-02; c) HPT-04; e d) HPT-06.

Nos testes de dissipação (Anexo B) realizados entre as profundidades de 13,48 m (HPT-06) e 17,40 m (HPT-04) é observada uma variação de permeabilidade de uma ordem de grandeza, sendo a menor permeabilidade observada no HPT-09, com 2,34 m/dia, e a maior no HPT-01, de 14,93 m/dia, conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de K obtidos por meio dos testes de dissipação.

ID	Profundidade (m)	Valor aproximado de K (m/dia)	Valor aproximado de K (m/sec)
HPT-01	15,98	14,93	1,73E-04
HPT-02	15,97	7,31	8,46E-05
HPT-03	15,88	9,44	1,09E-04
HPT-04	17,40	17,98	2,08E-04
HPT-05	14,85	10,97	1,27E-04
HPT-06	13,48	5,79	6,70E-05
HPT-07	15,17	3,96	4,58E-05
HPT-08	15,36	9,14	1,06E-04
HPT-09	15,24	2,34	2,71E-05
HPT-10	16,36	2,43	2,81E-05
HPT-11	15,37	12,19	1,41E-04
HPT-12	14,50	10,05	1,16E-04
HPT-13	15,88	12,19	1,41E-04
HPT-14	16,79	7,12	8,24E-05

6.3. Análises de TPH no solo

A localização dos quatro pontos de coleta de solo na área da ETDI, utilizados para correlação com os dados de LIF, estão representados na Figura 38.

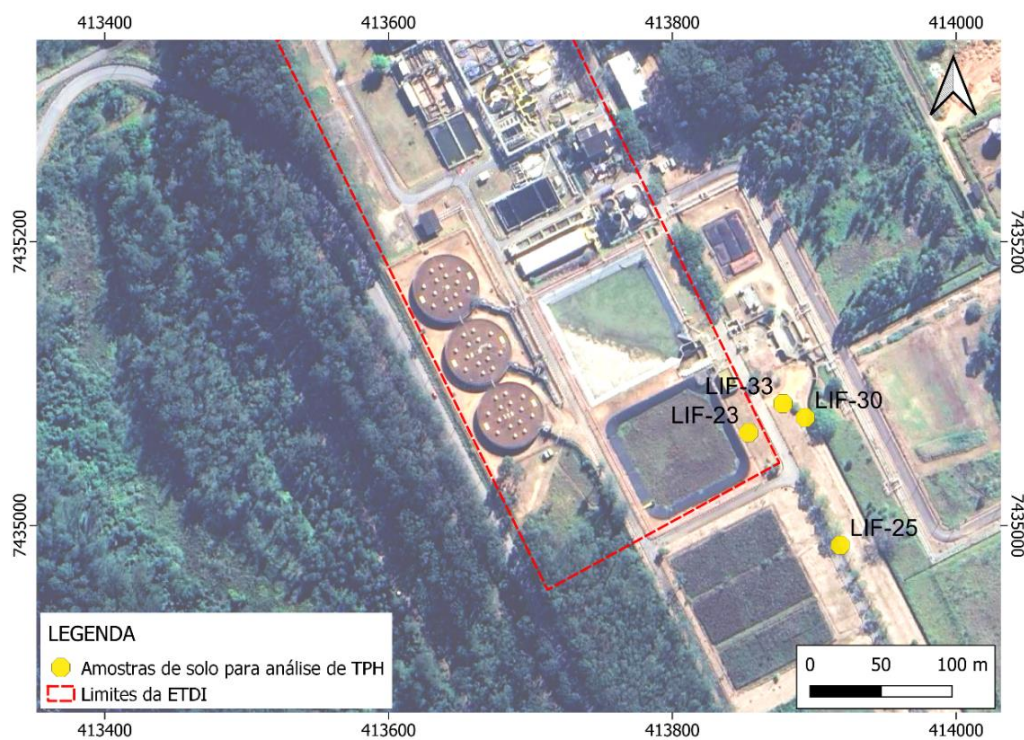


Figura 38 – Localização dos pontos de coleta de solo.

Os intervalos de amostragem de solo de acordo com os perfis de LIF podem ser observados nas Figuras 39 a 42, assim como os respectivos gráficos de TPH x profundidade.

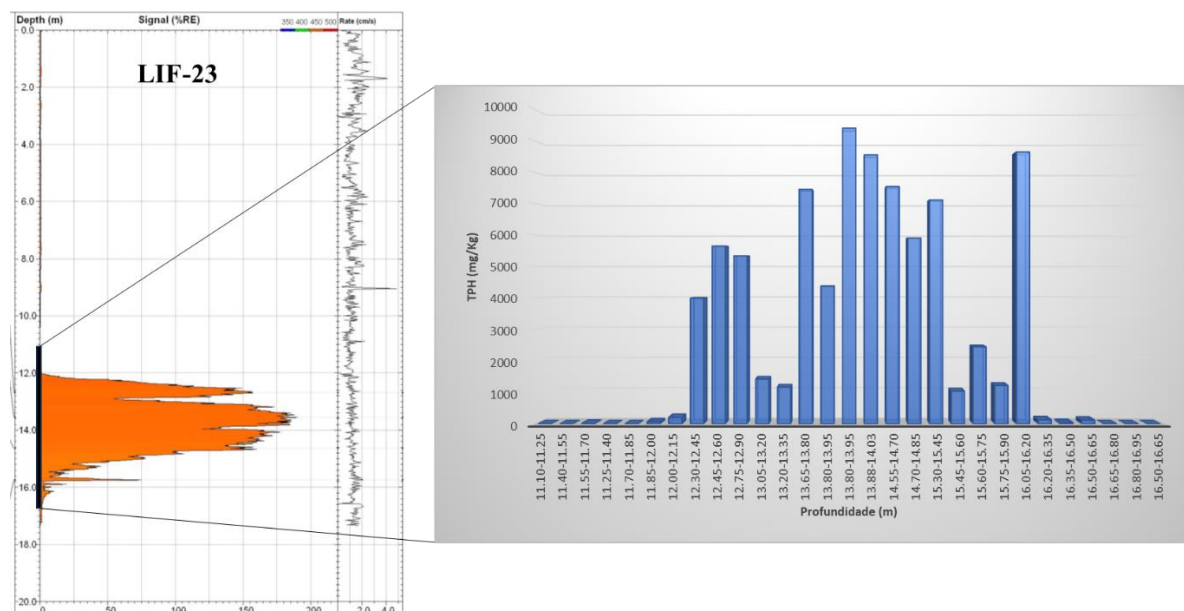


Figura 39 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-23.

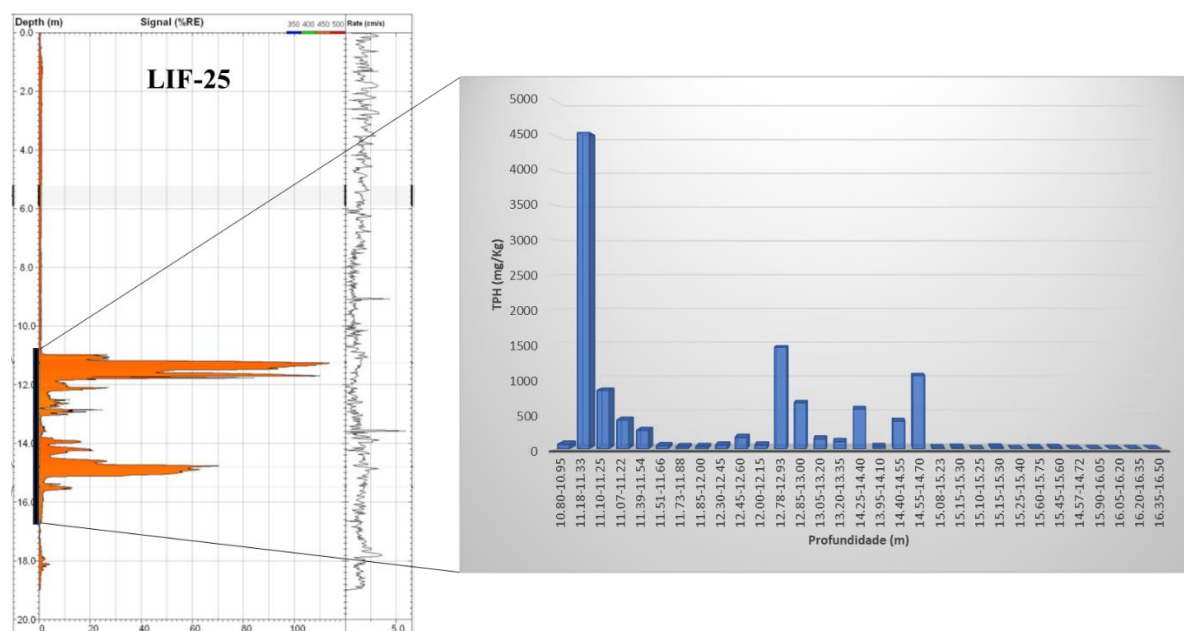


Figura 40 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-25.

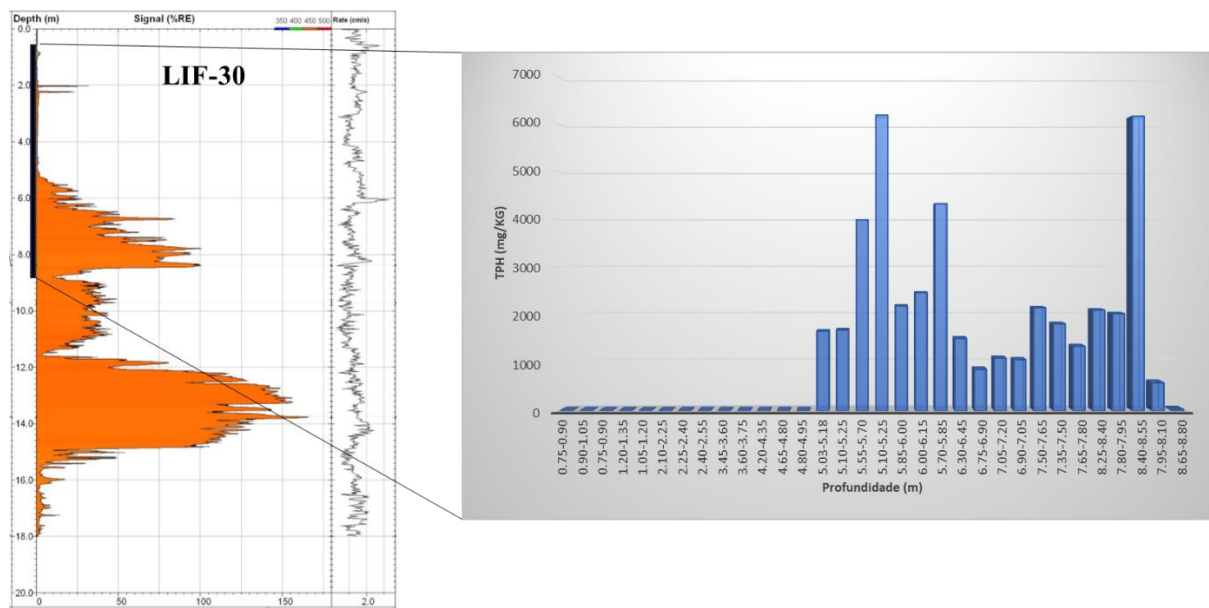


Figura 41 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-30.

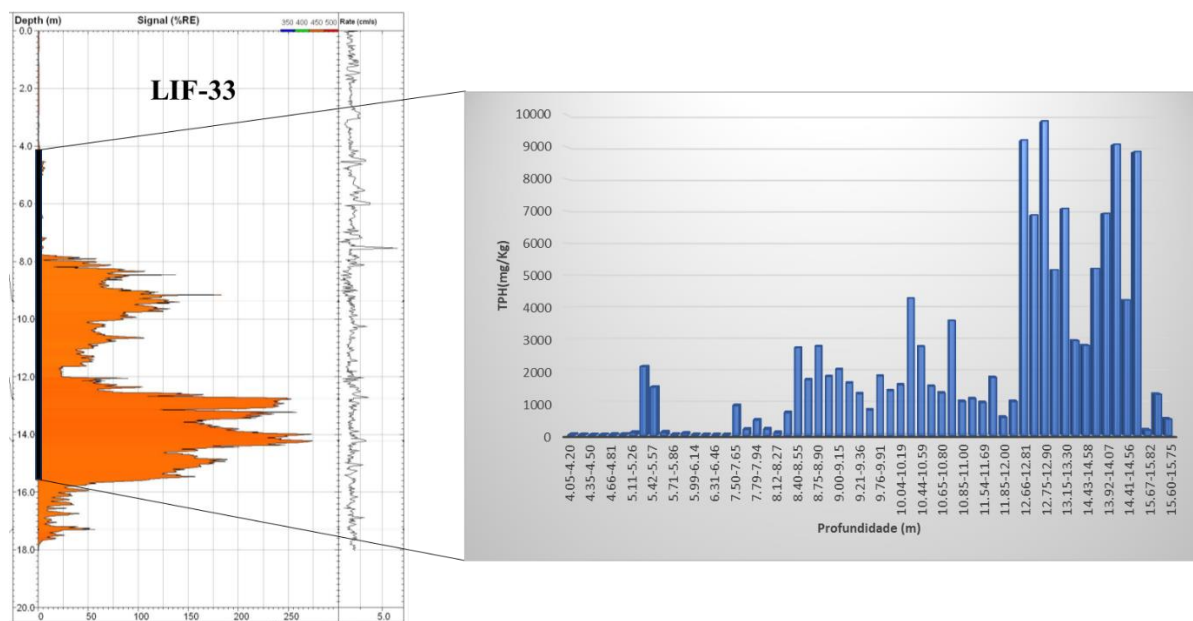


Figura 42 – Intervalo de amostragem e gráfico de distribuição de TPH x profundidade no LIF-33.

Os resultados de TPH determinados nas amostras de solo (Tabela 5) foram sobrepostos aos perfis de %RE obtidos a partir dos ensaios de LIF (Figura 43). A partir da comparação dos valores de %RE e TPH, nota-se um elevado grau de correspondência no caso do LIF-23, moderado do LIF-25 e baixa nos LIF-30 e LIF-33. Analisando os perfis de LIF e HPT para avaliarmos a baixa correlação das concentrações de TPH nos LIF-30 e LIF-33, acreditamos que possa ser ocasionada pela heterogeneidade entre os pontos de perfilagem e amostragem de solo.

Tabela 5 – Concentrações de TPH obtidos em amostras de solo.

LIF - 23		LIF - 25		LIF - 30		LIF-33		LIF-33 (Cont.)	
TPH (mg/kg)	Profundidade (m)	TPH (mg/kg)	Profundidade (m)	TPH (mg/kg)	Profundidade (m)	TPH (mg/kg)	Profundidade (m)	TPH (mg/kg)	Profundidade (m)
L.D.	11.10-11.25	65,707	10.80-10.95	L.D.	0.75-0.90	30,872	4.05-4.20	1584,285	10.04-10.19
L.D.	11.40-11.55	4536,809	11.18-11.33	L.D.	0.90-1.05	23,756	4.19-4.34	4288,647	10.18-10.33
12,993	11.55-11.70	840,464	11.10-11.25	L.D.	0.75-0.90	19,116	4.35-4.50	2779,473	10.44-10.59
L.D.	11.25-11.40	414,38	11.07-11.22	L.D.	1.20-1.35	22,404	4.50-4.65	1540,463	10.50-10.65
L.D.	11.70-11.85	265,385	11.39-11.54	L.D.	1.05-1.20	32,267	4.66-4.81	1329,324	10.65-10.80
62,126	11.85-12.00	44,902	11.51-11.66	L.D.	2.10-2.25	34,037	4.94-5.09	3584,771	10.84-10.99
204,177	12.00-12.15	29,156	11.73-11.88	L.D.	2.25-2.40	94,068	5.11-5.26	1062,183	10.85-11.00
3994,067	12.30-12.45	31,686	11.85-12.00	L.D.	2.40-2.55	2153,609	5.25-5.40	1147,941	11.24-11.39
5651,356	12.45-12.60	53,828	12.30-12.45	L.D.	3.45-3.60	1513,265	5.42-5.57	1029,344	11.54-11.69
5340,994	12.75-12.90	165,19	12.45-12.60	L.D.	3.60-3.75	106,555	5.55-5.70	1813,076	11.54-11.69
1423,673	13.05-13.20	54,521	12.00-12.15	L.D.	4.20-4.35	29,952	5.71-5.86	568,512	11.85-12.00
1166,965	13.20-13.35	1459,17	12.78-12.93	L.D.	4.65-4.80	68,122	5.85-6.00	1062,458	11.99-12.14
7453,914	13.65-13.80	659,866	12.85-13.00	L.D.	4.80-4.95	24,773	5.99-6.14	9211,304	12.66-12.81
4374,719	13.80-13.95	141,56	13.05-13.20	1658,018	5.03-5.18	22,49	6.15-6.30	6878,65	12.59-12.74
9398,028	13.80-13.95	103,769	13.20-13.35	1682,964	5.10-5.25	19,853	6.31-6.46	9803,565	12.75-12.90
8549,75	13.88-14.03	572,041	14.25-14.40	3990,606	5.55-5.70	22,301	6.46-6.61	5168,247	12.91-13.06
7539,489	14.55-14.70	31,475	13.95-14.10	6173,989	5.10-5.25	936,174	7.50-7.65	7077,925	13.15-13.30
5905,889	14.70-14.85	398,281	14.40-14.55	2186,759	5.85-6.00	193,999	7.65-7.80	2962,815	13.20-13.35
7115,672	15.30-15.45	1054,671	14.55-14.70	2465,58	6.00-6.15	482,727	7.79-7.94	2814,009	14.43-14.58
1039,096	15.45-15.60	12,93	15.08-15.23	4323,923	5.70-5.85	200,891	7.91-8.06	5207,503	13.65-13.80
2443,891	15.60-15.75	20,316	15.15-15.30	1506,998	6.30-6.45	91,842	8.12-8.27	6923,84	13.92-14.07
1221,443	15.75-15.90	L.D.	15.10-15.25	861,953	6.75-6.90	714,602	8.25-8.40	9078,864	13.95-14.10
8639,275	16.05-16.20	23,027	15.15-15.30	1093,406	7.05-7.20	2741,067	8.40-8.55	4226,722	14.41-14.56
128,553	16.20-16.35	L.D.	15.25-15.40	1062,778	6.90-7.05	1743,028	8.55-8.70	8850,998	14.80-14.95
35,414	16.35-16.50	12,06	15.60-15.75	2149,883	7.50-7.65	2785,979	8.75-8.90	172,922	15.67-15.82
116,866	16.50-16.65	16,649	15.45-15.60	1815,076	7.35-7.50	1845,697	8.85-9.00	1289,789	15.14-15.29
L.D.	16.65-16.80	L.D.	14.57-14.72	1343,974	7.65-7.80	2067,418	9.00-9.15	514,514	15.60-15.75
L.D.	16.80-16.95	L.D.	15.90-16.05	2101,627	8.25-8.40	1640,844	9.21-9.36	-	-
L.D.	16.50-16.65	L.D.	16.05-16.20	2026,586	7.80-7.95	1304,729	9.21-9.36	-	-
-	-	L.D.	16.20-16.35	6151,49	8.40-8.55	796,793	9.42-9.57	-	-
-	-	L.D.	16.35-16.50	583,211	7.95-8.10	1858,469	9.76-9.91	-	-
-	-	-	-	25,343	8.65-8.80	1397,023	9.89-10.04	-	-

* L.D. - Abaixo do limite de detecção

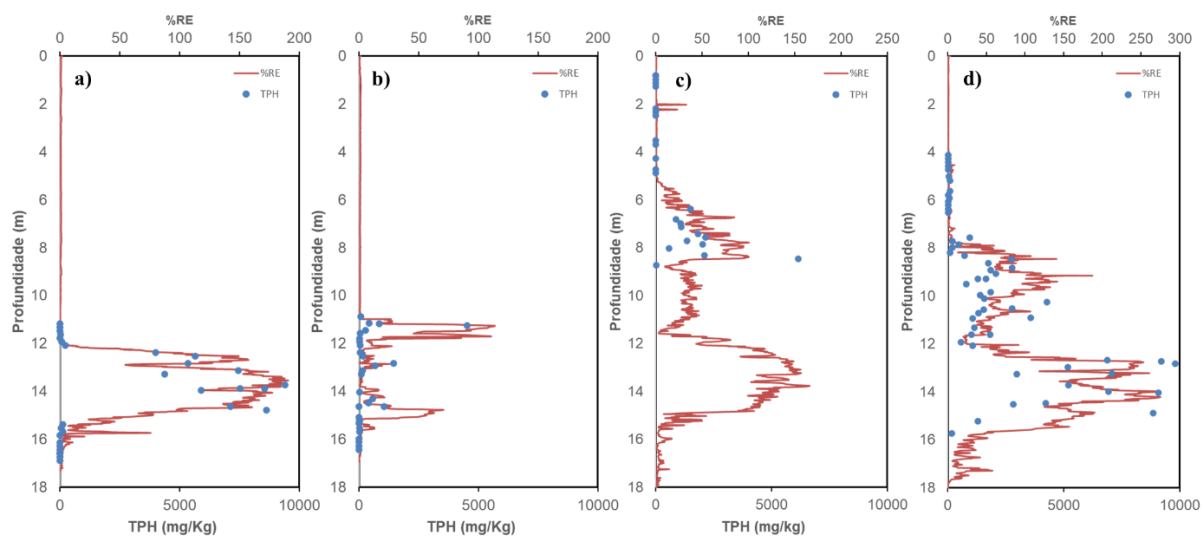


Figura 43 – Comparação da concentração de %RE e TPH nos quatro pontos avaliados: a) LIF-23, b) LIF-25, c) LIF-30, d) LIF-33.

7. MODELO EMPÍRICO PARA CÁLCULO DO VOLUME DE LNAPL

O modelo empírico foi desenvolvido por meio da plotagem dos valores de concentração de TPH nas amostras de solo e os valores de %RE de ensaios de LIF (LIF- 23, LIF-25, LIF-30 e LIF-33), visando obter um gráfico de correlação/dispersão. Por meio desse gráfico pode-se conseguir o melhor ajuste possível, considerando o maior valor do coeficiente de determinação (R^2), a fim de obter-se uma função ajustada que possibilite converter os valores de %RE, em cada perfil de LIF, em concentrações equivalentes de TPH.

Visando obter o volume total estimado de LNAPL presente na área, foram inicialmente processados os dados de LIF associados à presença de contaminantes em subsuperfície, de forma a obter-se o volume da contaminação com base nos valores de %RE obtidos pelos ensaios LIF. Posteriormente, com base no resultado da correlação entre os valores de %RE e concentração de TPH, calculou-se a massa de LNAPL.

Para estimar o volume total de LNAPL, foram integradas as estimativas de TPH derivadas de 50 ensaios LIF utilizando o aplicativo Leapfrog®. A estimativa dos valores de %RE em pontos não amostrados foi realizada pelo método de interpolação *Radial Basis Function* (RBF), técnica utilizada para aproximar e interpolar pontos de dados no espaço multidimensional.

A interpolação RBF tem várias vantagens sobre outros métodos de interpolação (GHOSH e NAG, 2001), podendo lidar com dados espaçados irregularmente sem a necessidade de uma grade estruturada. Também é adequado para problemas de alta dimensão e pode fornecer interpolações suaves. O método é baseado na utilização de funções de base radial, que são funções matemáticas que dependem apenas da distância de um ponto central. O processo de interpolação RBF envolve três etapas principais: seleção de funções de base, determinação dos pesos associados a cada função e avaliação dos valores interpolados nos locais desejados. Na primeira etapa, o uso do RBF compreende a escolha das funções de base. Uma Base Radial, ϕ , é aquela cuja saída é simétrica em torno de um centro associado, μ_c . A função mais comumente usada é a função gaussiana, dada por:

$$\phi(x) = \exp(-\varepsilon r^2) \quad (2)$$

Onde r é a distância entre o ponto central e o ponto de dados que está sendo interpolado, e ε é um parâmetro que define a forma da função de base.

A etapa seguinte é determinar os pesos associados a cada função. Os pesos podem ser obtidos resolvendo o seguinte conjunto de N equações lineares simultâneas, para encontrar os coeficientes desconhecidos (pesos) da expansão:

$$\begin{bmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \cdots & \phi_{1N} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \cdots & \phi_{2N} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{N1} & \phi_{N2} & \cdots & \phi_{NN} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \\ \vdots \\ t_N \end{bmatrix} \quad (3)$$

Onde:

$$\phi_{ij} = \phi(\|x^i - x^{ij}\|), \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

A partir do emprego dos pesos determinados, os valores interpolados podem ser obtidos avaliando as funções de base nos locais desejados e combinando-os com os pesos correspondentes. O valor interpolado em um determinado local x pode ser expresso como combinações lineares dos RBFs escolhidos:

$$f(x) = \sum w_i * \phi(\|x - x_i\|) \quad (5)$$

Onde w_i são os pesos, ϕ representa a função base selecionada e x_i são os valores conhecidos nos diversos pontos amostrais.

Assumindo que a massa de TPH representa uma massa equivalente de LNAPL no bloco i , o volume de LNAPL em cada bloco pode ser estimado multiplicando-se o valor de TPH por %RE *versus* o volume do bloco e a densidade do solo no bloco i .

Portanto, o volume de LNAPL pode ser estimado somando-se o LNAPL em n blocos do modelo.

$$V_{LNAPL} = \sum_{i=1}^n \left(TPH \cdot (V_i \cdot \beta_{soil,i}) \right) / \beta_{LNAPL} \quad (6)$$

A dispersão entre os valores de TPH mensuradas em amostras de solo e %RE nos ensaios LIF-23, LIF-25, LIF-30 e LIF-33, bem como a curva ajustada por regressão não-linear, com um R^2 de 0,75, podem ser observados na Figura 44.

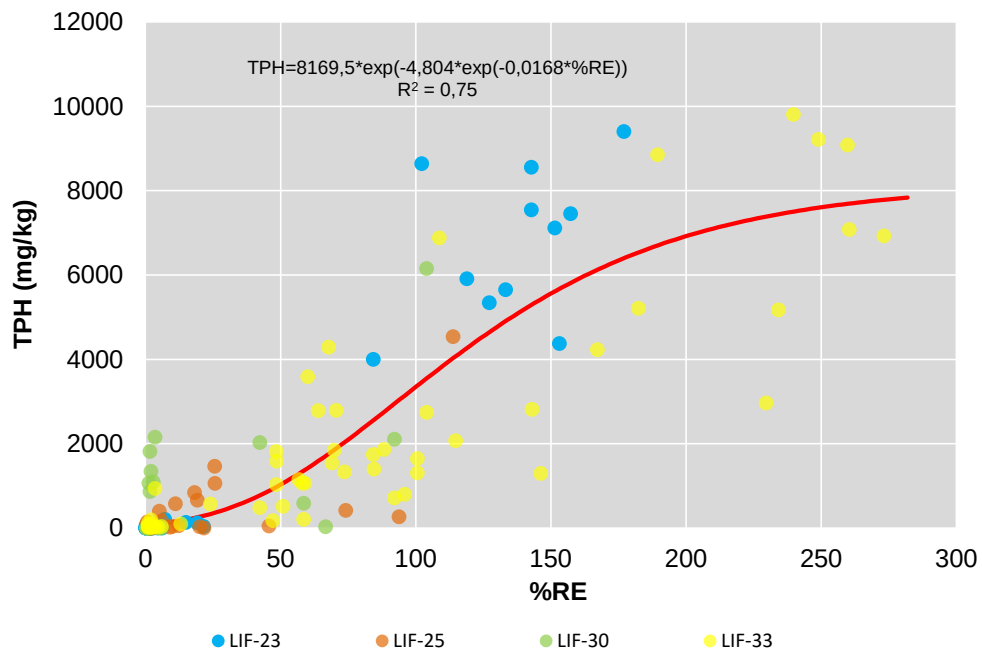


Figura 44 – Gráfico de dispersão e ajuste de função não-linear entre os valores de TPH e %RE dos ensaios de LIF-23, LIF-25, LIF=30 e LIF-33, com um R^2 de 0,75.

A partir desta regressão foi possível determinar a equação empírica (Equação 7), que permite estimar os valores de TPH e, conseqüentemente, a massa de LNAPL em uma massa específica de solo.

$$TPH = 8.169,5e^{-4,804e^{-0,0168\cdot \%RE}} \quad (7)$$

A massa de LNAPL em cada bloco foi somada usando a Equação 6 para obter a massa total estimada de LNAPL na pluma, resultando em 489.248,77 kg (Figura 45). Assumindo que a massa de LNAPL é equivalente a TPH e considerando uma densidade média dos subprodutos de petróleo que ocorrem na área de estudo de 0,8 g/cm³ (Tabela 6), o volume estimado de LNAPL é de 611,56 m³ (Equação 8).

$$densidade\ LNAPL = \frac{massa\ LNAPL}{volume\ estimado\ LNAPL} \quad (8)$$

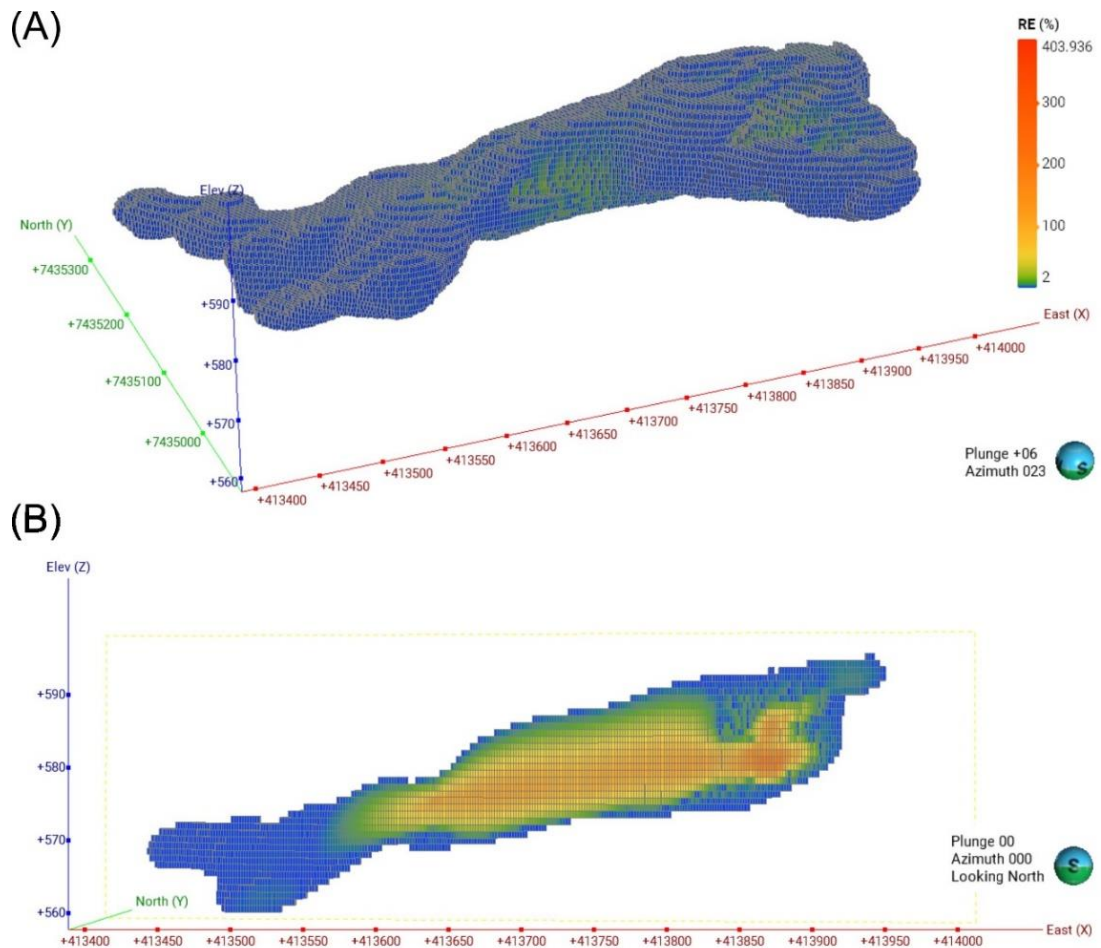


Figura 45 – Modelo de bloco para estimativa do volume LNAPL na área de estudo.

Tabela 6 – Valores de densidade de alguns subprodutos do petróleo (LUZ, 2019; NETO, 2023).

Fluido	Densidade (g/cm³)
Benzeno	0,88
Gasolina	0,75
Óleo lubrificante	0,88
Biodiesel (B-100)	0,88
QAV	0,75
Diesel	0,82
Etanol	0,79
Acetona	0,79
Petróleo leve (> 30° API)	0,72
Petróleo leve (< 21° API)	0,92

8. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em 50 ensaios de LIF possibilitaram realizar um diagnóstico preciso da distribuição do LNAPL no meio poroso, tendo sido identificada a presença de fonte ativa, principalmente por meio dos LIFs realizados próximo à tubulação de esgoto oleoso (LIF-05, LIF-06, LIF-08, LIF-09, LIF-10, LIF-30, LIF-31, LIF-32, LIF-33, LIF-34, LIF-35, LIF-36 e LIF-37), onde se pode observar a presença de contaminantes desde porções rasas até profundas. Já o perfil gerado com os resultados dos LIFs-42, 08, 01, 38, 39 e 45 mostra a migração do contaminante a partir da fonte ativa até as margens do córrego Alambari, onde foi identificada a presença de uma contaminação, possivelmente oriunda de outra fonte, conforme observado nos LIFs-42 a 50. Tais resultados forneceram à Refinaria subsídios importantes para o gerenciamento da área contaminada.

A delimitação tridimensional da contaminação possibilitou calcular a massa de LNAPL presente na área, assim como o seu posicionamento em relação ao nível d'água, permitindo com isso melhor embasar a operação e mesmo a otimização do processo de remediação.

Os resultados dos perfis de permeabilidade obtidos a partir dos 14 ensaios de HPT demonstraram a grande heterogeneidade da área de estudo, reforçando a importância da aplicação das ferramentas de alta resolução para melhor desenho do MCA.

O desenvolvimento da metodologia para cálculo da massa de contaminante, utilizando os valores de %RE correlacionados com as concentrações de TPH, oriundas das 151 amostras de solo junto a 4 perfis de LIF (LIFs, 23, 25, 30 e 33), possibilitou estimar o volume de LNAPL presente na área em 611,56 m³. Com isso, apesar da influência da heterogeneidade no resultado, o que pode ter causado a obtenção de um coeficiente de determinação (R^2) de 0,75 entre os valores de %RE e TPH, acredita-se que esta metodologia pode ser utilizada em caracterização de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, principalmente, se consideradas as

incertezas nos cálculos de balanço de massa utilizados atualmente, auxiliando assim as tomadas de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATTEIA, O.; PALMIER, C.; SCHÄFER, G. On the influence of groundwater table fluctuations on oil thickness in a well related to an LNAPL contaminated aquifer. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 223, p. 103476, 2019.

BORDIGNON, R.; TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K.; HESPANHOL, E. C. B. Caracterização isotópica de CO₂ dissolvido em águas subterrâneas em área contaminada por querosene de aviação, município de Paulínia (SP). **Águas Subterrâneas**, 29(3), 301-314, 2015.

BRASIL, Presidência da República. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, DF, dez 1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9605.htm>. Acesso em: 07 de junho de 2022.

CAMPOS NETO, M. da C.; BASEI, M. A. S. Evolução estrutural brasileira do nordeste de São Paulo: dobramentos superpostos e esboço estratigráfico e tectônico. Simpósio Regional de Geologia, v. 4, p. 61-78, 1983.

CARVALHO, Ancilla Maria Almeida; VIDAL, Alexandre Campana; KIANG, Chang Hung. Delimitação do embasamento da Bacia de Taubaté. **Geologia USP. Série Científica**, v. 11, n. 1, p. 19-32, 2011.

CENTRO NACIONAL DE MONITORAMENTO E ALERTAS DE DESASTRES NATURAIS – CEMADEN. **Mapa Interativo da Rede Observacional para Monitoramento de Risco de Desastres Naturais do CEMADEN – Estação do Parque Tecnológico de São José dos Campos – SP**. Disponível em: <http://www2.cemaden.gov.br/mapainterativo/>. Acessado em 03 de junho de 2023.

CHATZIS, Ioannis et al. Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 23, n. 02, p. 311-326, 1983.

CHERRY, J. PARKER, B. **DNAPL Contamination on Groundwater**. Anais do I Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo (CIMAS). São Paulo-SP. Setembro, 2009.

CLIMATE DATA. **Clima São José dos Campos (Brasil)**. Disponível em: <https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/sao-jose-dos-campos-6151/#climate-table>. Acessado em 03 de junho de 2023.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão de Diretoria da CETESB nº 103/2007/C/E, de 07 de fevereiro de 2007**. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão de Diretoria n.º 125/2021/E, de 09 de dezembro de 2021**. Dispõe sobre a Aprovação da Atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea. São Paulo, 1999. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-E-Atualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão de Diretoria n.º 038/2017/C, de 07 fevereiro de 2017**. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº

59.263/2013, e dá outras providências. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em: 24 de maio de 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo, 1999. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 24 de maio de 2022.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, dezembro de 2009. Disponível. em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=601>. Acesso em: 23 de maio de 2022.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000**. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. Brasília, novembro de 2000. Disponível. em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=271>. Acesso em: 23 de maio de 2022.

DAKOTA TECHNOLOGIES. **UVOST Training: LIF data interpretation and UVOST System Review**. Fargo, Dakota do Norte – EUA. Fargo, 2012. 162 slides.

DELIN, Geoffrey N. *et al.* Comparison of local-to regional-scale estimates of ground-water recharge in Minnesota, USA. **Journal of Hydrology**, v. 334, n. 1-2, p. 231-249, 2007.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DAEE. **Estudo de águas subterrâneas da região administrativa 3 (São José dos Campos e Faixa Litorânea), SP**. São Paulo: DAEE, 1977. 175 p

ESTRE AMBIENTAL. **Projeto detalhado de remediação**. Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI. Refinaria Henrique Lage – REVAP. São José dos Campos – SP. 2015. 2361f.

FARR, Ann M.; HOUGHTALEN, R. J.; MCWHORTER, D. B. Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. **Groundwater**, v. 28, n. 1, p. 48-56, 1990.

FERNANDES, F.L. **Arcabouço estrutural e evolução da Bacia de Taubaté - SP**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG. 1993. 147p.

FERNANDES, F. L.; CHANG, H. K. Modelagem gravimétrica da Bacia de Taubaté: vale do rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 19, n. 2, p. 131-144, 2001.

FERNANDES, F. L.; CHANG, H. K. Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté-SP. In: **SBG, Simp. Nac. Est. Tect., 9, International Symposium on Tectonics**. 2003. p. 367-370.

FINKLER, Guilherme Consul. **Uso de técnicas investigativas convencionais e de alta resolução aplicadas na elaboração de um modelo conceitual de uma área contaminada por hidrocarbonetos**. Monografia (Trabalho de Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Porto Alegre - RS, 2018. 45 f.

FLORES, Giancarlo *et al.* Migration of different LNAPLs in subsurface under groundwater fluctuating conditions by the simplified image analysis method. **Journal of Geo-Engineering Sciences**, v. 3, n. 1, p. 15-30, 2016.

FREITAS, Leandro Gomes de. **Aplicação de técnicas de alta resolução para caracterização geoambiental de áreas com ocorrência de gás metano**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2017. 198 f.

FUNDAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP – FUNDUNESP. **Estratégias de caracterização de alta resolução para delimitação e balanço de massa de contaminante.** Relatório Técnico Parcial 1. Rio Claro – SP. 2020. 52 p.

FUNDAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP – FUNDUNESP. **Estratégias de caracterização de alta resolução para delimitação e balanço de massa de contaminante.** Relatório Técnico Parcial 3. Rio Claro – SP. 2022. 158 p.

FUNDAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP – FUNDUNESP. **Modelo conceitual de contaminação da ETDI, Refinaria Henrique Lage (REVAP).** Relatório Técnico. Rio Claro – SP. 2021. 55 p.

FUNDAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP – FUNDUNESP e CENTRO DE PESQUISAS, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO LEOPOLDO AMÉRICO MIGUEZ DE MELLO - CENPES. **Influência do trapeamento na remediação da área do QAV e sua correlação com outras áreas da REPLAN - Resultados de pesquisas e proposta futura.** Apresentação técnica. São Paulo, SP. 2016. 49 slides.

García-Rincón, J., Gatsios, E., Rayner, J. L., McLaughlan, R. G., Davis, G. B. (2020). Laser-induced fluorescence logging as a high-resolution characterization tool to assess LNAPL mobility. *Science of The Total Environment*, 725, 138480.

GEOAMBIENTE. **7º Relatório de Evolução da Remediação.** São José dos Campos – SP. 2022. 1403 f.

GEOKLOCK. **Diagnóstico Detalhado – Fase III e Avaliação de Riscos à Saúde Humana na Área ETDI – Estação de Tratamento de Despejos Industriais.** Refinaria Henrique Lage – REVAP. São José dos Campos – SP. 2009. 1324 f.

GEOPROBE. **Hydraulic Profiling Tool (HPT) - Principles of Operation** Disponível em: <https://geoprobe.com/direct-image/hpt-hydraulic-profiling-tool>. Acesso em: 11/07/2023.

GHOSH, J., NAG, A. An overview of radial basis function networks. ***Radial basis function networks 2: new advances in design***. p. 1-36. Springer-Verlag Berlin Heidelberg Gmgh, 2001

HASUI, Y.; OLIVEIRA, MAF de. Província Mantiqueira–Setor Central. **O Pré-Cambriano do Brasil, São Paulo, Edgard Blücher**, p. 308-344, 1984.

HEALY, R. W.; COOK, P.G. Using groundwater levels to estimate recharge. **Hydrology Journal**, 10, p. 91-109, 2002.

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, p. 135152, 2020.

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

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Instrução Normativa nº 6, de 24 de março de 2014**. Regulamenta o Relatório Anual de Atividades Potencialmente Poluidoras e Utilizadoras de Recursos Ambientais – RAPP. Brasília, março de 2014. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/centrais-de-conteudo/arquivos/arquivos-pdf/ibama-in-06-2014-24-03-2014-rapp-pdf>>. Acesso em: 23 de maio de 2022.

ISLER, E.; TERAMOTO, E. H., BAESSA, M. P. M.; PEDE, M. Z., CHANG, H. K. Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF). **Águas Subterrâneas**, v. 32, n. 3, p. 315-324, 2018.

ISLER, Elias. **Aplicação de Fluorescência Induzida por Laser (LIF) em área contaminada por querosene de aviação**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP. Rio Claro, 2020. 143 f.

ISTITUTO PER L'ENERGETICA E LE INTERFASI – IENI. **Optical diagnostic techniques in combustion**. Disponível em: <http://www.ieni.mi.cnr.it/research-themes/reactive-systems-and-advanced-diagnostics/opticaldiagnostic-techniques-in-combustion>. Acesso em 11 de julho de 2022.

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

JEONG, Jaehak; CHARBENEAU, Randall J. Diffusion wave model for simulating storm-water runoff on highway pavement surfaces at superelevation transition. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 136, n. 10, p. 770-778, 2010.

JULIANI, Caetano; BELJAUSKIS, P.; SCHORSCHER, Johann Hans Daniel. Petrogênese do vulcanismo e aspectos metalognéticos associados: grupo Serra do Itaberaba na região de São Roque - SP. **Resumos e Breves Comunicações**, 1986.

KRAHENBUHL, F. M., TERAMOTO, E. H., KIANG, C. H. (2018). Aplicação do método de fluorescência induzida por laser na caracterização de áreas contaminadas com resíduos oleosos. **Águas Subterrâneas**, 32(1), 79-90.

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

L'APICCIRELLA, Emanuel et al. **Hidrogeoquímica de São José dos Campos, Jacareí e Caçapava, no Vale do Paraíba do Sul**. XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Campinas – SP. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/28727/18634>. Acesso em 13 de abril de 2023.

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.

LENHARD, R. J.; OOSTROM, M.; DANE, J.H. A constitutive model for air–NAPL–water flow in the vadose zone accounting for immobile, non-occluded (residual) NAPL in strongly water-wet porous media. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 73, p. 283-304, 2004.

LENHARD, R. J.; RAYNER, J.L.; DAVIS, G.B. A practical tool for estimating subsurface LNAPL distributions and transmissivity using current and historical fluid levels in groundwater wells: effects of entrapped and residual LNAPL. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 205, p. 1-11, 2017.

LENHARD, R. J.; LARI, K. S.; RAYNER, J.L.; DAVIS, G.B. Evaluating an Analytical Model to Predict Subsurface LNAPL Distributions and Transmissivity from Current and Historic Fluid Levels in Groundwater Wells: Comparing Results to Numerical Simulations. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v.38, n.1, p. 75-84, 2018.

LUZ, Gelson. **Densidade do Petróleo**. Materiais por Gelson Luz, [s. l], 2019. Disponível em: <https://www.materiais.gelsonluz.com/2019/04/densidade-do-petroleo.html>. Acesso em: 27/06/2023.

MANCINI, F. **Estratigrafia e aspectos da tectônica deformadora da Formação Pindamonhangaba, Bacia de Taubaté, SP**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências. São Paulo - SP, 1995. 107 p.

MARÉCHAL, Jean-Christophe et al. Combined estimation of specific yield and natural recharge in a semi-arid groundwater basin with irrigated agriculture. **Journal of Hydrology**, v. 329, n. 1-2, p. 281-293, 2006.

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

MARQUES, A. Evolução tectono-sedimentar e perspectivas exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, v. 4, n. 3, p. 253-262, 1990.

MARTIN, Travis; St. GERMAIN, Randy. **Direct Push Site Characterization of NAPL with Laser-Induced Fluorescence (LIF)**. North American Environmental Field Conference & Exposition. Tampa, Flórida – EUA. Tampa, 2008. 69 slides.

McCALL, Wes. **Tech Guide for Calculation of Estimated Hydraulic Conductivity (Est. K) Log from HPT Data**. 2010. Disponível em: <https://geoprobe.com/literature/tech-guide-estimating-k-using-hpt>. Acesso em: 09/04/2023.

MERCER, James W.; COHEN, Robert M. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 6, n. 2, p. 107-163, 1990.

MOTIDOME, Mario Juiti. **Geologia do complexo Embu na região entre Santa Isabel e Biritiba-Mirim, SP**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências. São Paulo, 1992. 172 p.

NETO, A.A.D. **Refino de Petróleo e Petroquímica**, [s. l], 2023. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf. Acesso em: 27/06/2023.

NETO, Dagmar C.; CHANG, Hung K.; VAN GENUCHTEN, Martinus Th. A mathematical view of water table fluctuations in a shallow aquifer in Brazil. **Groundwater**, v. 54, n. 1, p. 82-91, 2016.

OLIVEIRA, Cícero Azzi de. **Turfa de São José dos Campos: estado de São Paulo**. Informe de Recursos Minerais. Série Oportunidades Minerais - Exame Atualizado de Projeto, nº 24. São Paulo : CPRM, 2001.

OTERO, M.E., ABREU A.E.S. 2016. Determinação da condutividade hidráulica com tecnologias Direct Push: vantagens e desvantagens. **Terræ**, 13(1-2):31-38.

PADILHA, A. L. et al. Geophysical constraints on tectonic models of the Taubaté Basin, southeastern Brazil. **Tectonophysics**, v. 196, n. 1-2, p. 157-172, 1991.

PEDE, M.A.Z. **Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP. Rio Claro. 2009.141 f.

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

PERROTA, M. M. *et al.* **Mapa Geológico de São Paulo**, Escala 1: 750.000, SIG. São Paulo, Convênio CPRM/Secretaria de Energia. Recursos Hídricos e Saneamento do Estado de São Paulo, 2005.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS. **REVAP**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-henrique-lage-revap.htm>. Acesso em: 11/07/2022.

PREFEITURA DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS – PSJC. Plano Diretor de São José dos Campos – Mapas Temáticos. Disponível em: <http://planodiretor.sjc.sp.gov.br/mapas-tematicos/2>. Acesso em: 25 de março de 2023.

RICCOMINI, Claudio. **O rift continental do sudeste do Brasil**. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências, São Paulo SP. 1989. 319 f.

RICCOMINI, Claudio; SANT'ANNA, Lucy Gomes; FERRARI, André Luiz. Evolução geológica do rift continental do sudeste do Brasil. **Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**, p. 383-405, 2004.

RIYIS, Marcos Tanaka. **Contribuição para Investigação de Áreas Contaminadas com Abordagem de Alta Resolução**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2019. 162 f.

SANTOS, Aline Diorio dos Santos *et al.* **Aprimoramento de modelo conceitual da área através do uso de ferramentas de investigação de alta resolução**. Centro

universitário SENAC – Curso de pós-graduação em Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2015.

SÃO PAULO, Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo – ALESP. **Decreto Estadual nº 59.263/2013, de 05 de junho de 2013**. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59263-05.06.2013.html>>. Acesso em: 25 de maio de 2022.

SÃO PAULO, Secretaria do Estado do Meio Ambiente – SMA. **Resolução SMA nº 10, de 8 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre a definição das atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas. Disponível em: <<http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/legislacao/2017/02/resolucao-sma-010-2017-definicao-das-atividades-potencialmente-geradoras-de-areas-contaminadas.pdf>>. Acesso em: 25 de maio de 2022.

SÃO PAULO, Secretaria do Estado do Meio Ambiente – SMA. **Resolução SMA nº 11, de 8 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre a definição das regiões prioritárias para a identificação de áreas contaminadas. Disponível em: <<http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/legislacao/2017/02/resolucao-sma-011-2017-definicao-das-regioes-prioritarias-e-identificacao-das-areas-contaminadas.pdf>>. Acesso em: 25 de maio de 2022.

STEFFY, D. A.; JOHNSTON, C. D.; BARRY, D. 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.

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

SUTHERSAN, Suthan; HORST, John; SCHNOBRICH, Matthew; WELTY, Nicklaus; MCDOUGH, Jeff. **Remediation Engineering: Design Concepts**. Second edition. 2017

TERAMOTO, E. H.; VOGT, C.; BAESSA, M.P.M.; POLESE, L.; SORIANO, A.U.; CHANG, H.K.; RICHNOW, H.H. Dynamics of hydrocarbon mineralization characterized by isotopic analysis at a jet-fuel-contaminated site in subtropical climate. **Journal of Contaminant Hydrology**, 234, 103684, 2020b.

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 Contaminant 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.019>

TERAMOTO, E.H.; PEDE, M.A.Z.; CHANG, H.K. Impact of water table fluctuations on the seasonal effectiveness of the pump-and-treat remediation in wet–dry tropical regions. **Environmental Earth Sciences**, 79 (18), p. 1 - 15. 2020a.

TERAMOTO, E. H.; ISLER, E.; POLESE, L.; BAESSA, M.P.M.; CHANG, H.K. LNAPL saturation derived from laser induced fluorescence method. **Science of the Total Environment**, 683, p. 762 – 772. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.262>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2007a). **Method 3550: ultrasonic extraction**. Washington DC: EPA Methods.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2007b). **Method 8015C: nonhalogenated organics by gas chromatography**. Washington DC: EPA Methods.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). ***Current Perspectives in Site Remediation and Monitoring: Using the Triad Approach to Improve the Cost-Effectiveness of Hazardous Waste Site Cleanups***. EPA-542-R-01-016.2001. Disponível em <http://clu.in.org/download/char/triad2.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2022.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). ***What is HRSC?***. Disponível em <http://clu.in.org/characterization/technologies/hrsc/hrscintro.cfm>. 2013. Acesso em 20/05/2022.

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***, 158, 154-165. 2019.

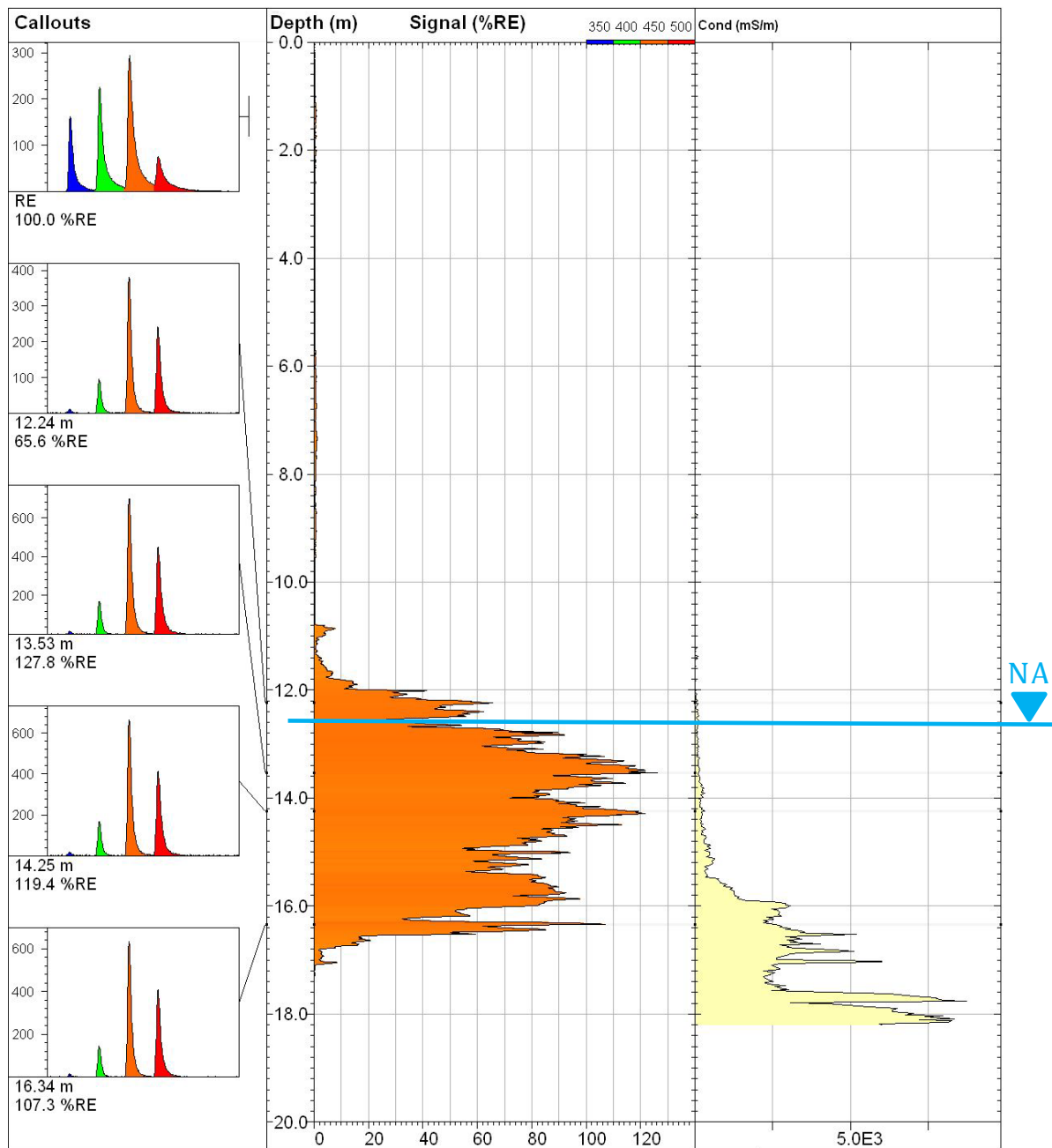
WELTY, Niklaus; QUINNAN, Joseph. **Smart Characterization. Increasing your Return on Investigation**. Arcadis, 2017.

ANEXOS

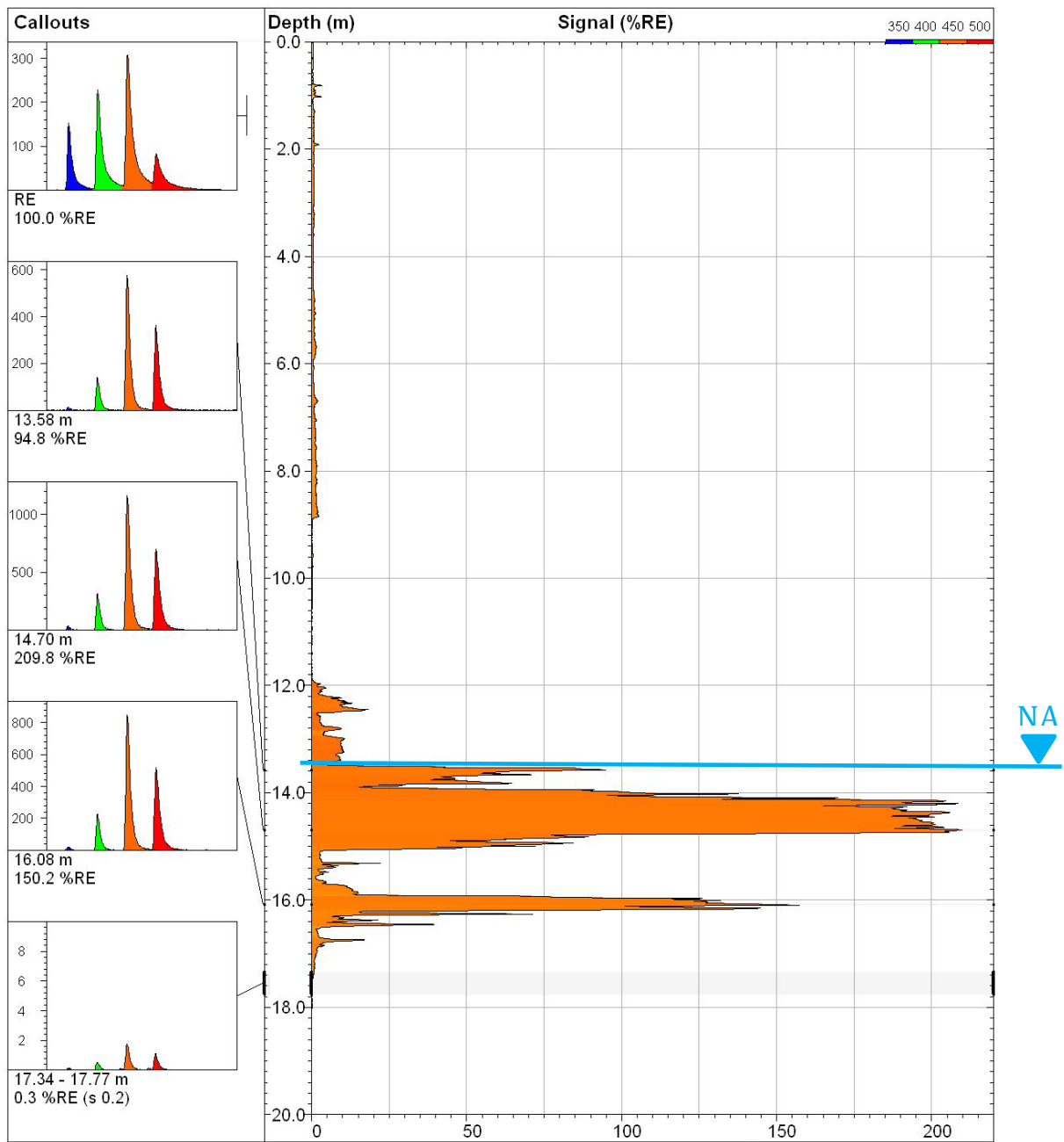
ANEXO A

LOGS DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (LIF)

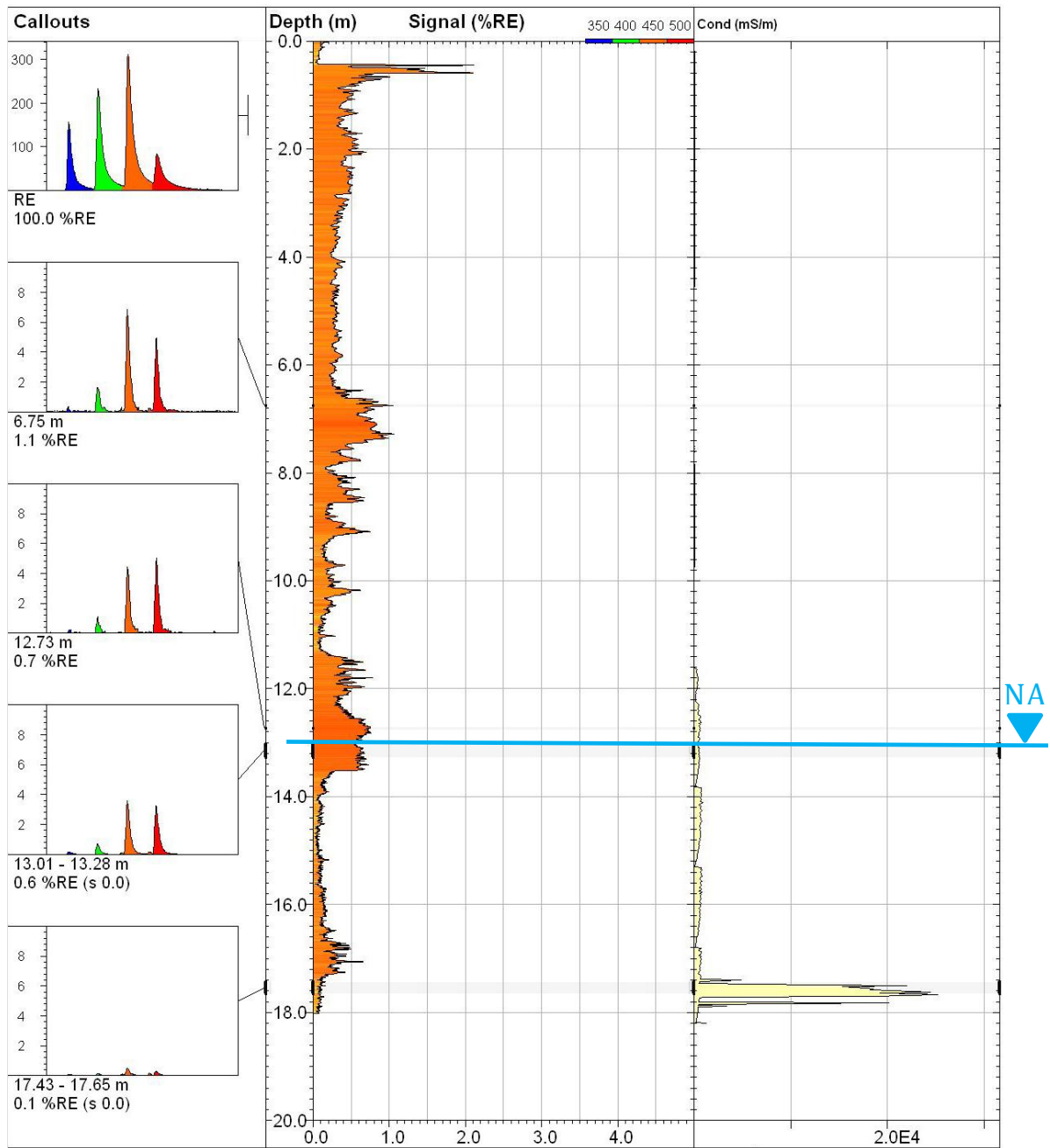
LIF-01



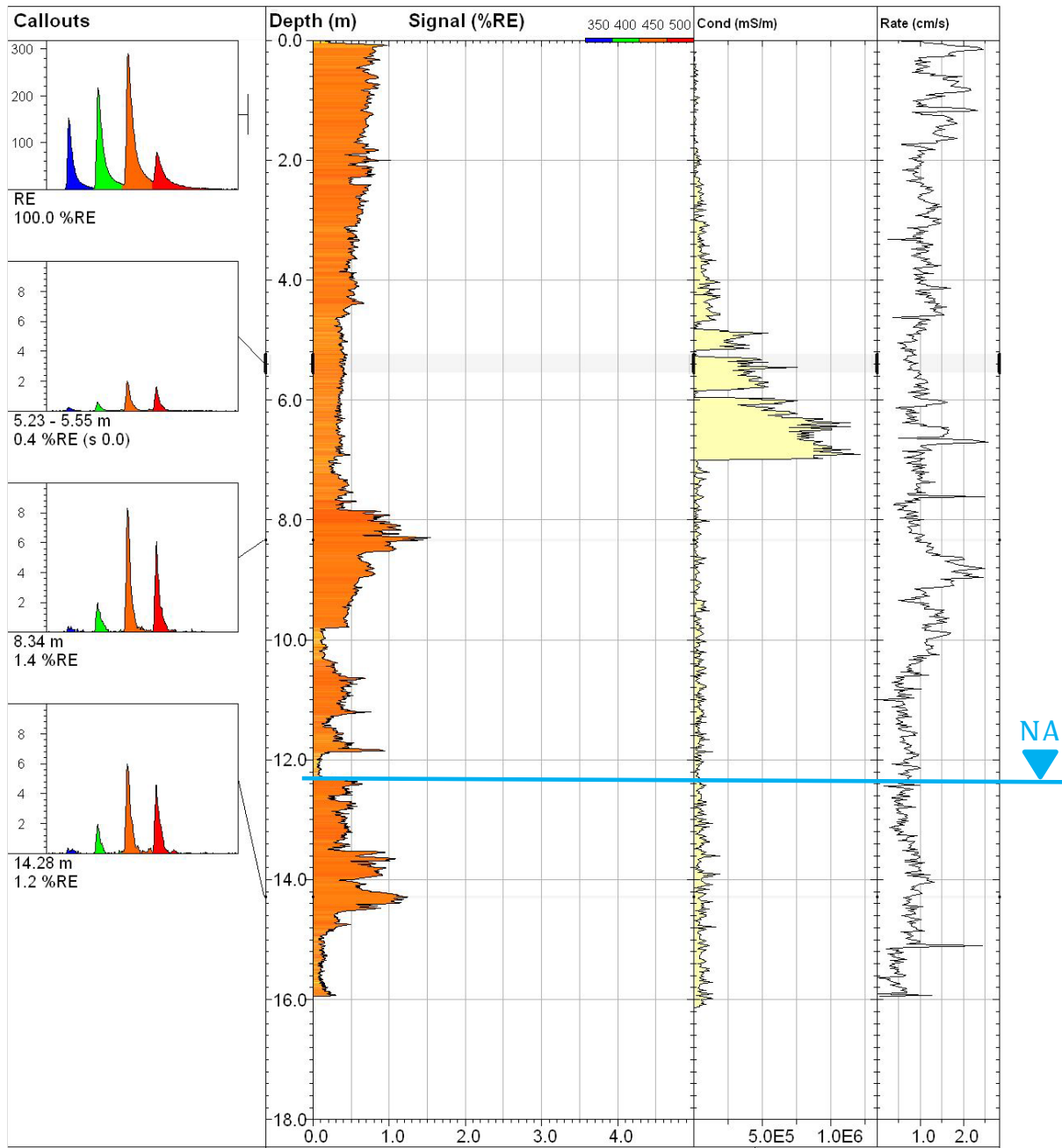
LIF-02



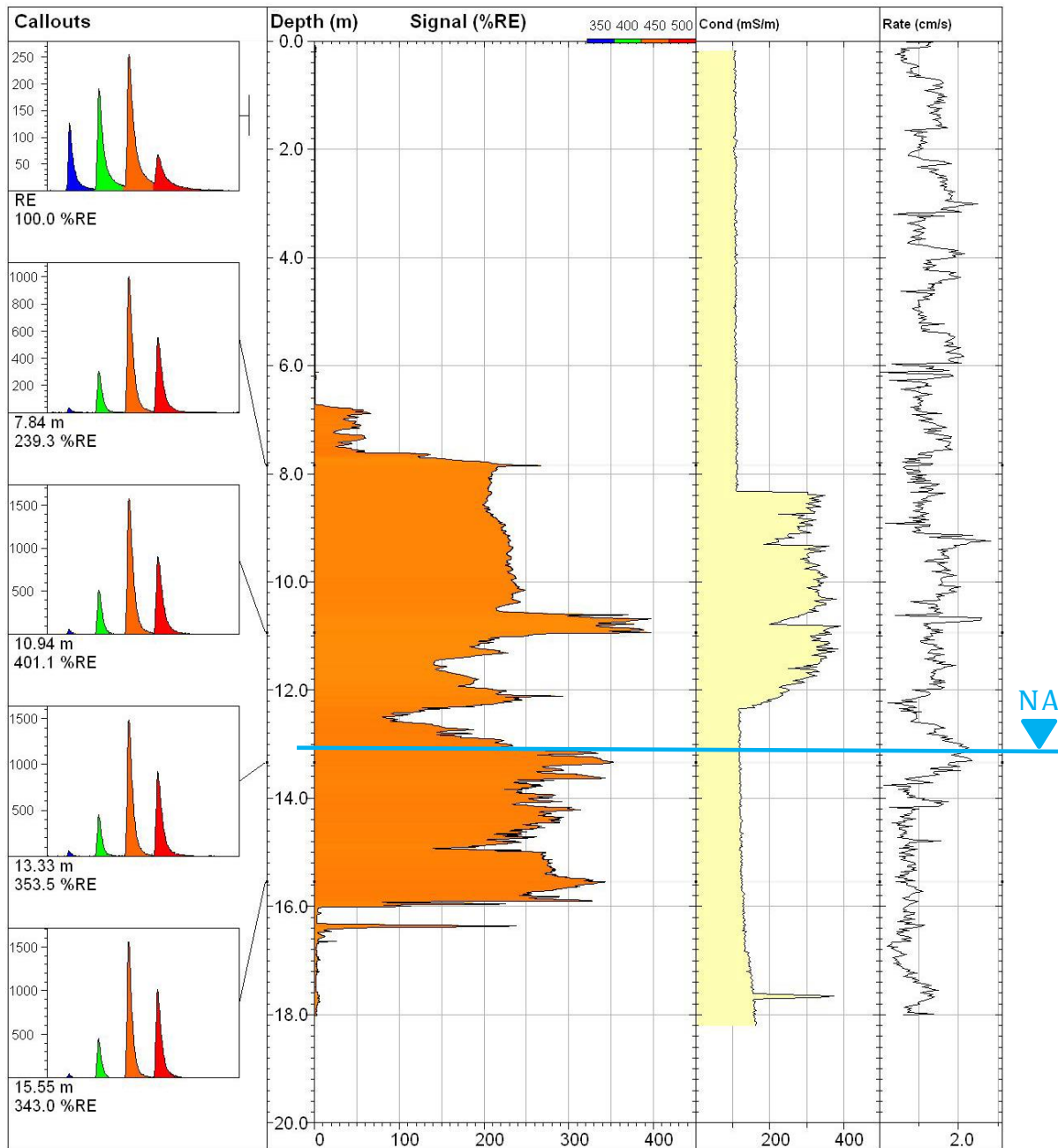
LIF-03



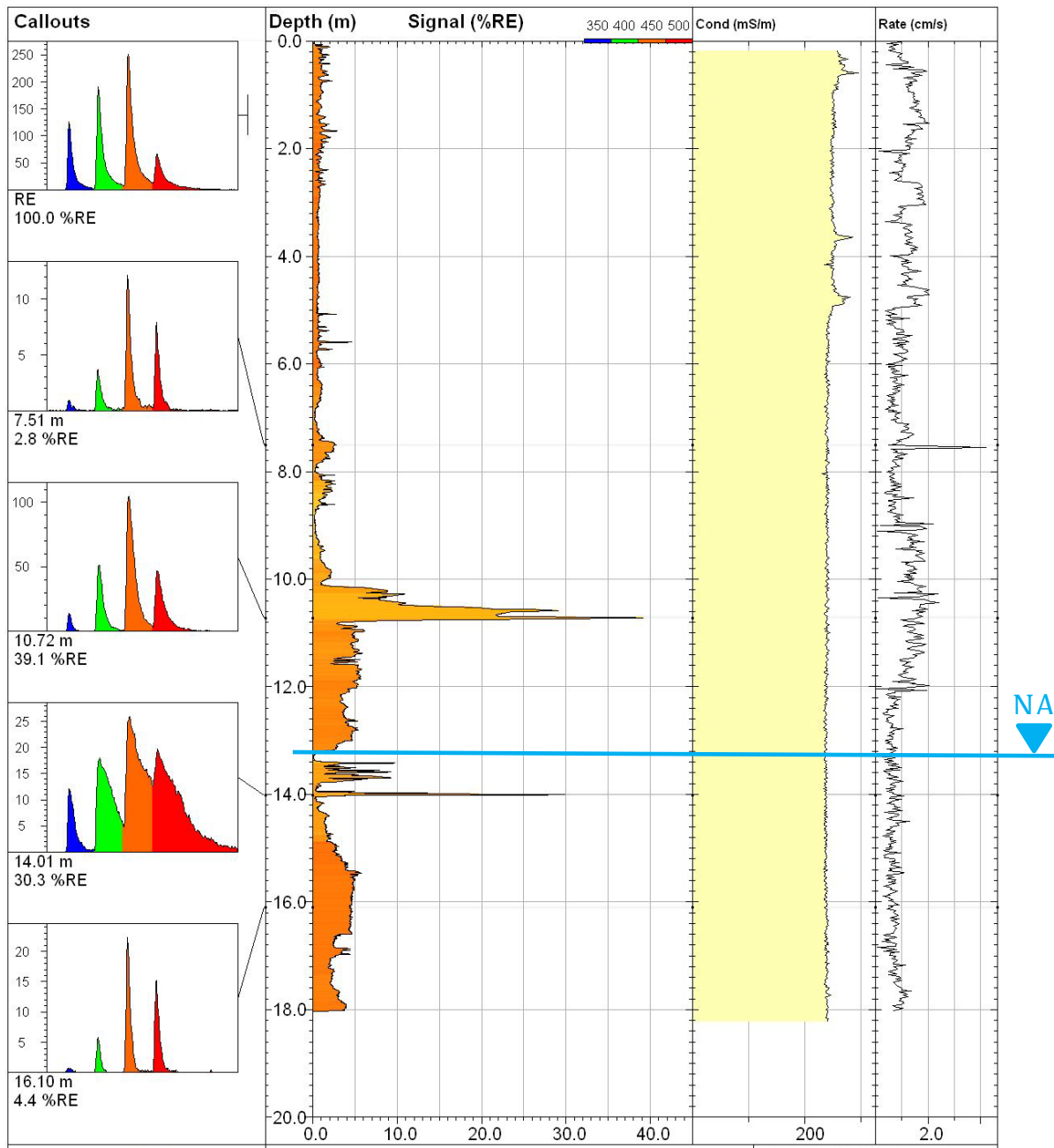
LIF-04



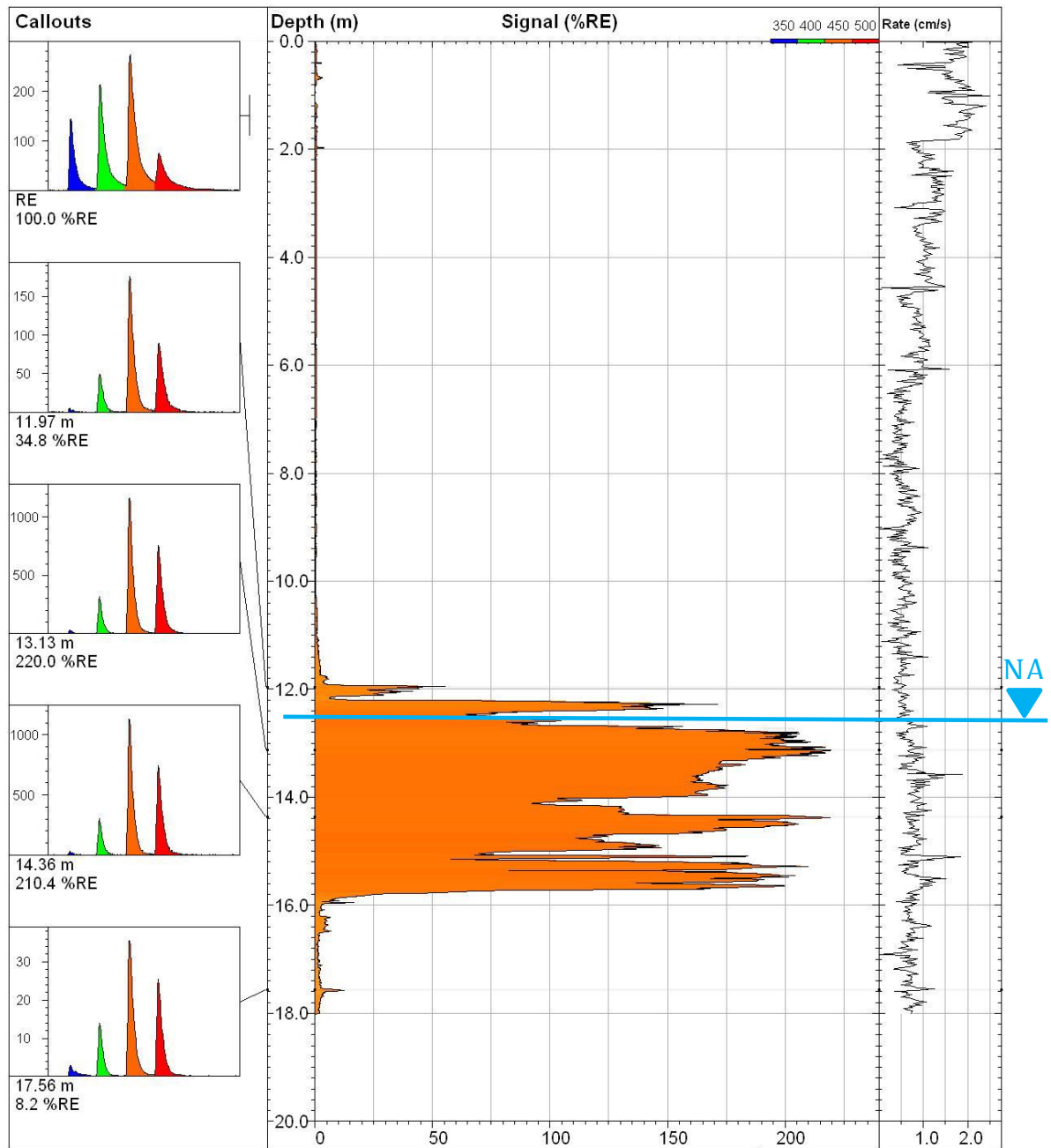
LIF-05



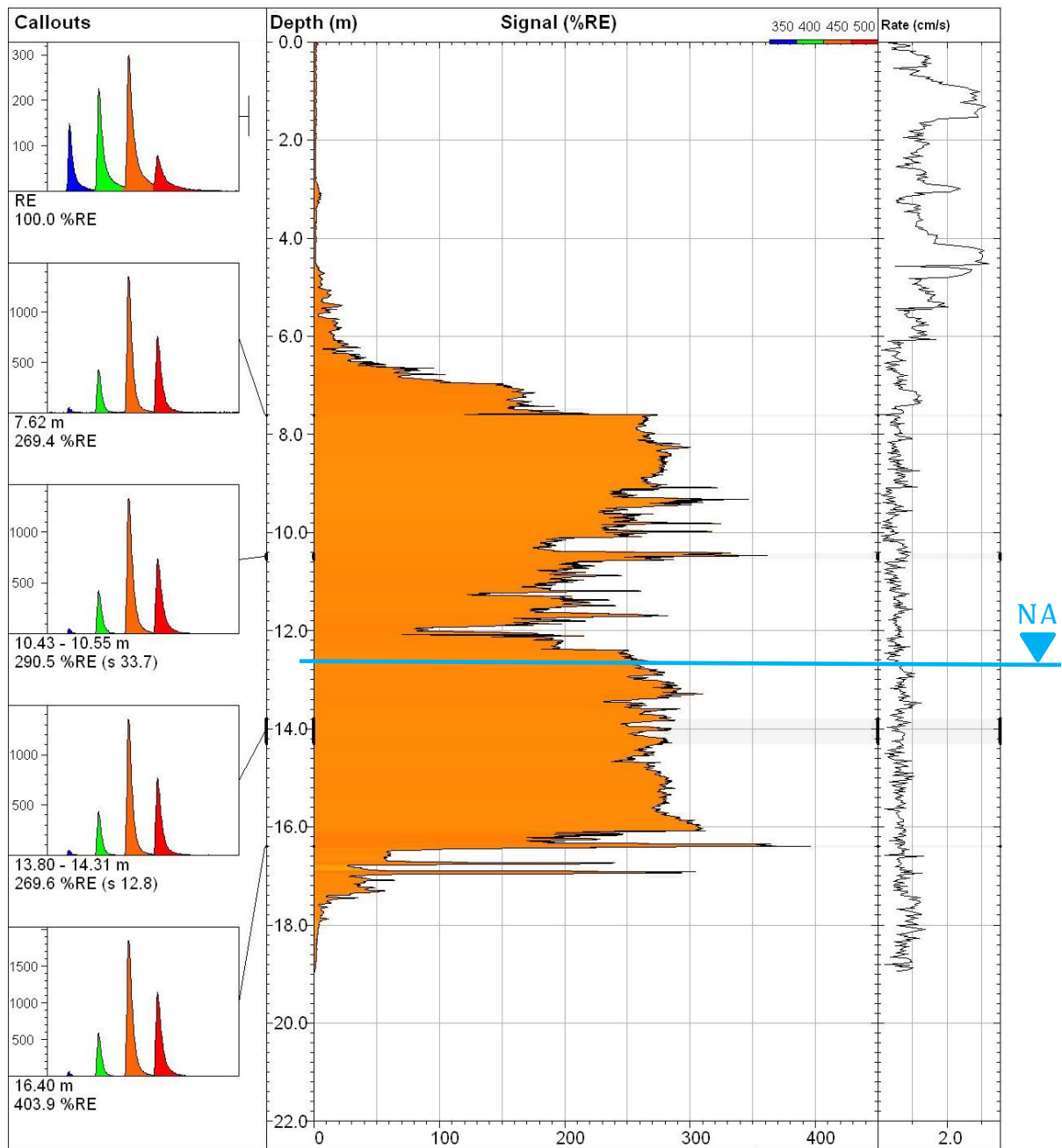
LIF-06



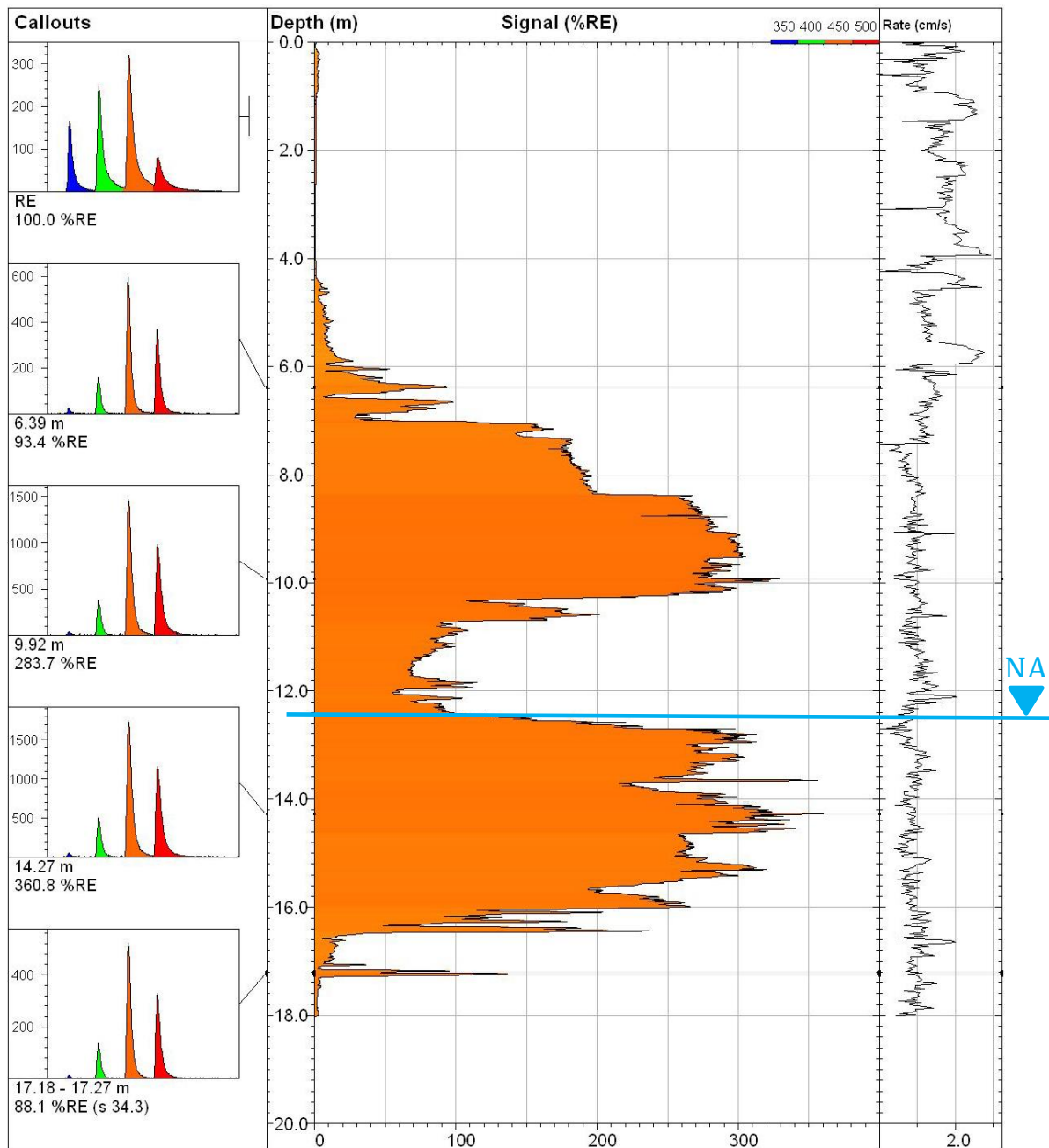
LIF-07



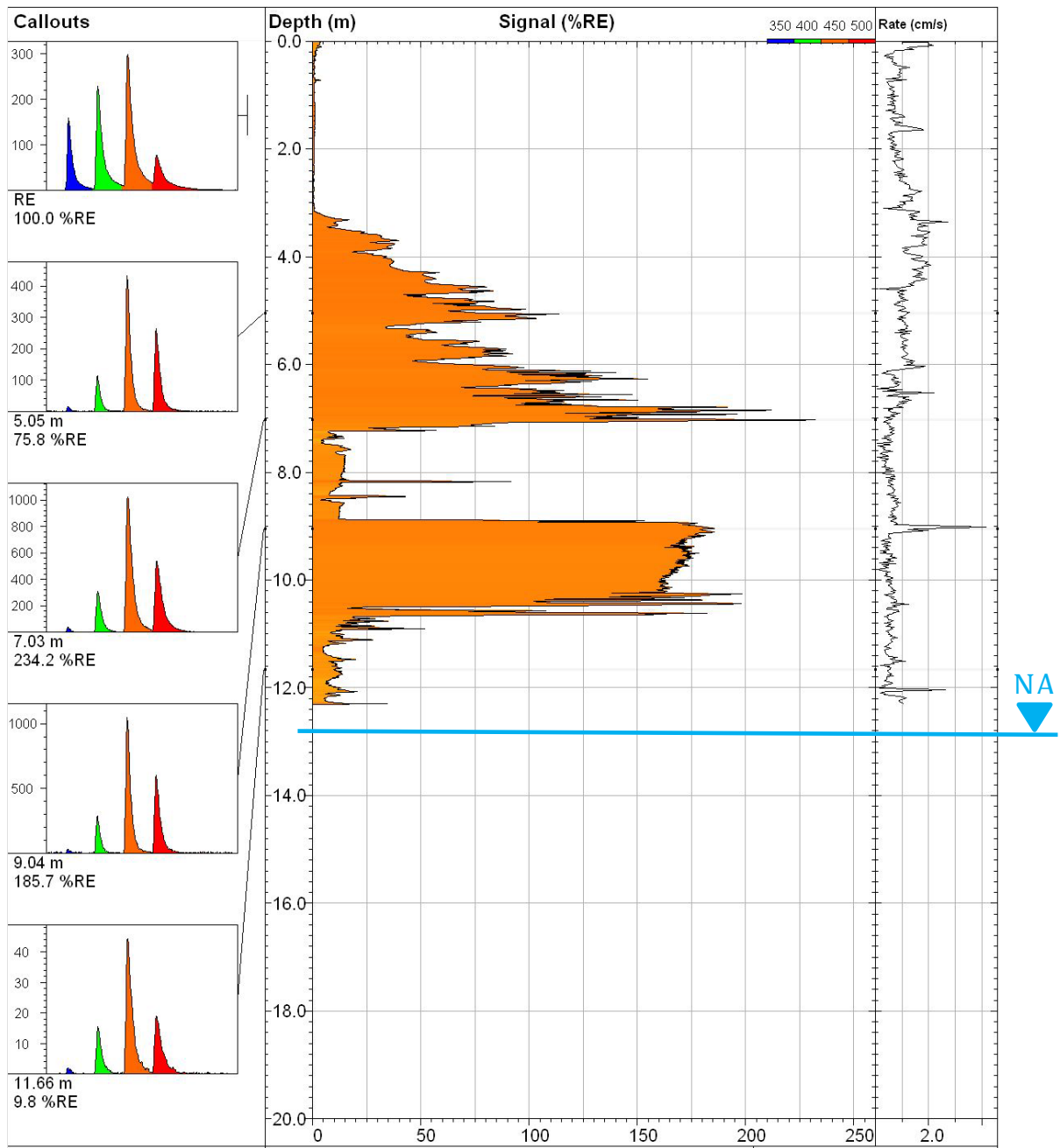
LIF-08



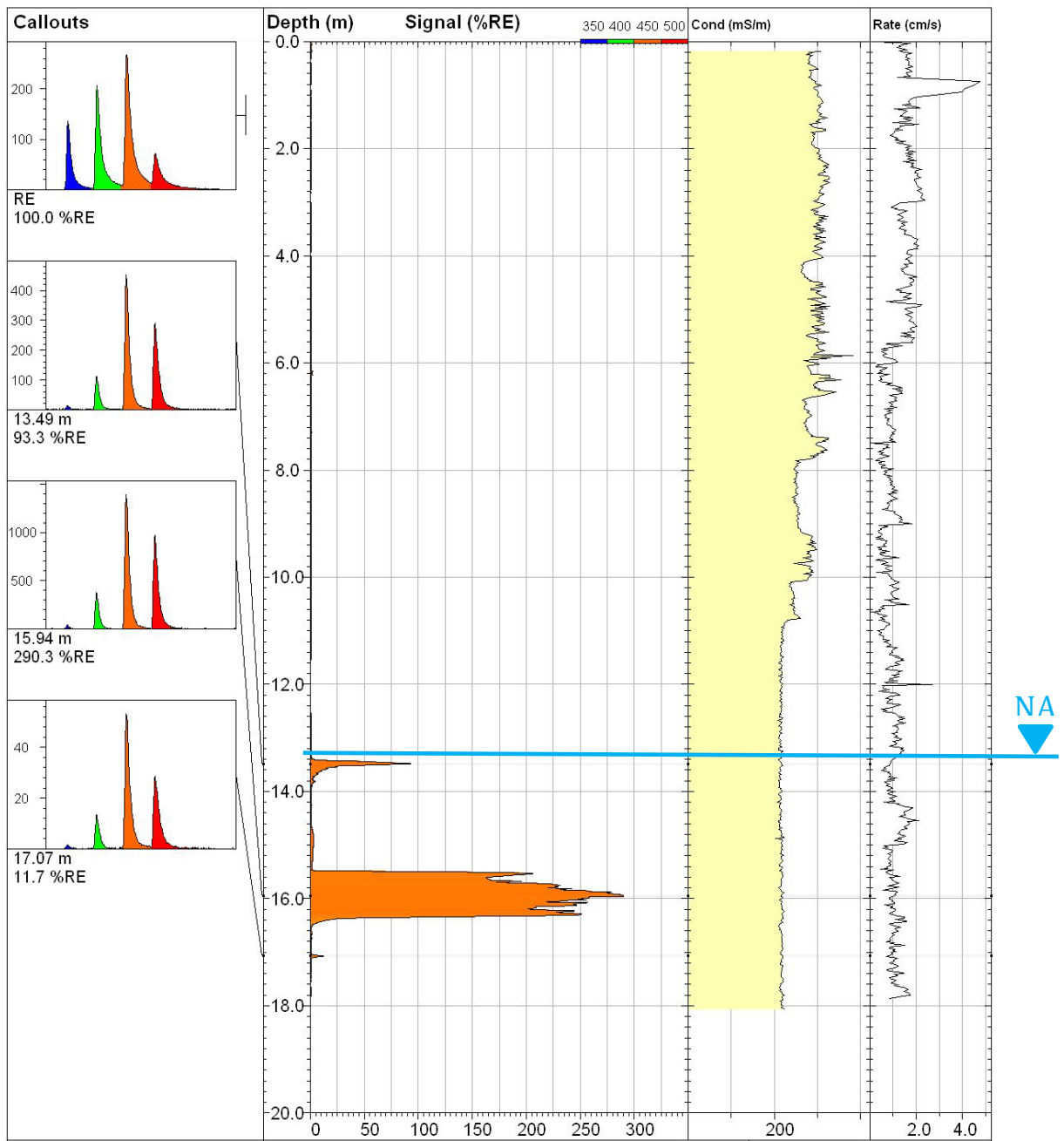
LIF-09



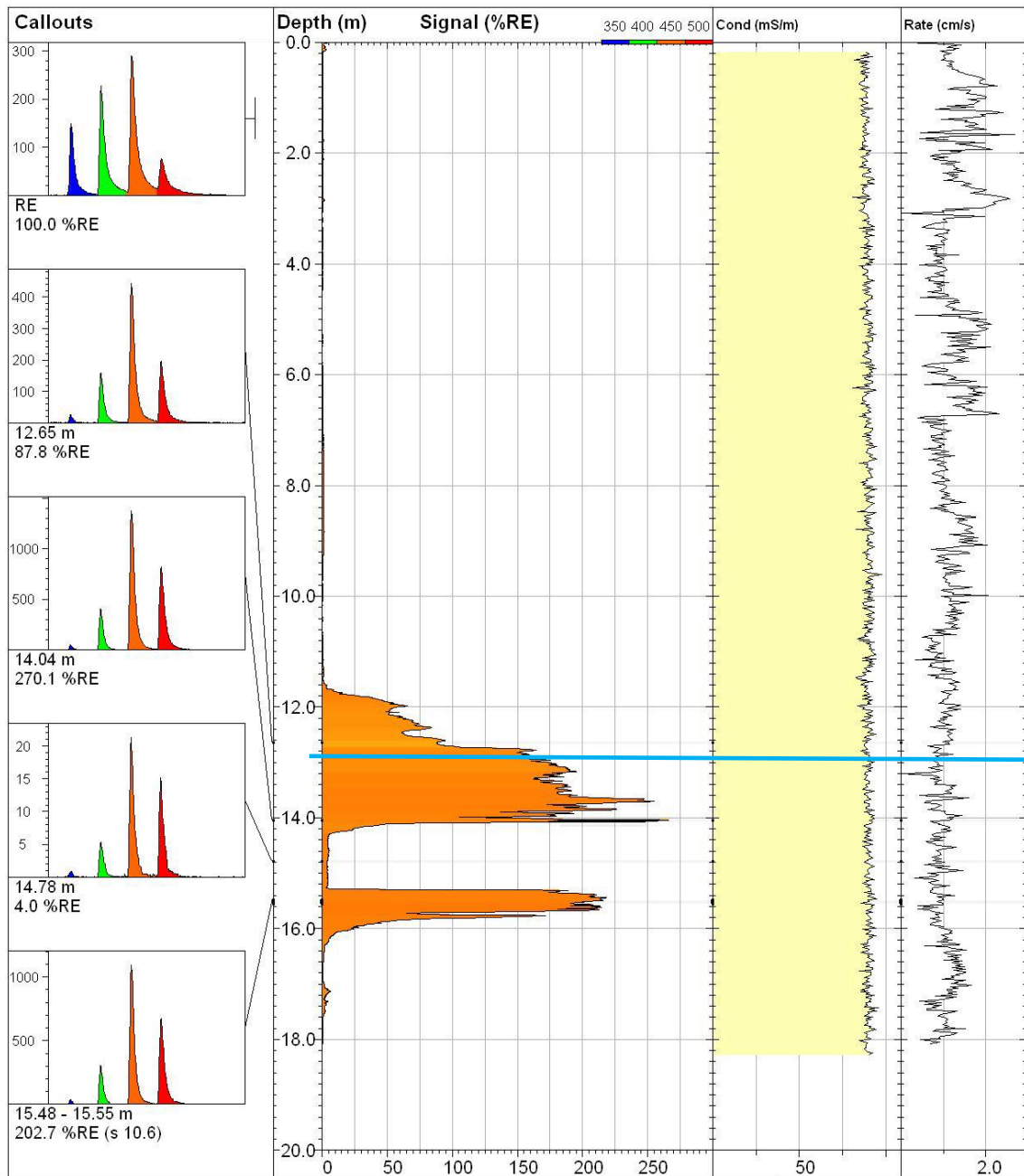
LIF-10



LIF-11

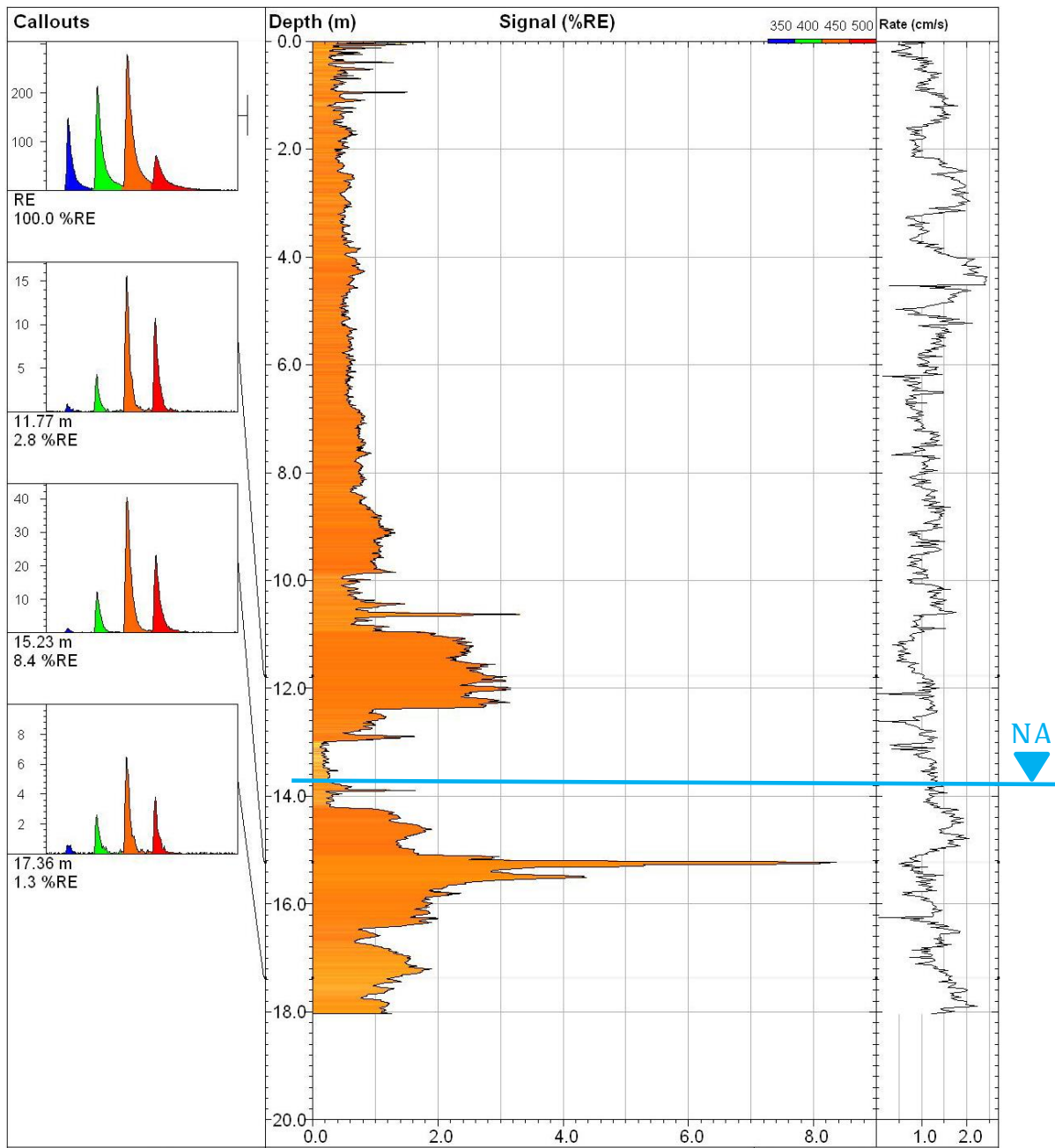


LIF-12

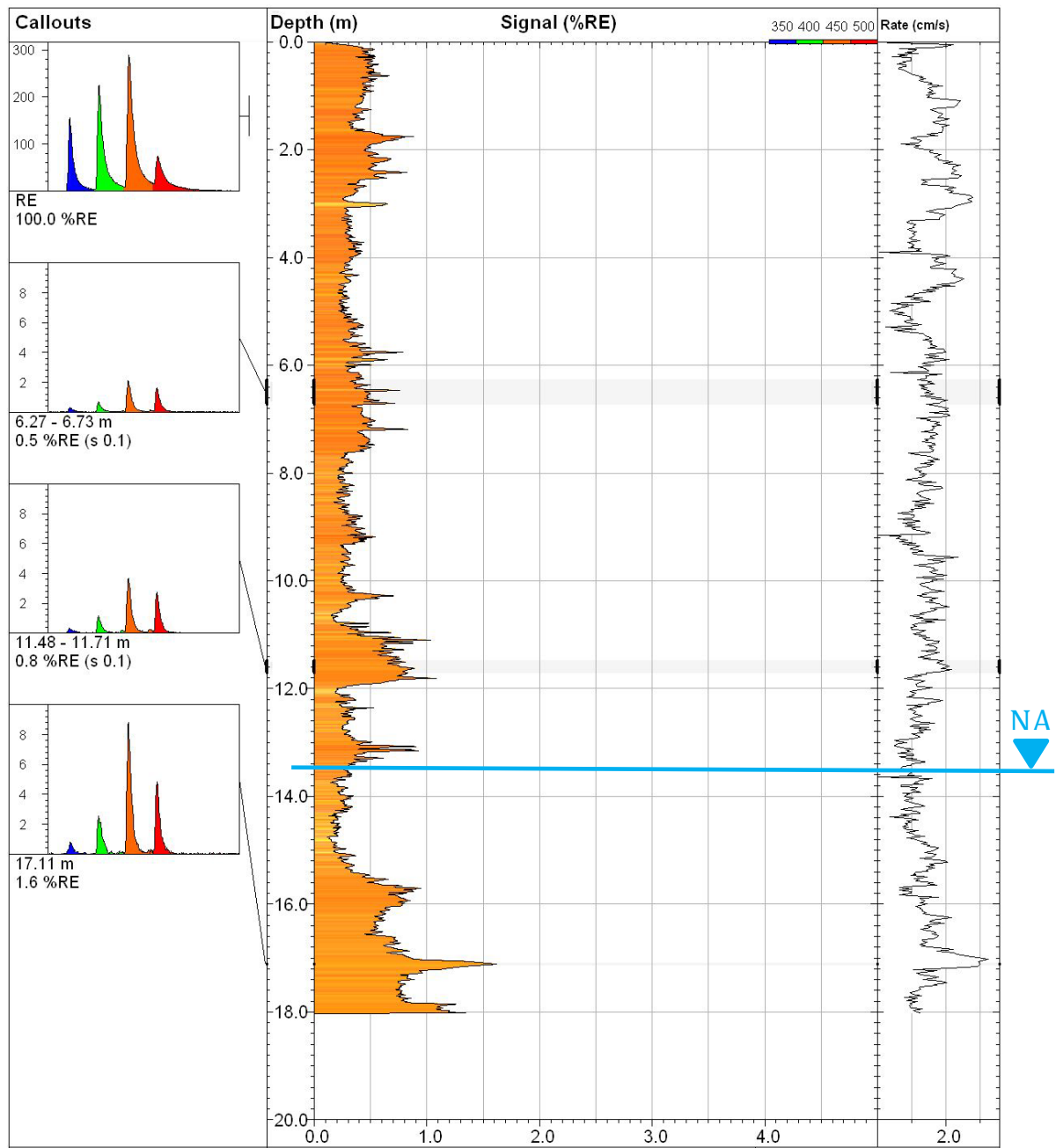


NA
▼

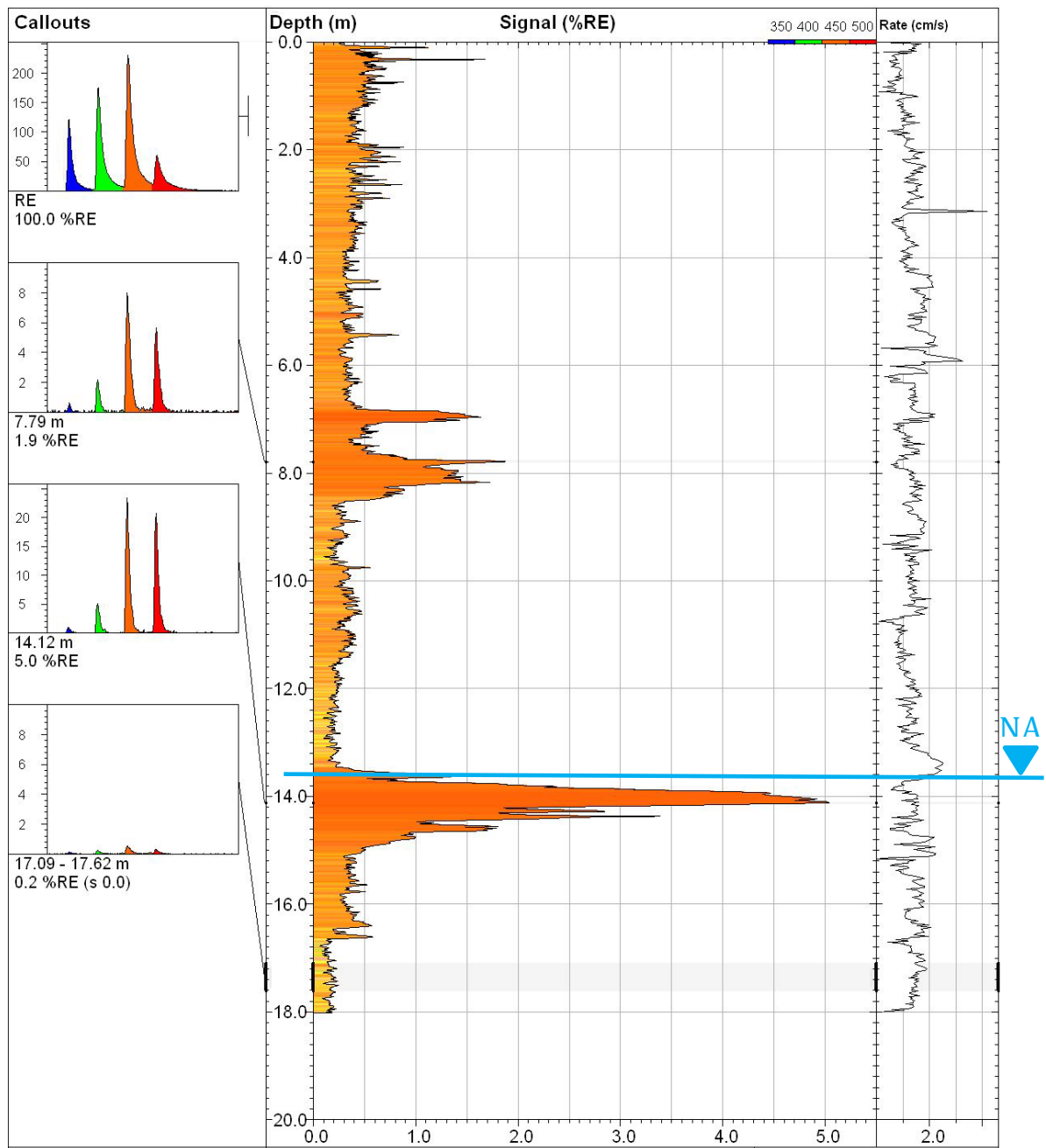
LIF-13



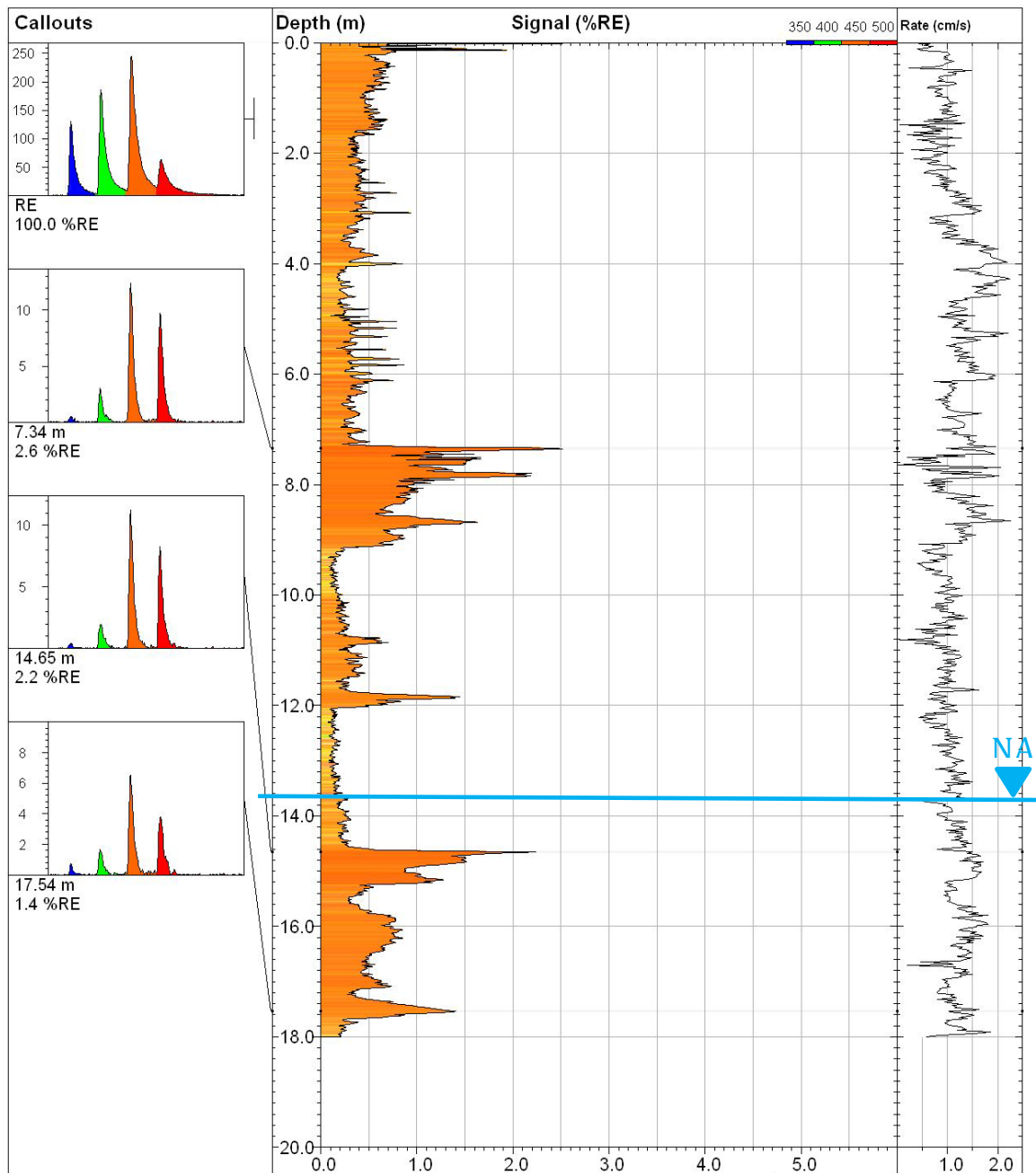
LIF-14



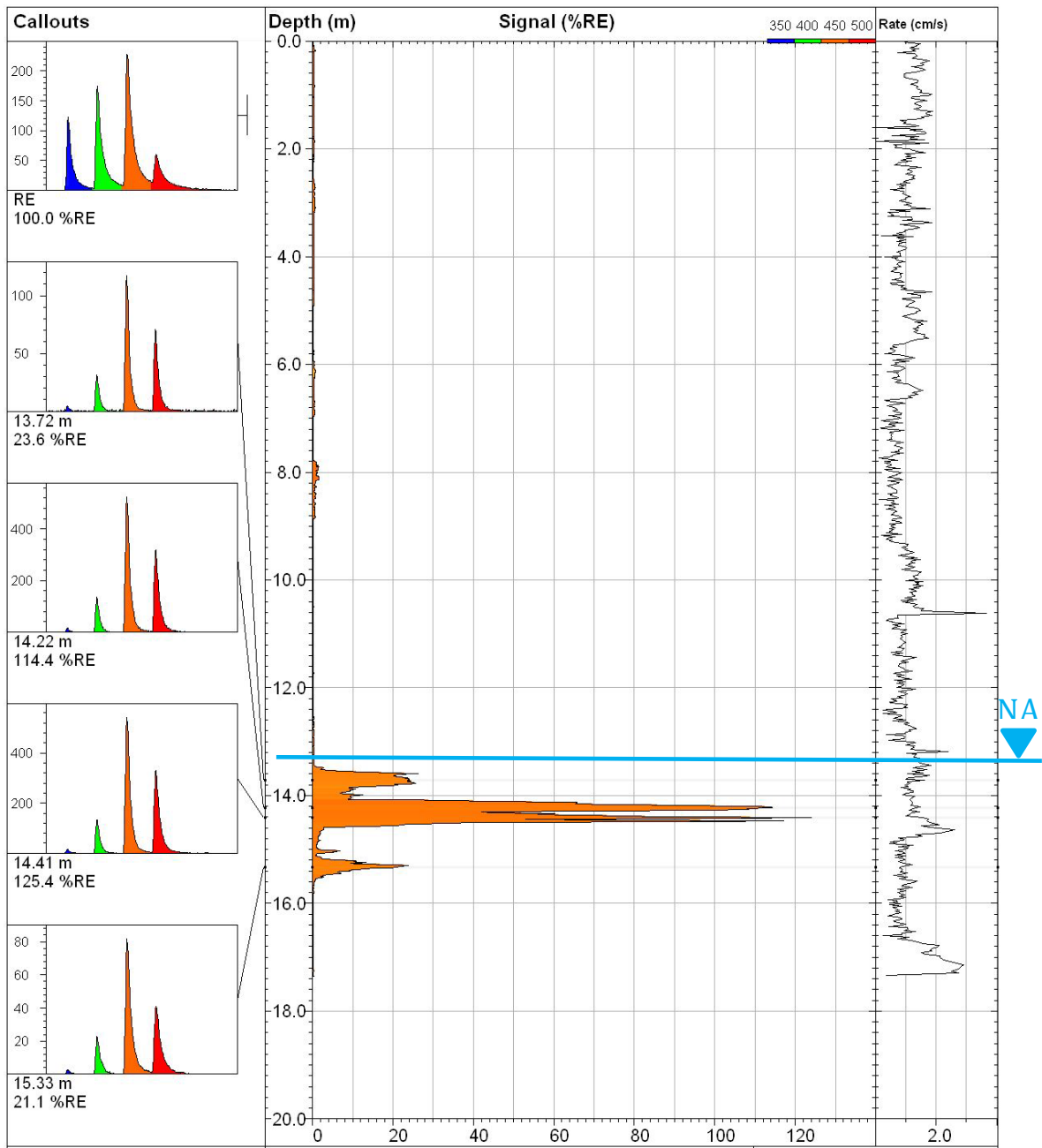
LIF-15



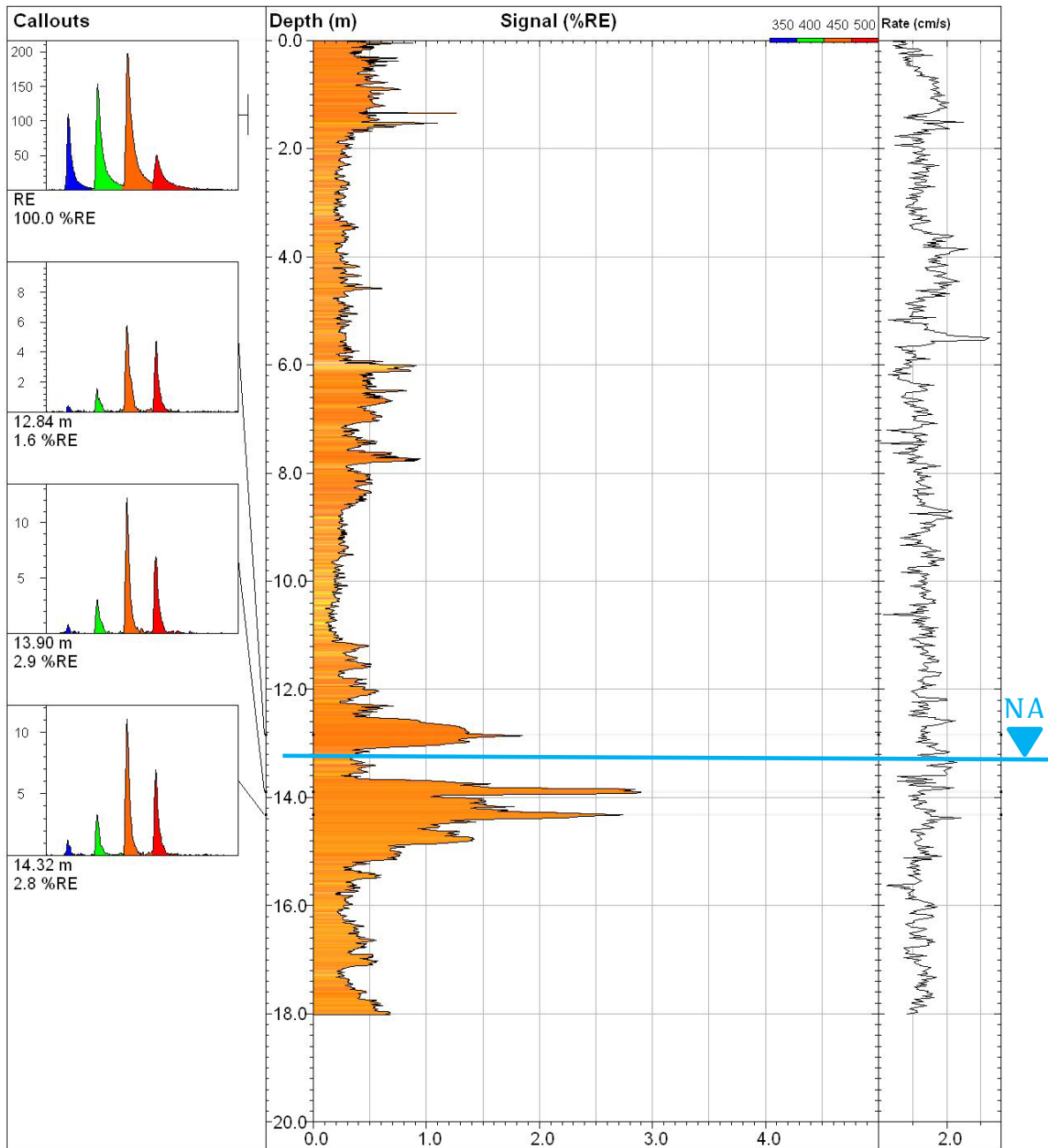
LIF-16



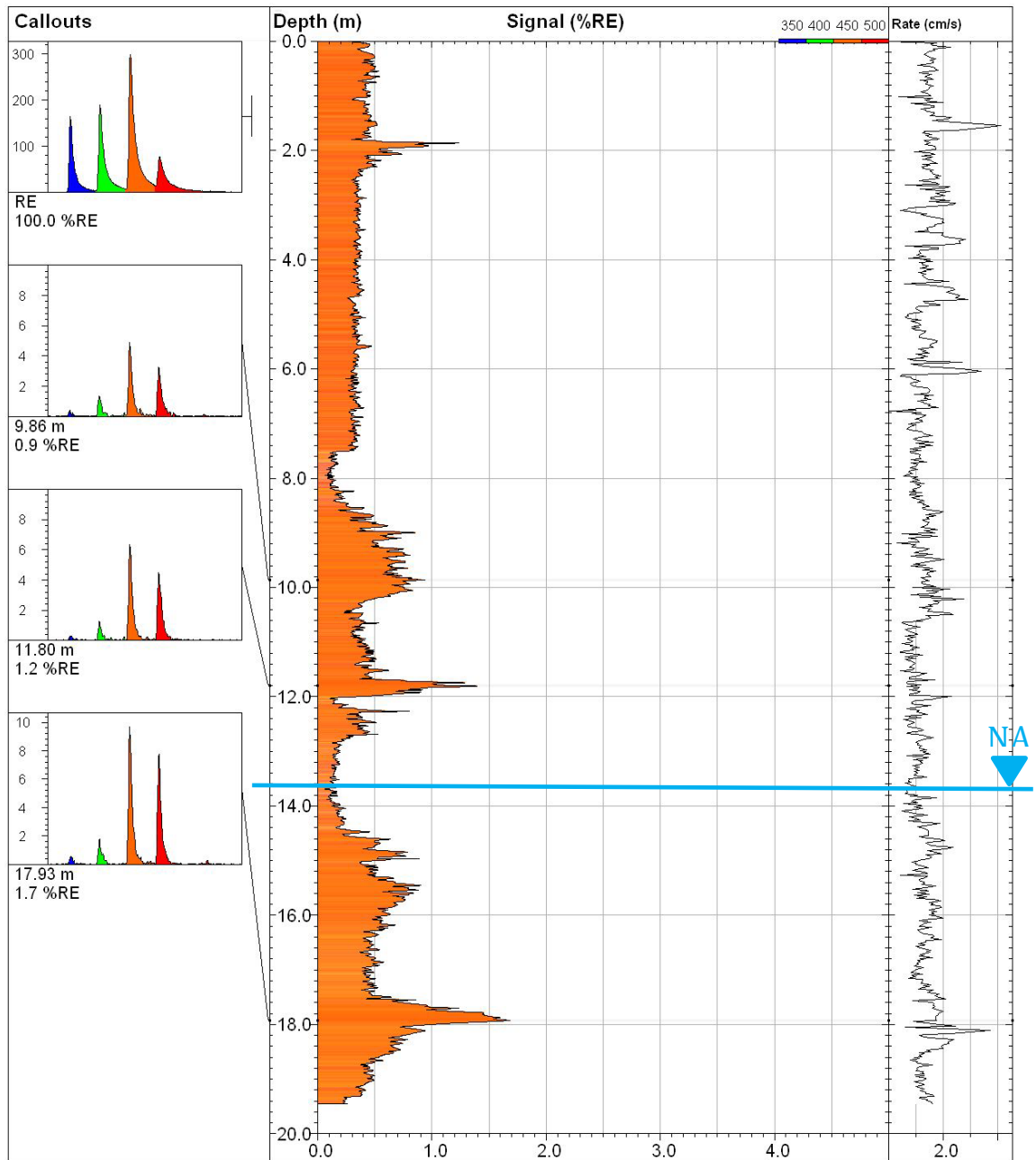
LIF-17



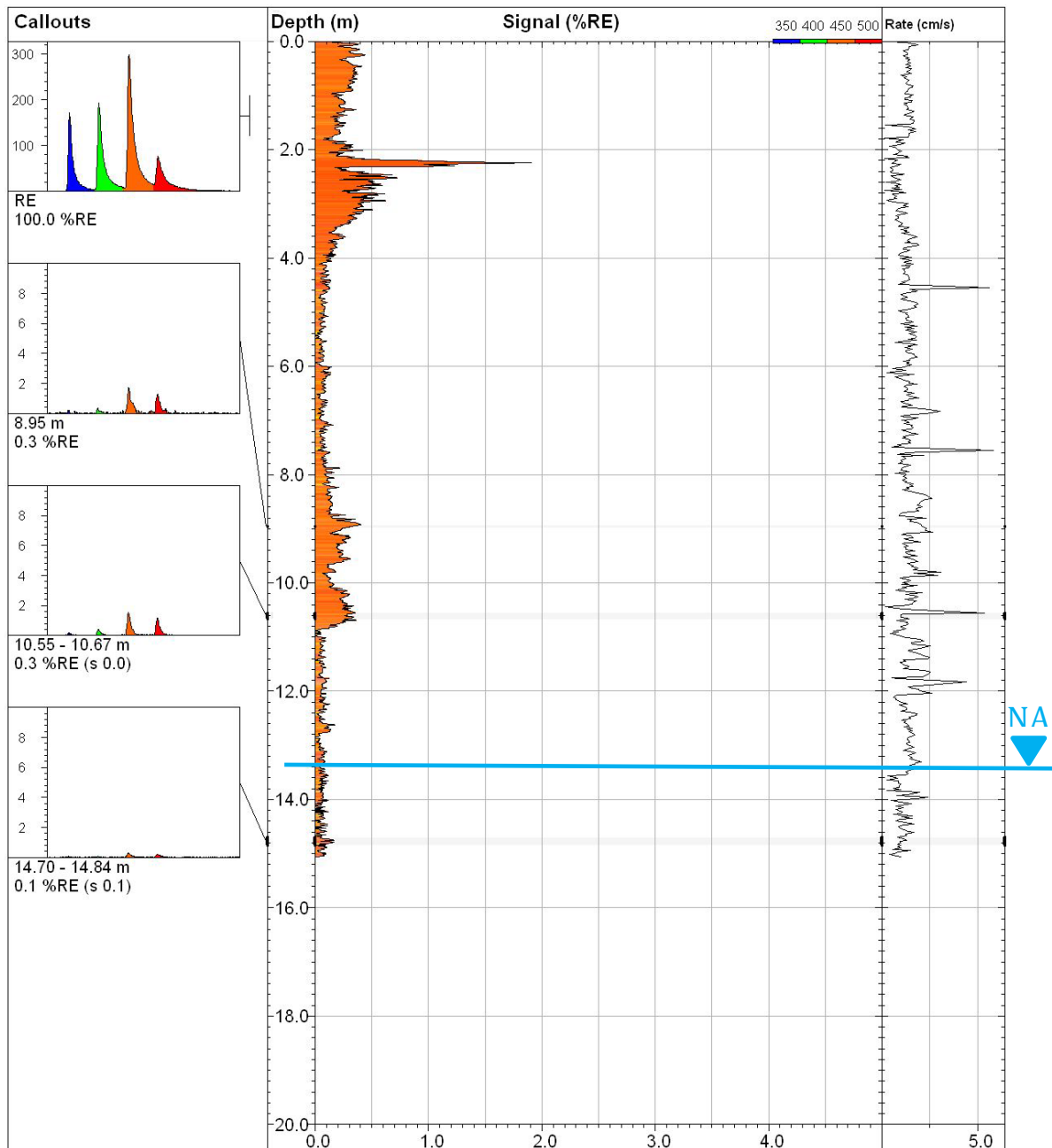
LIF-18



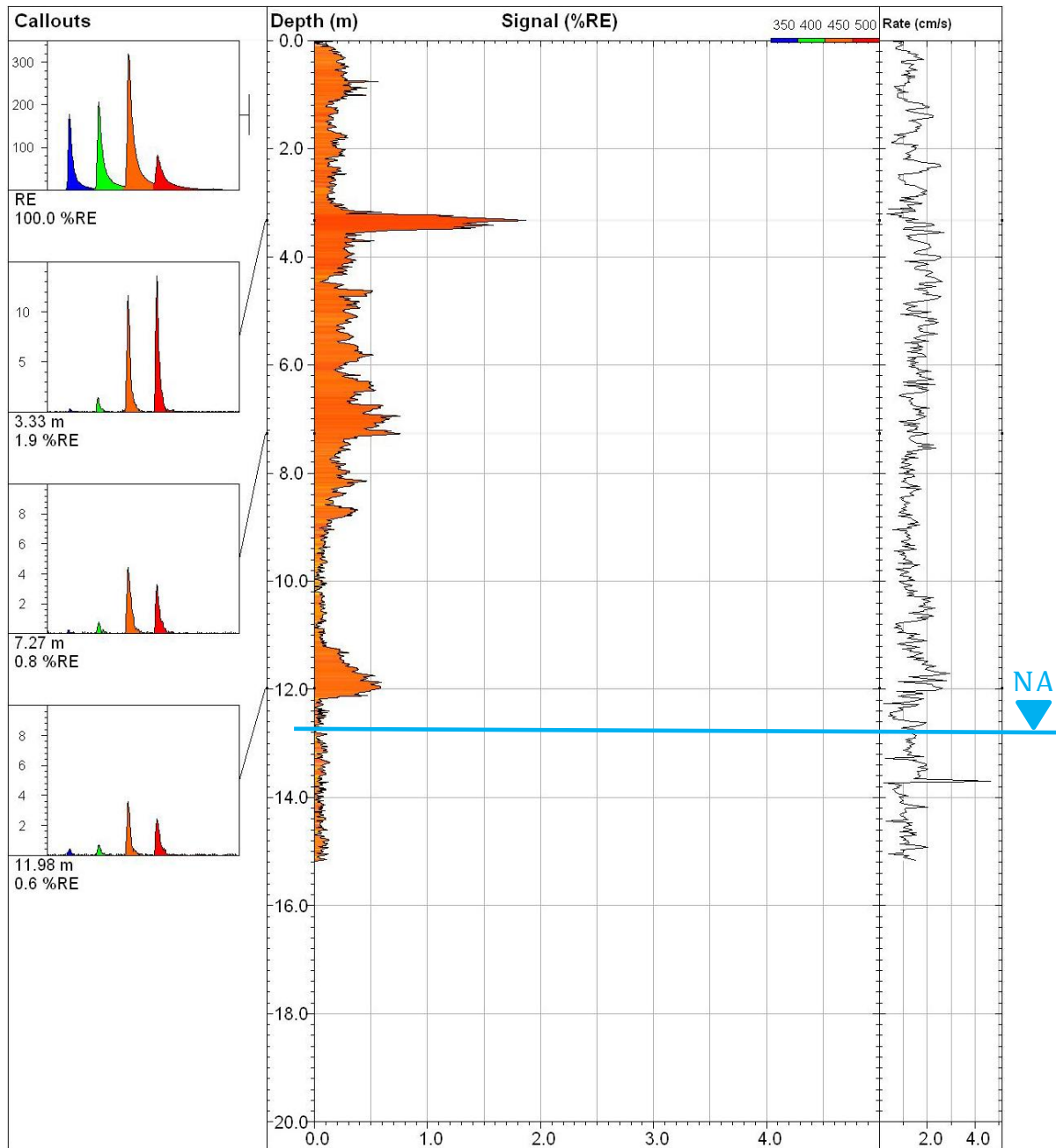
LIF-19



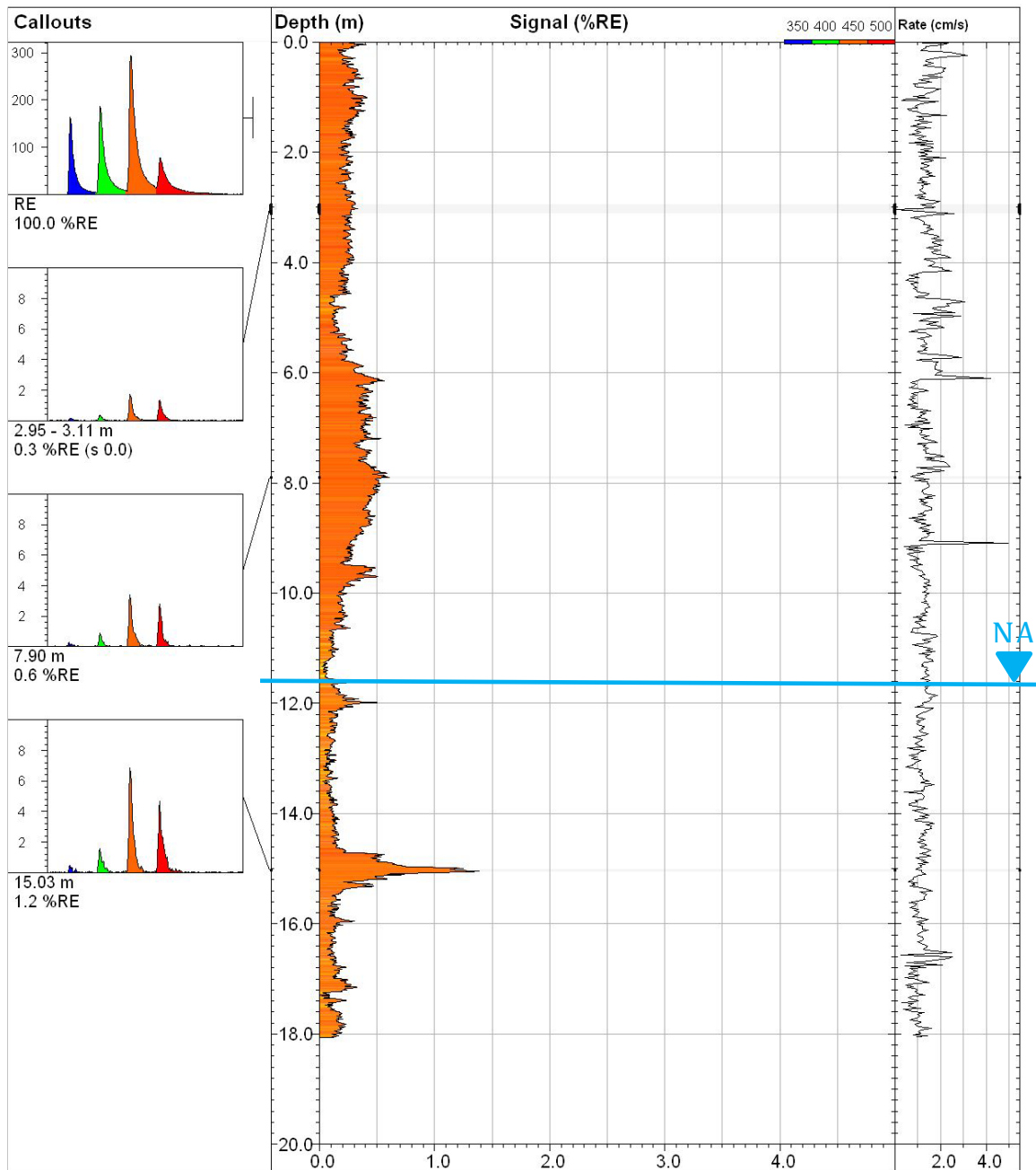
LIF-20



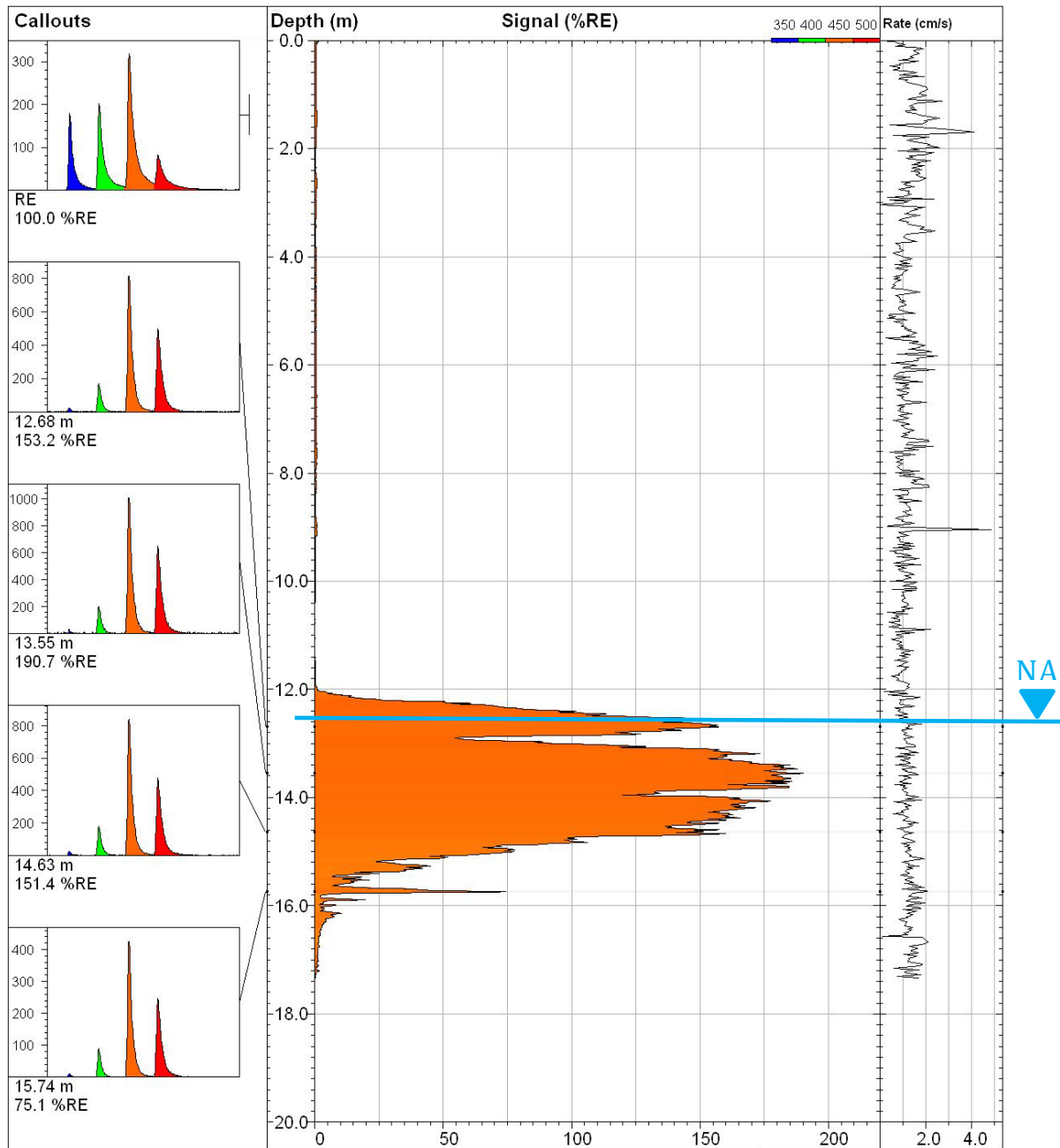
LIF-21



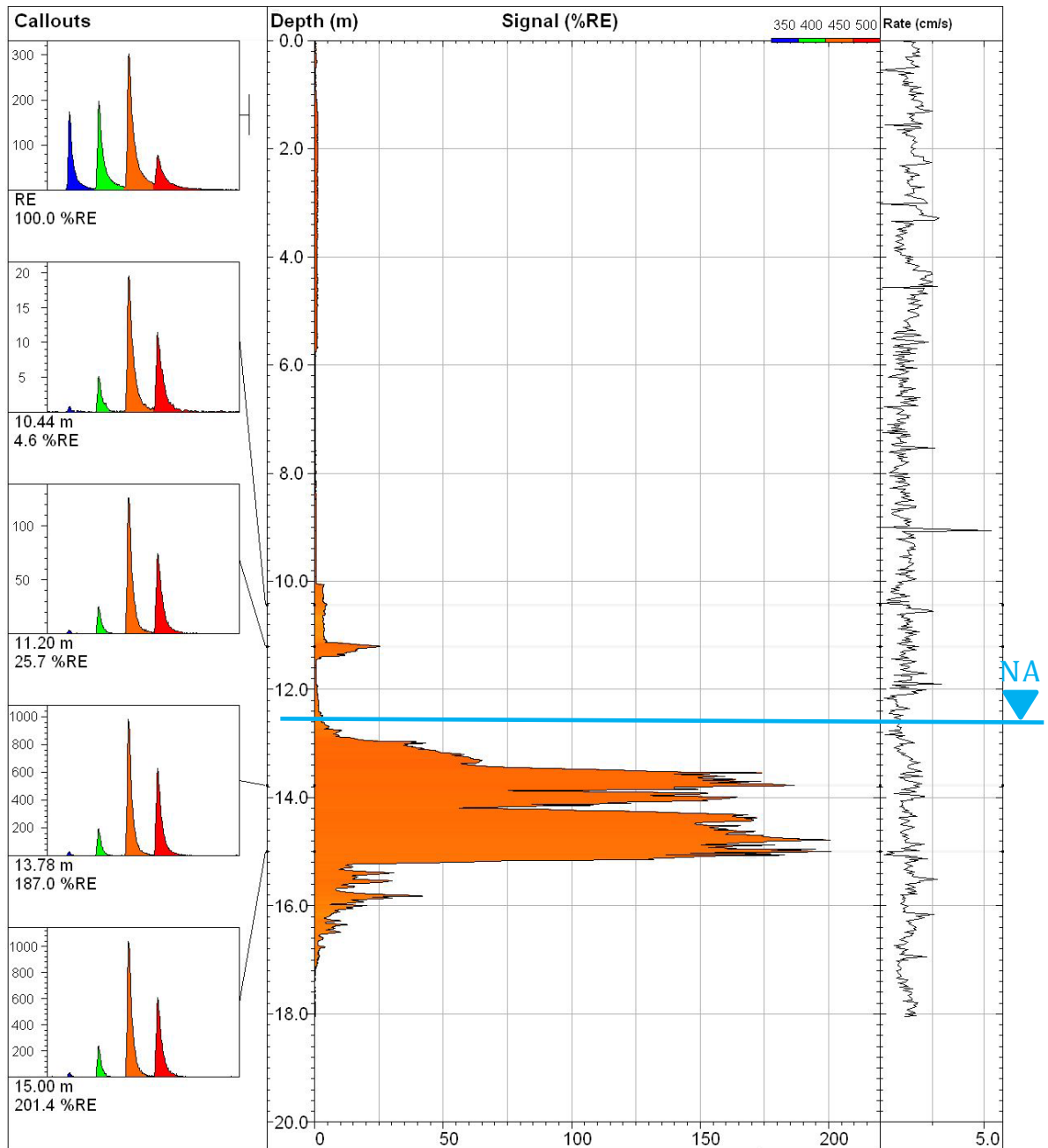
LIF-22



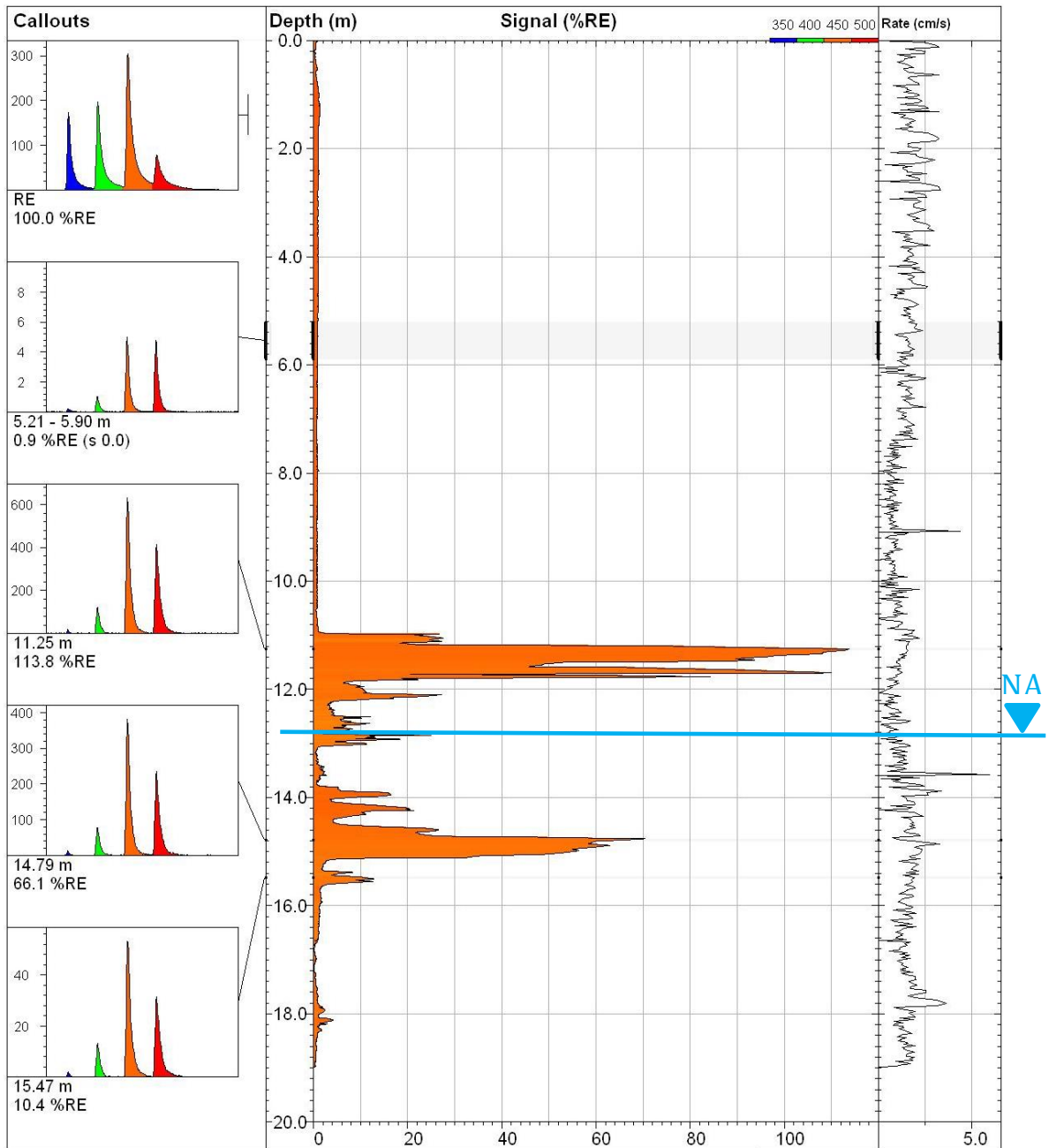
LIF-23



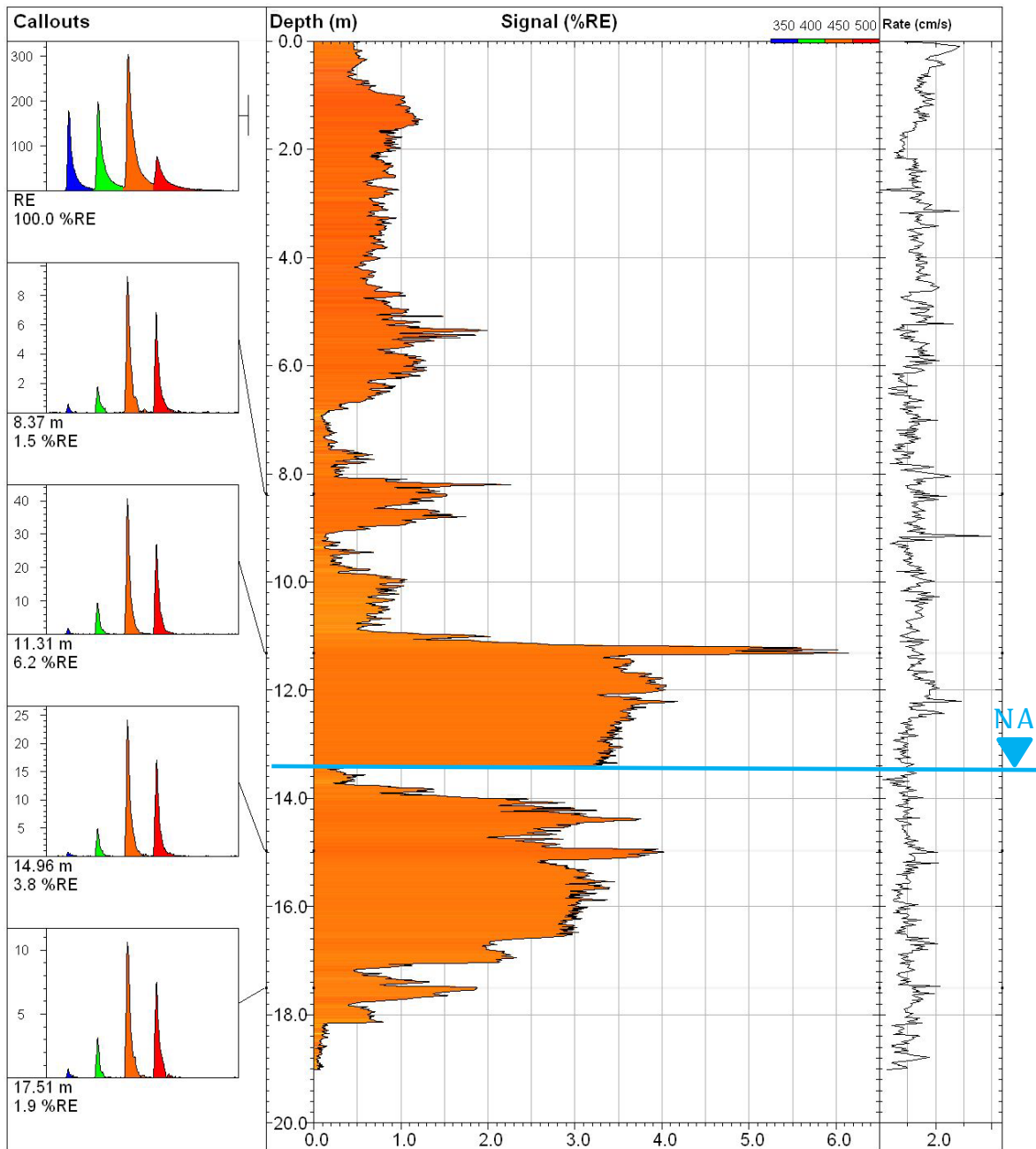
LIF-24



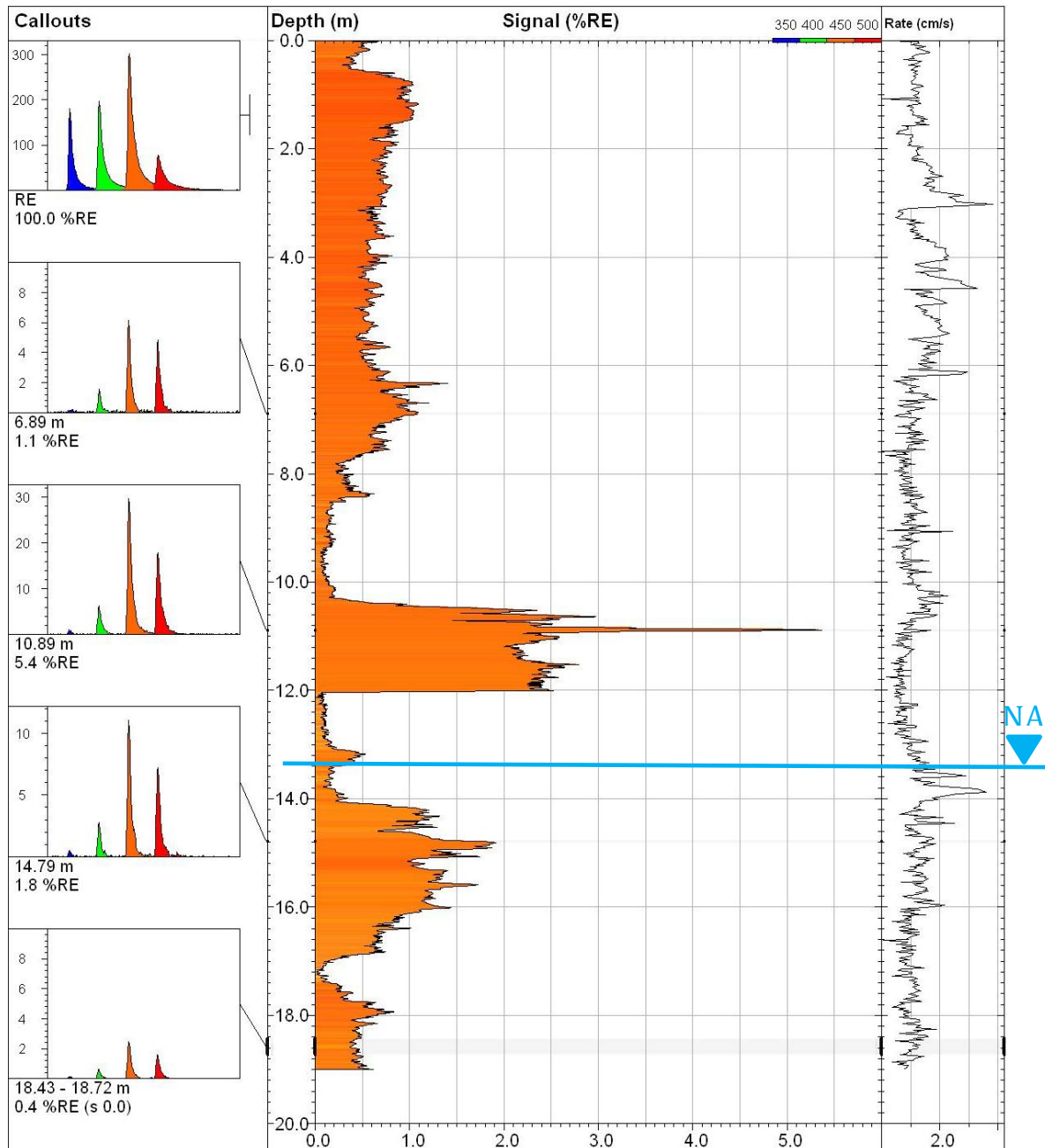
LIF-25



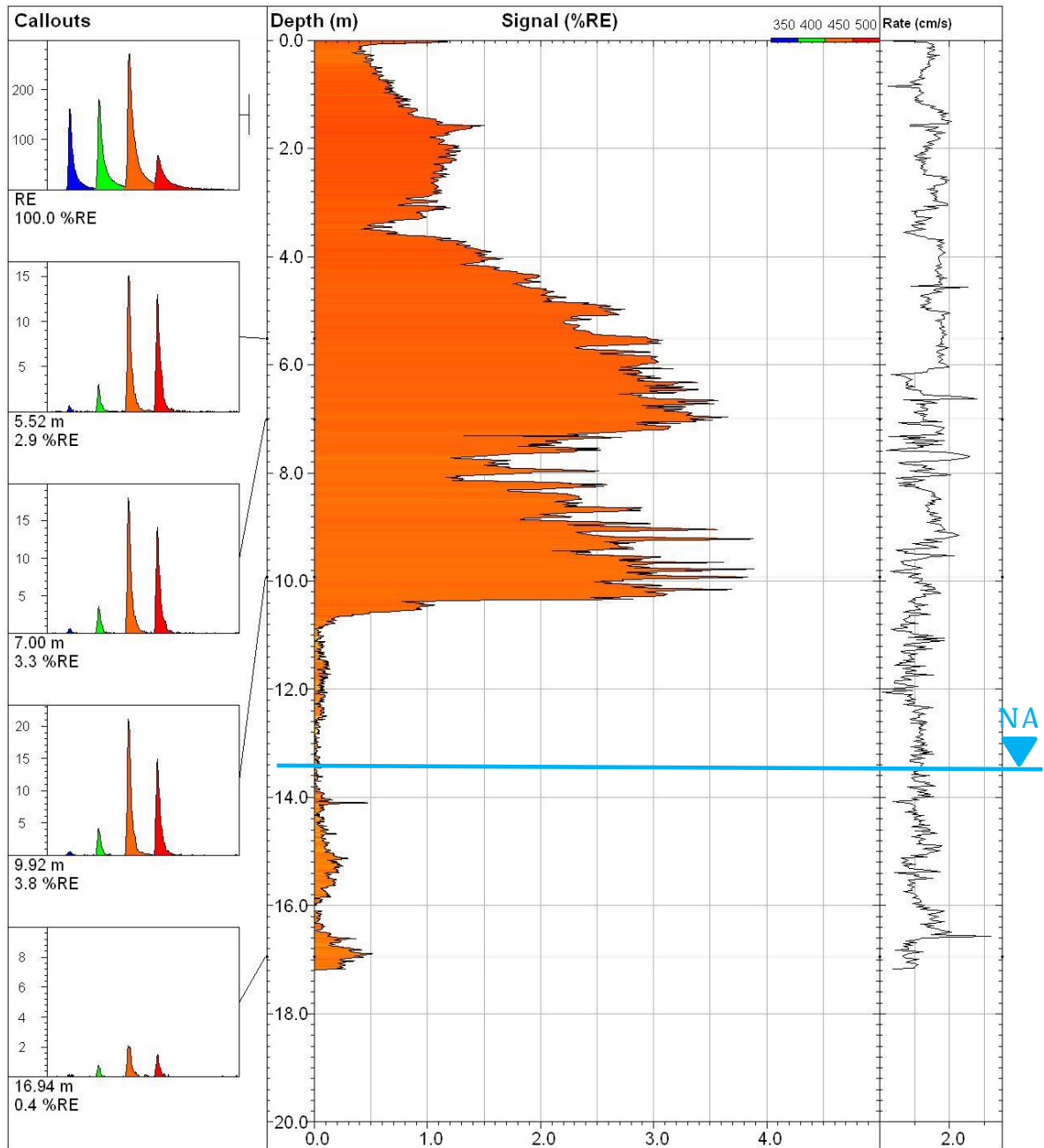
LIF-26



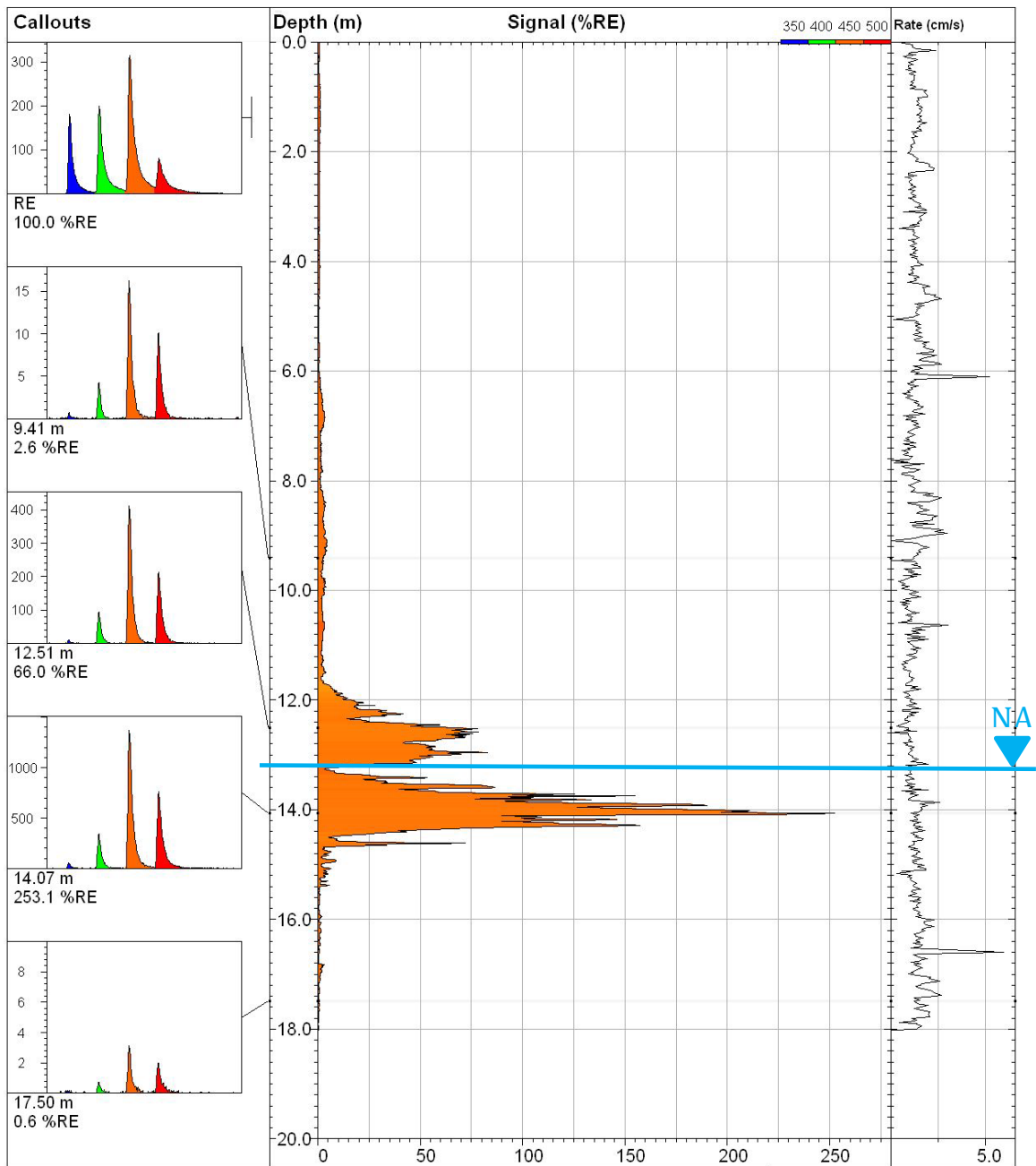
LIF-27



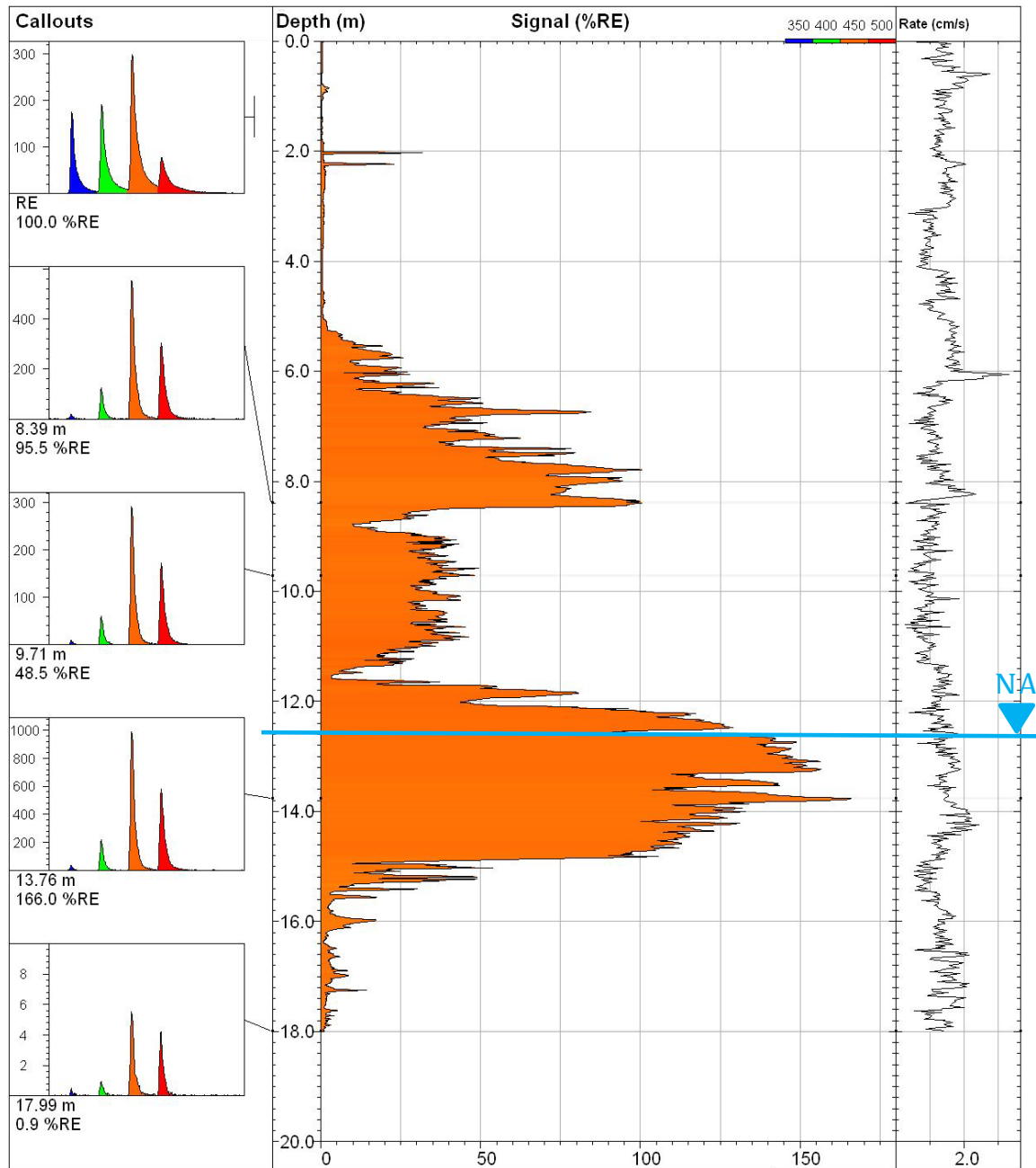
LIF-28



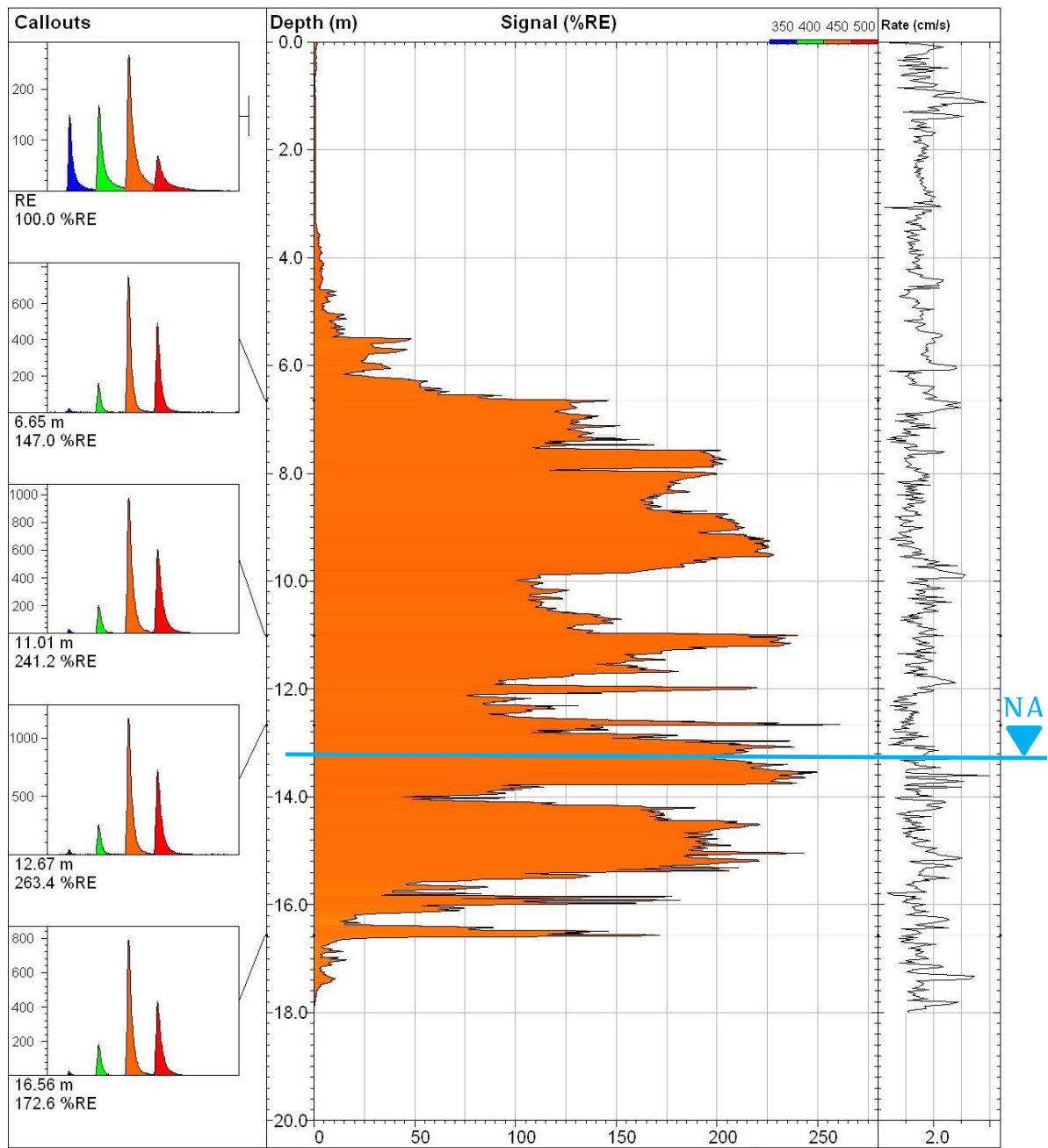
LIF-29



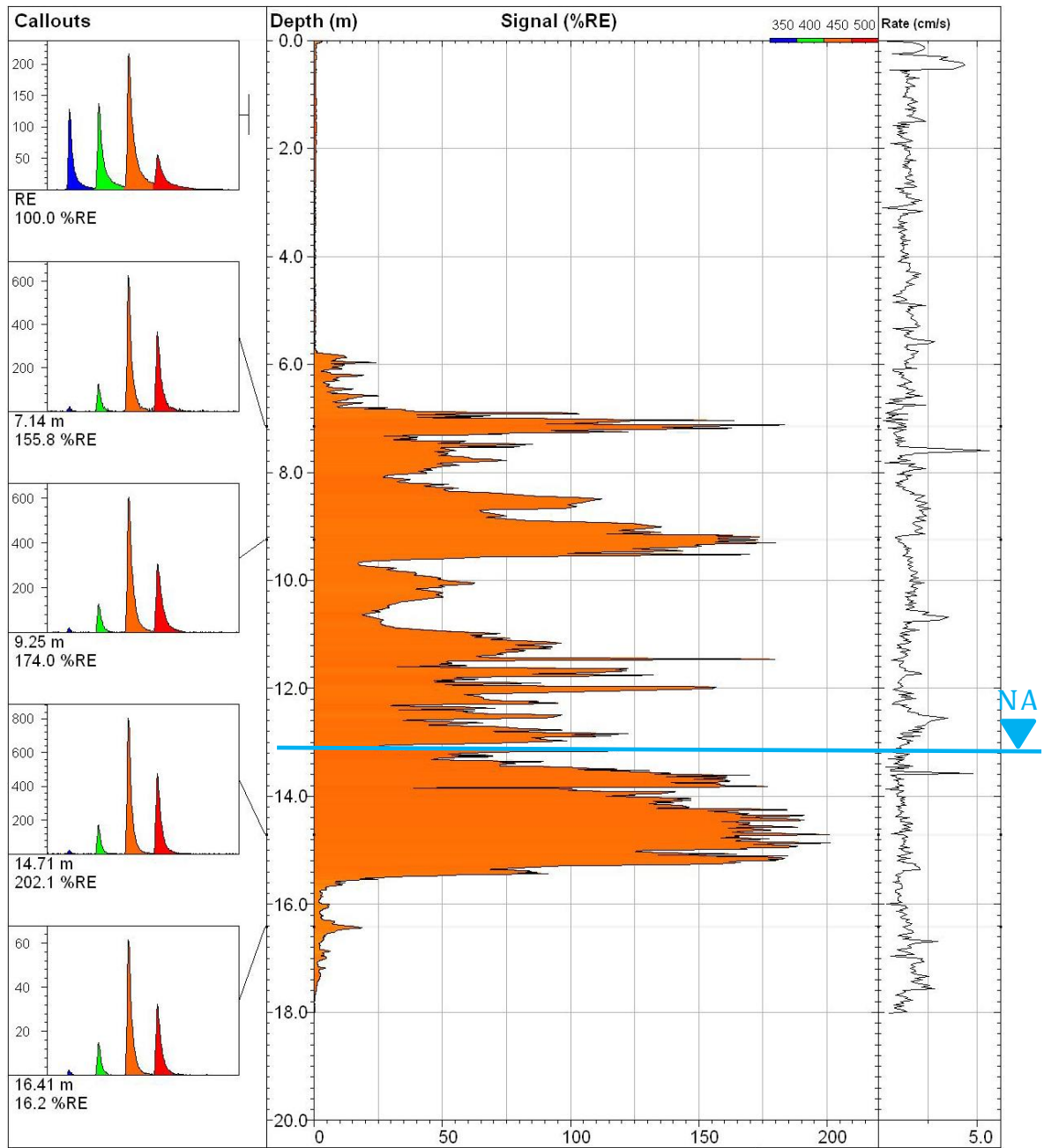
LIF-30



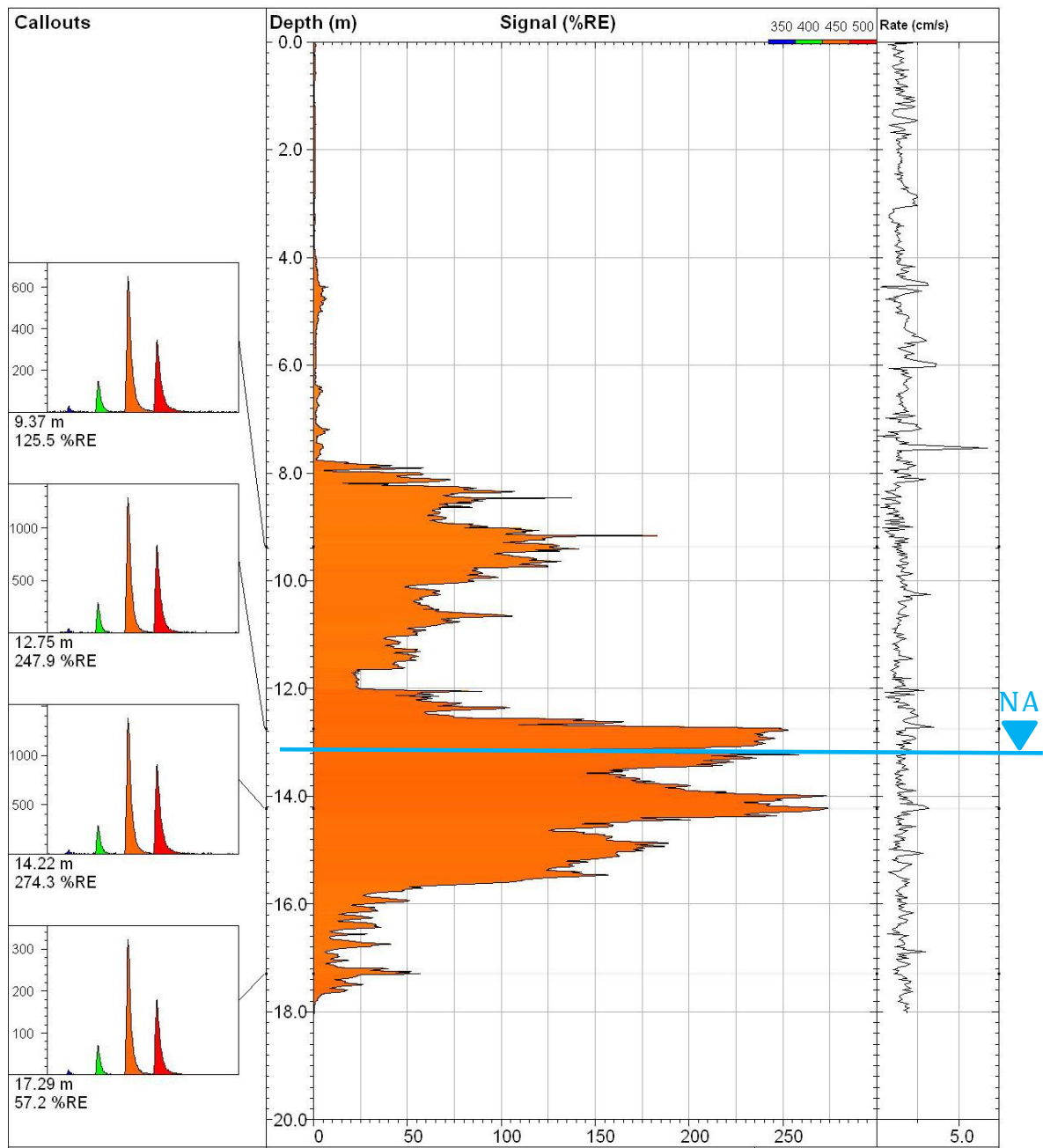
LIF-31



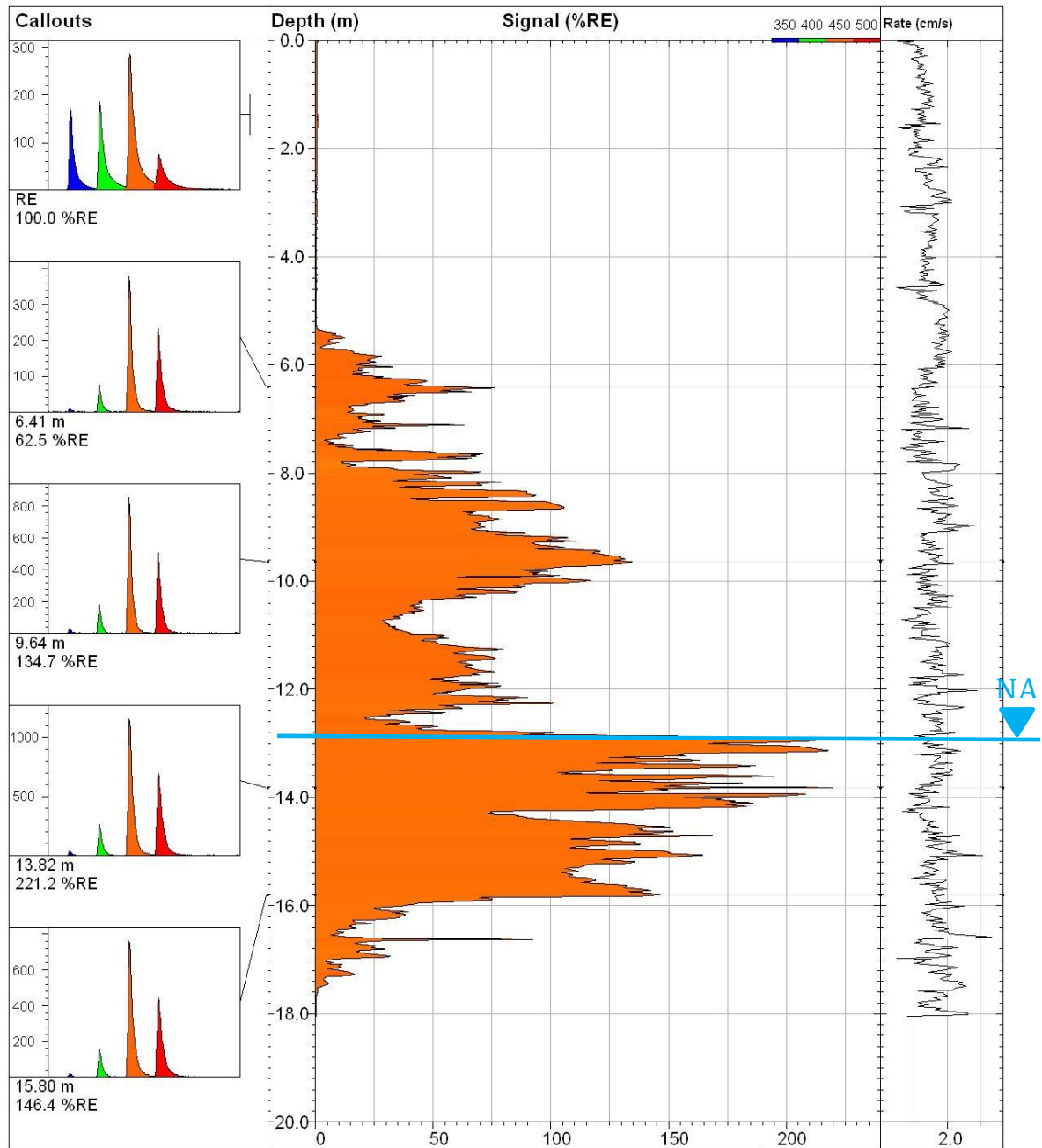
LIF-32



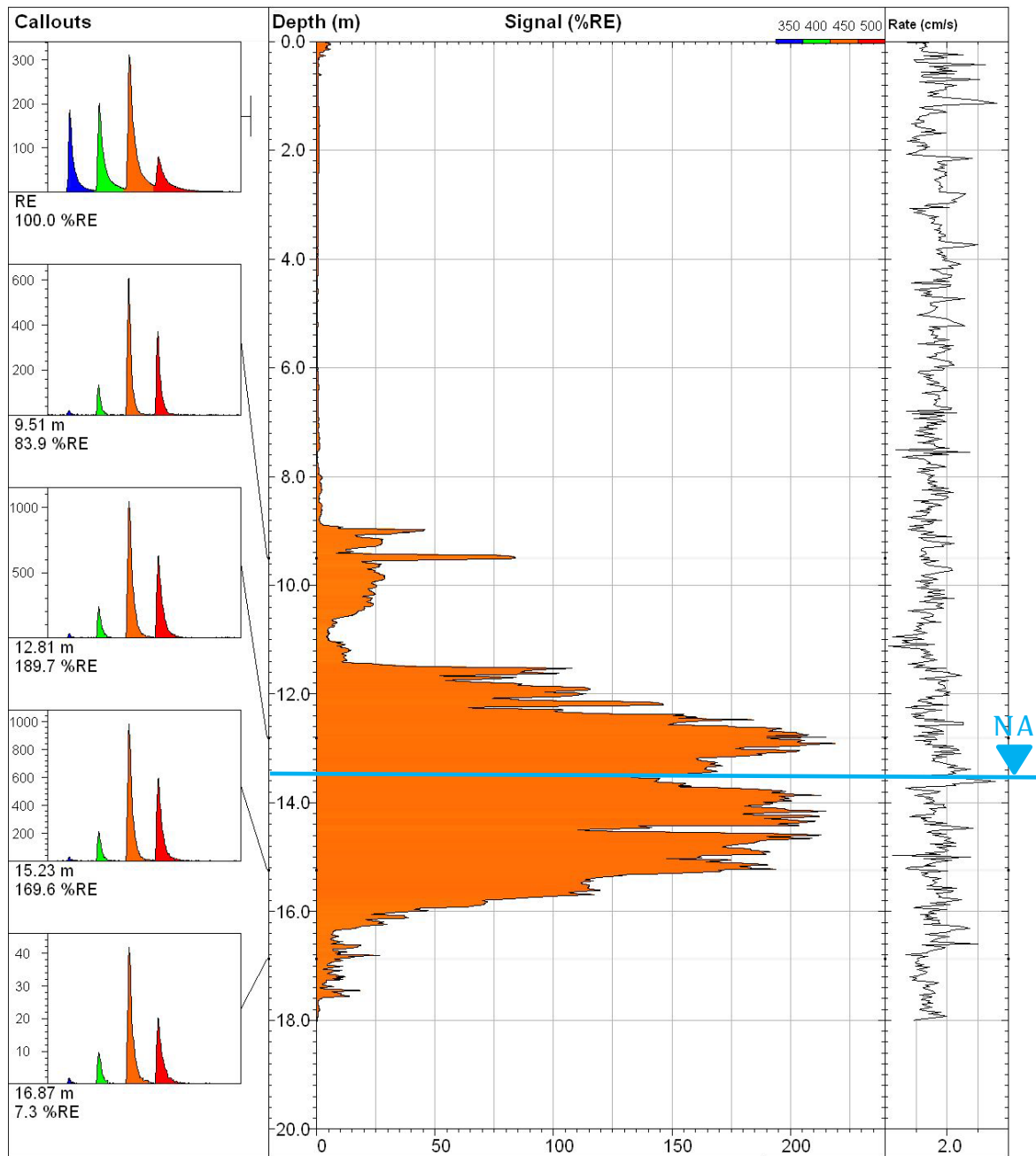
LIF-33



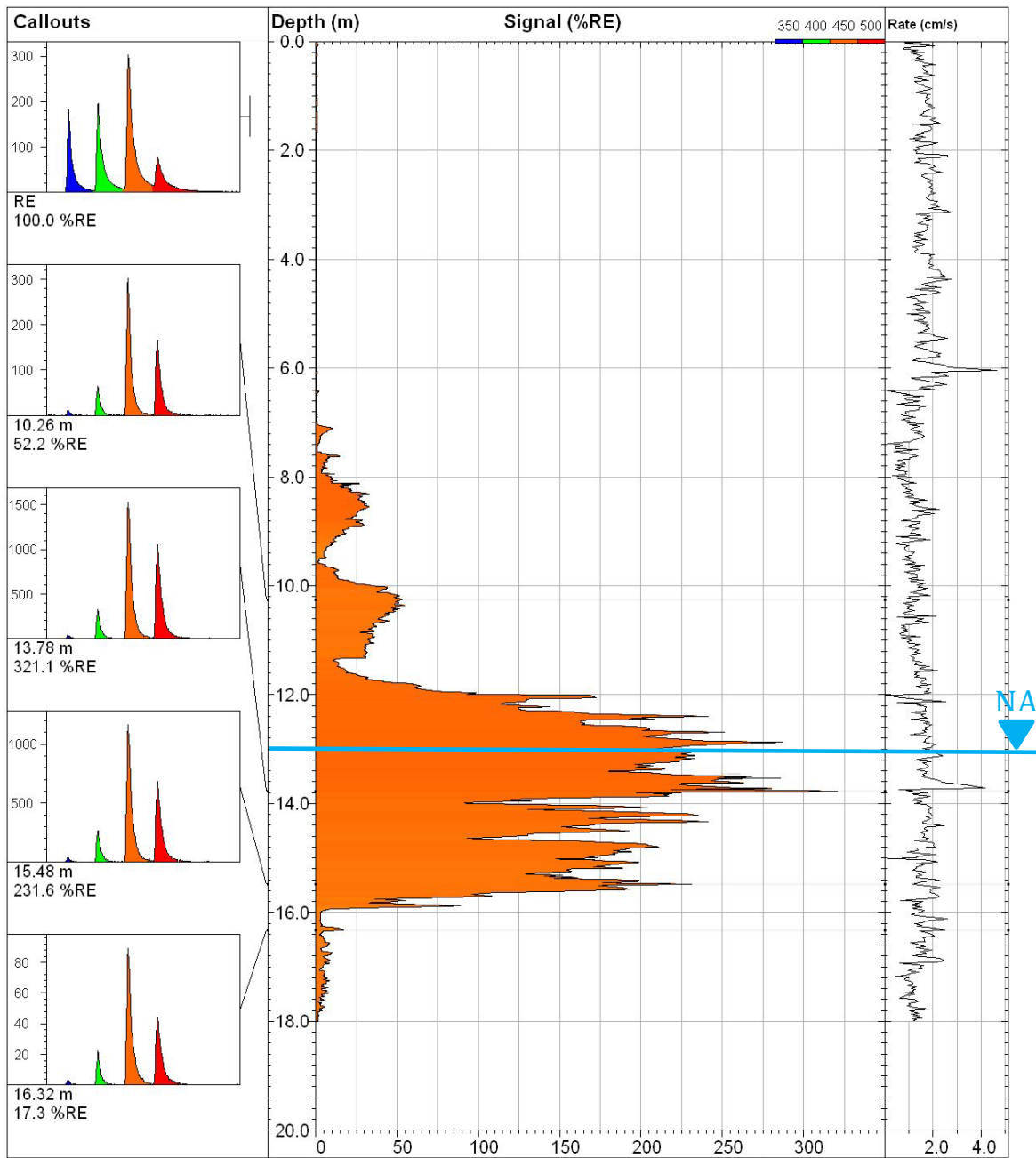
LIF-34



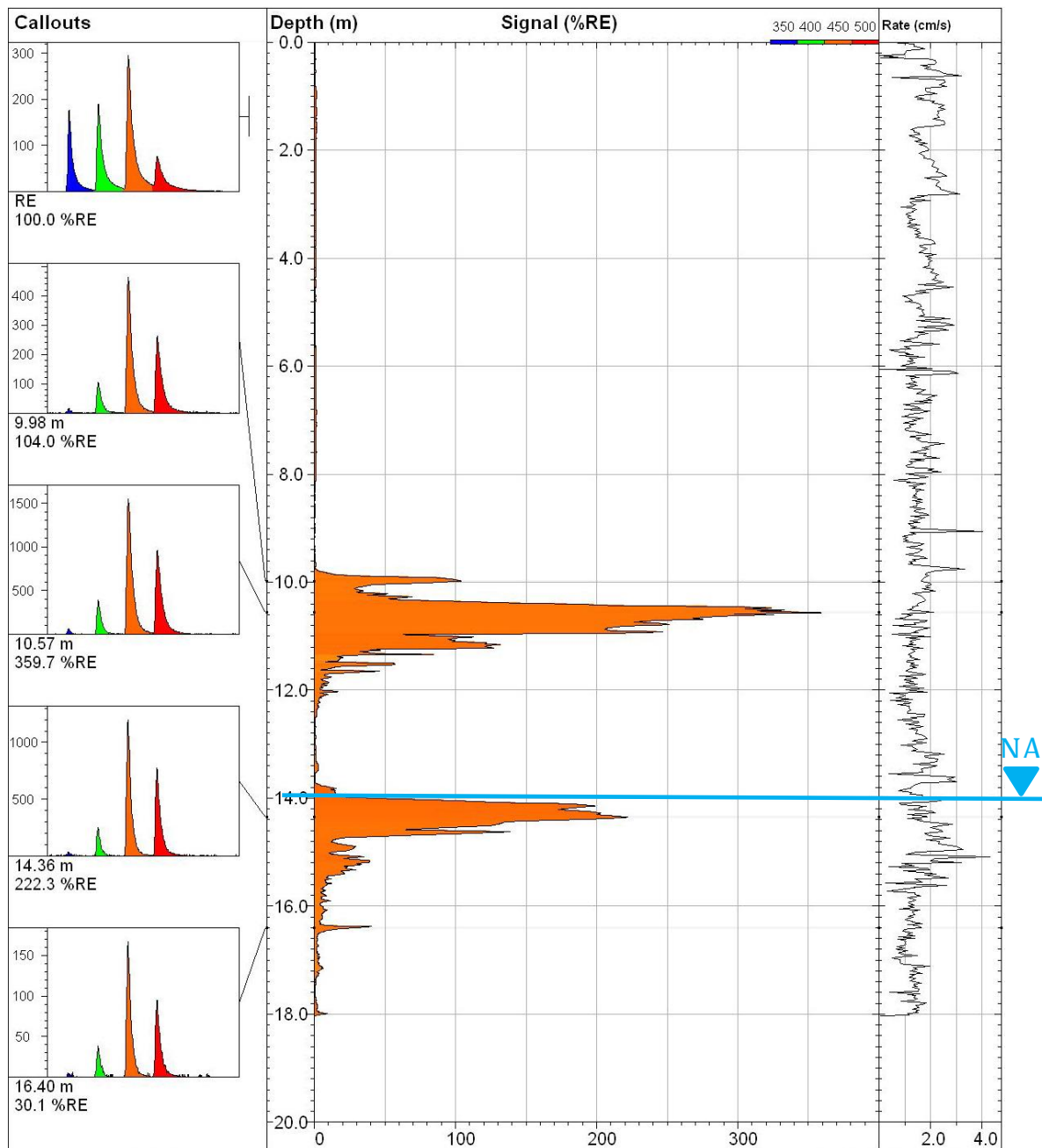
LIF-35



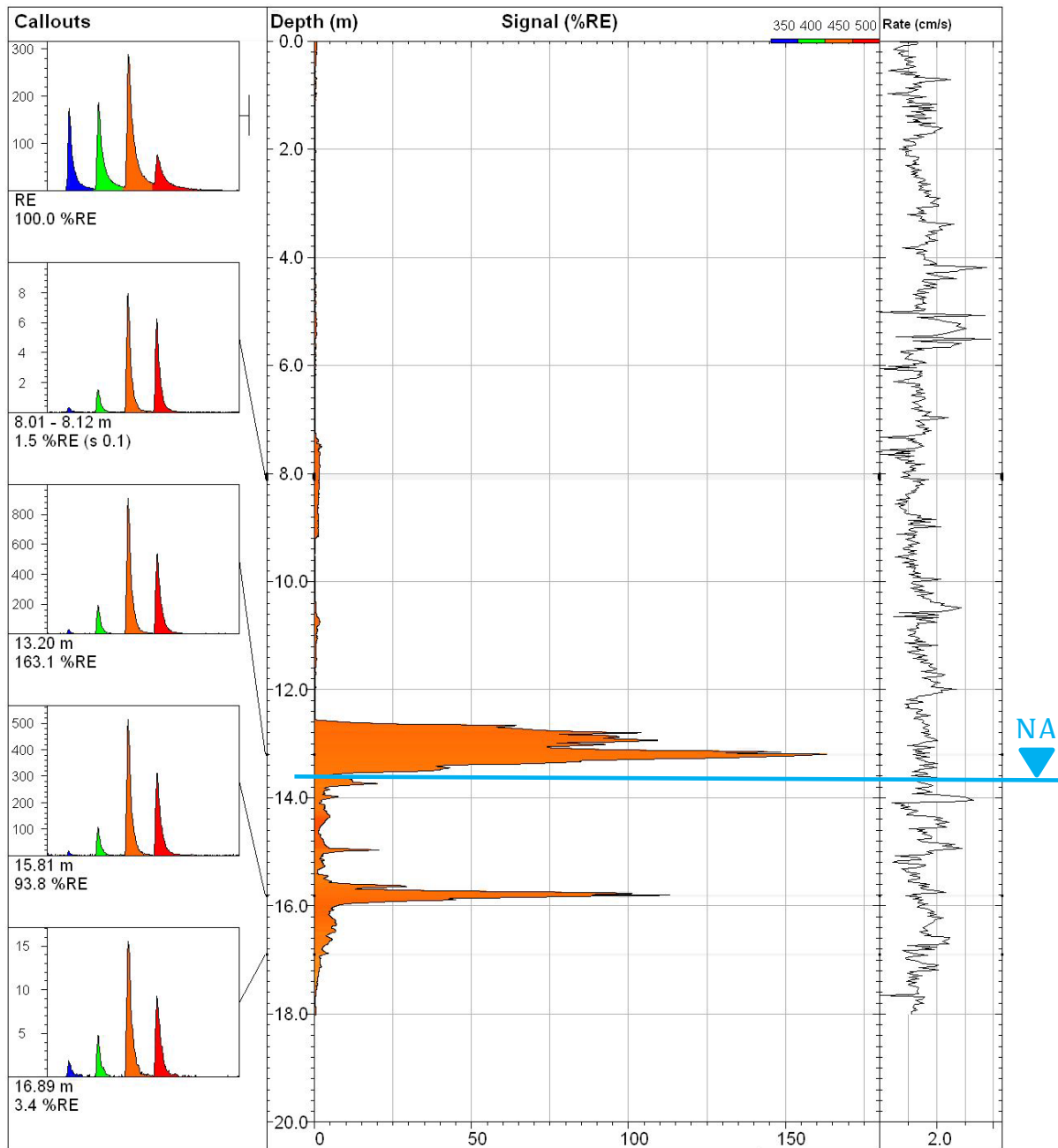
LIF-36



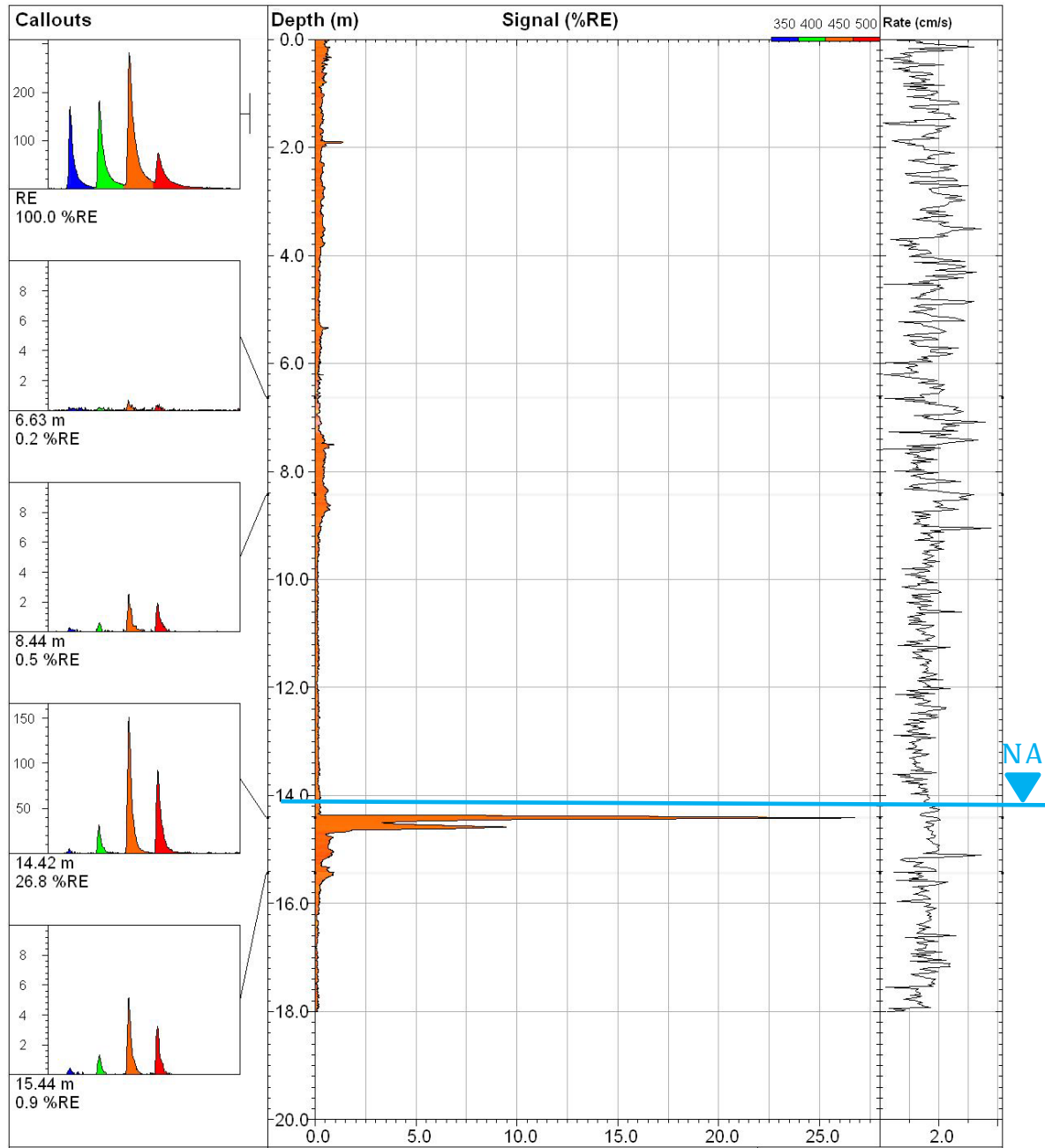
LIF-37



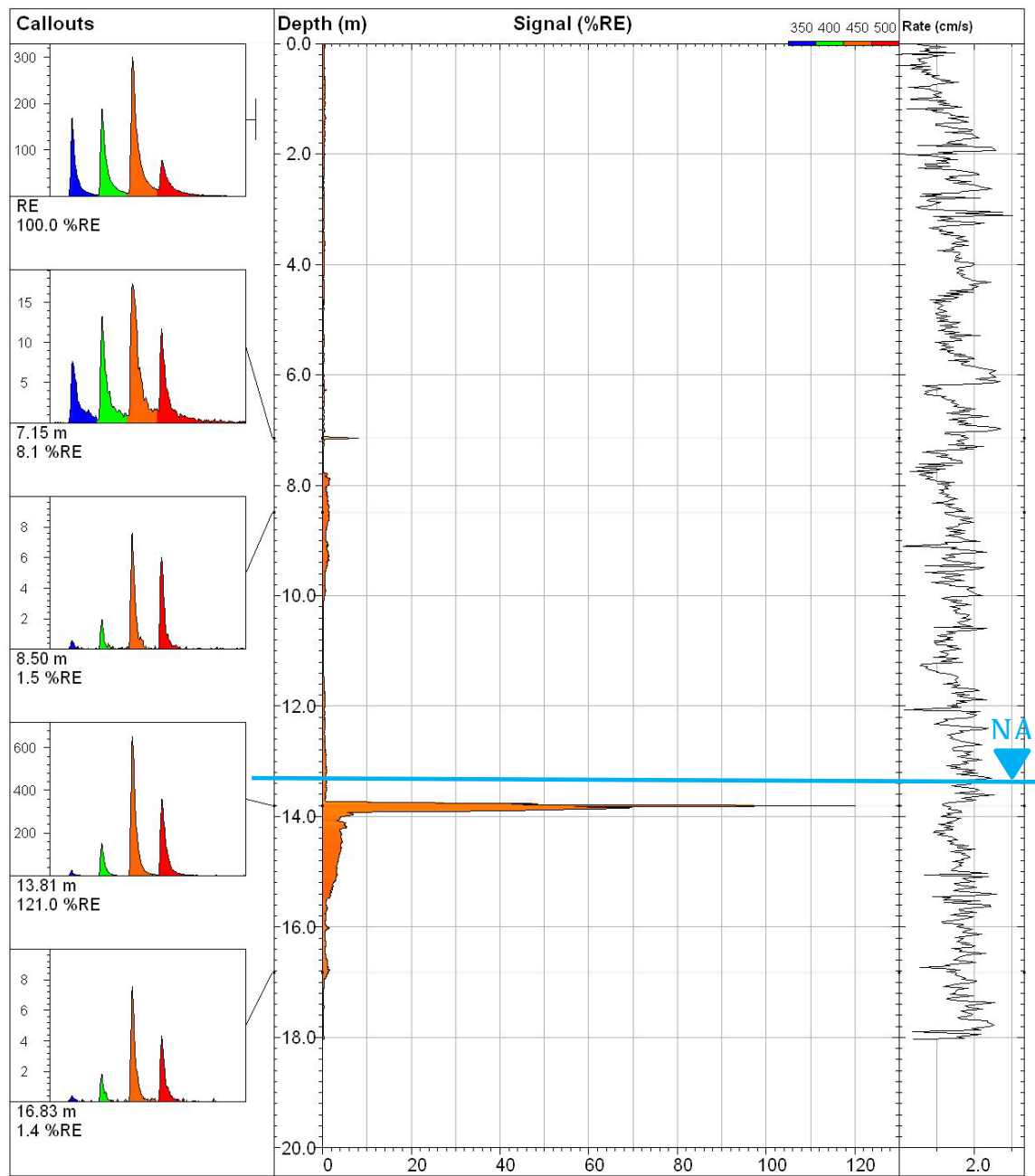
LIF-38



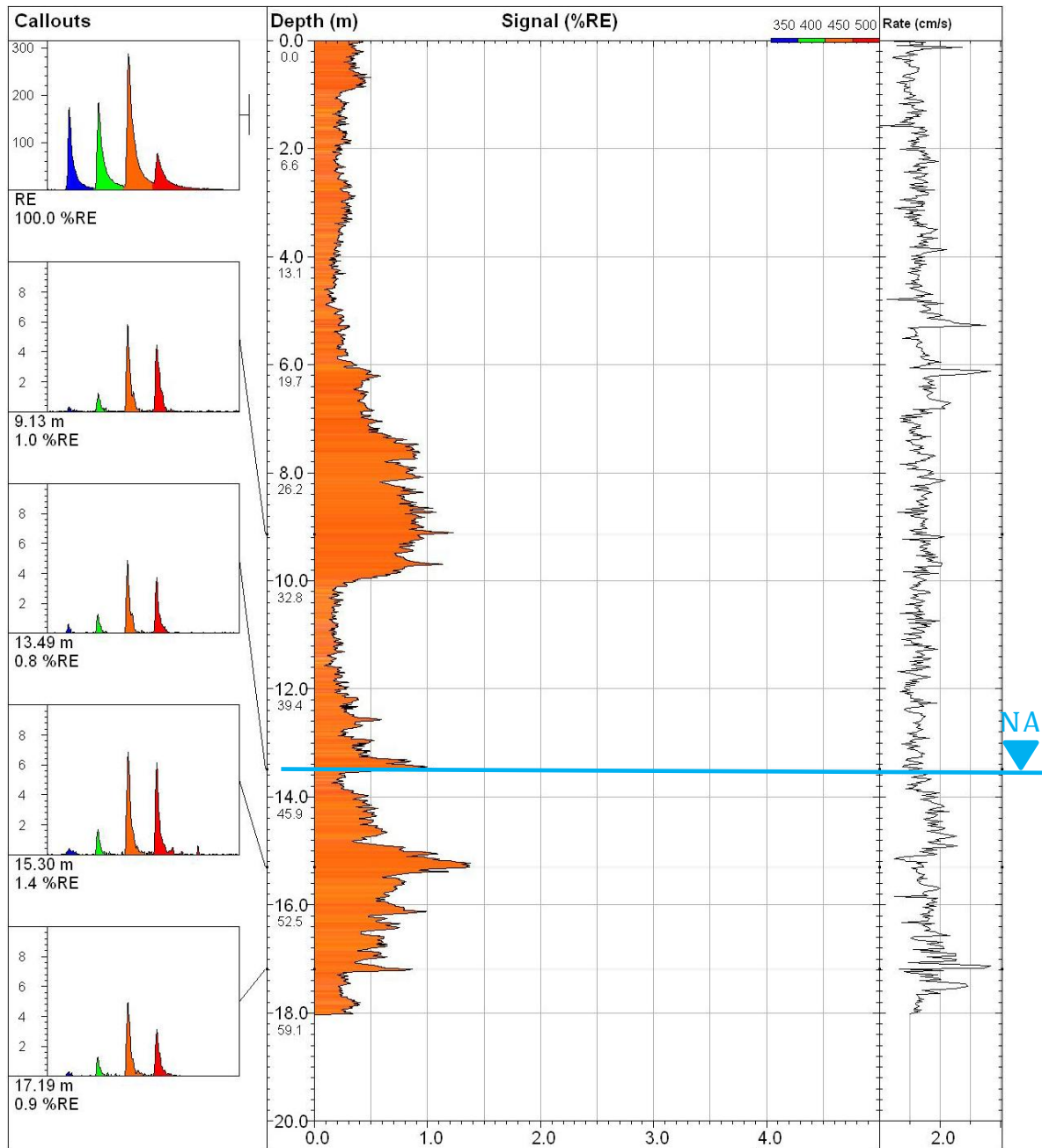
LIF-39



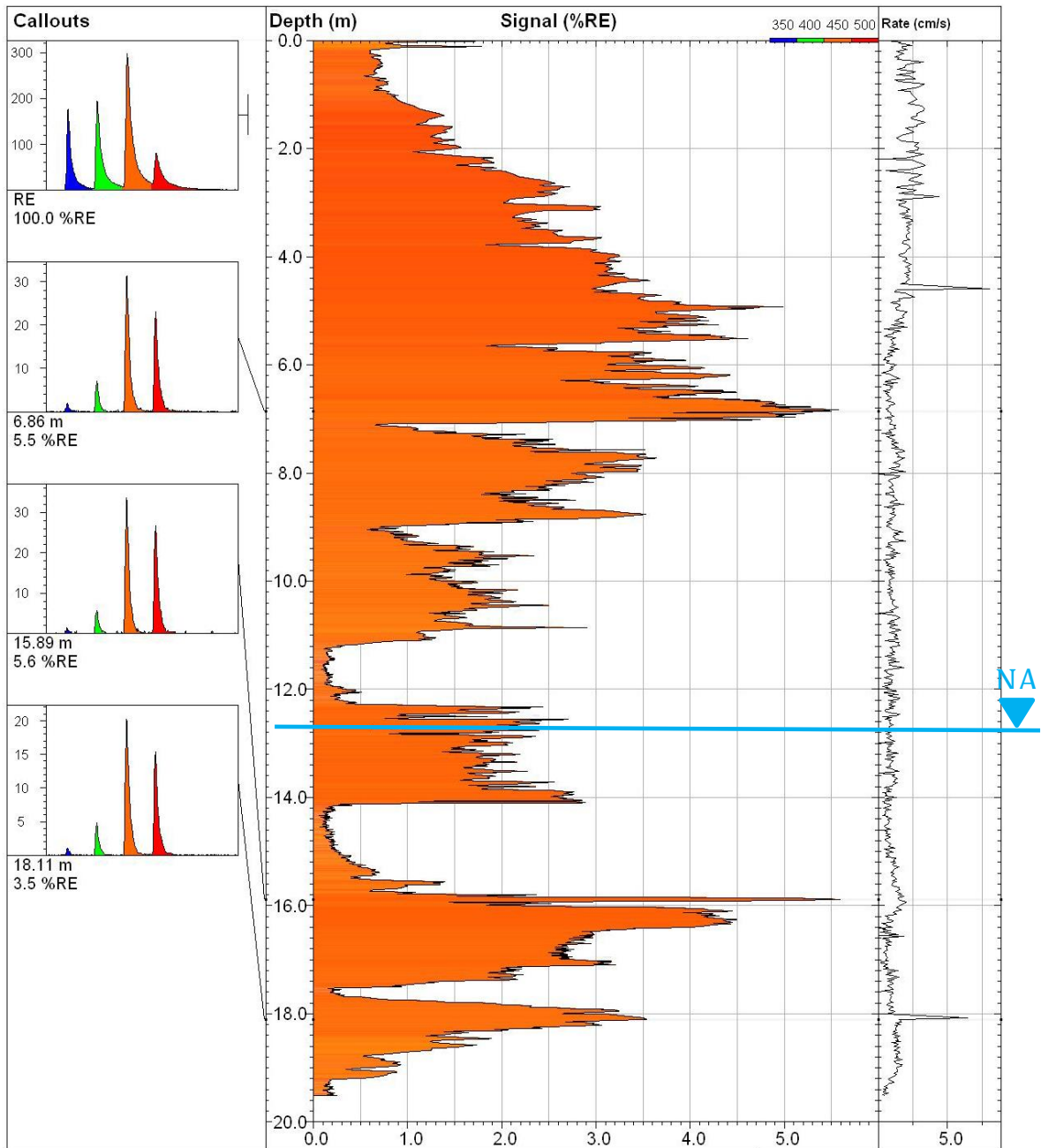
LIF-40



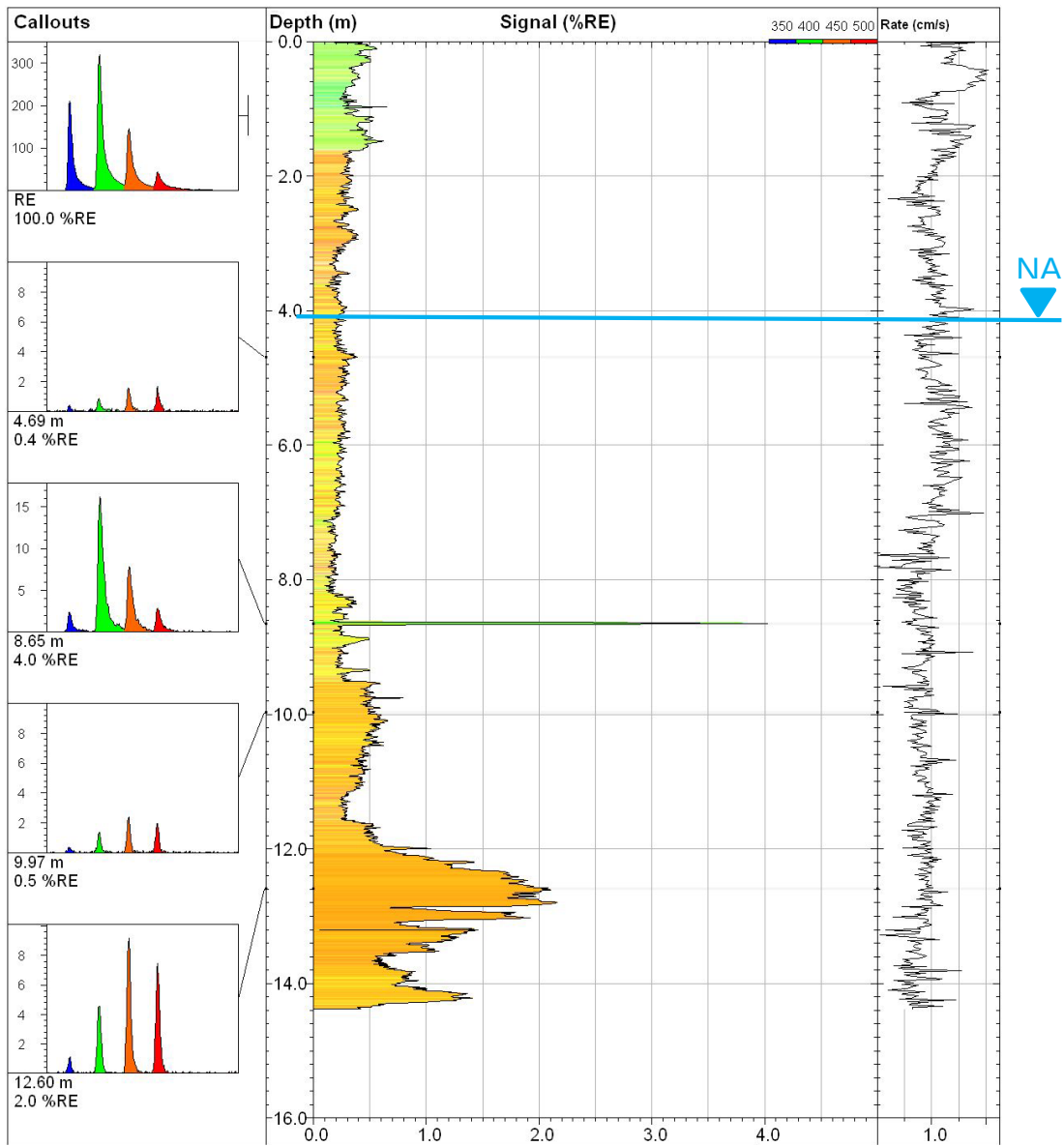
LIF-41



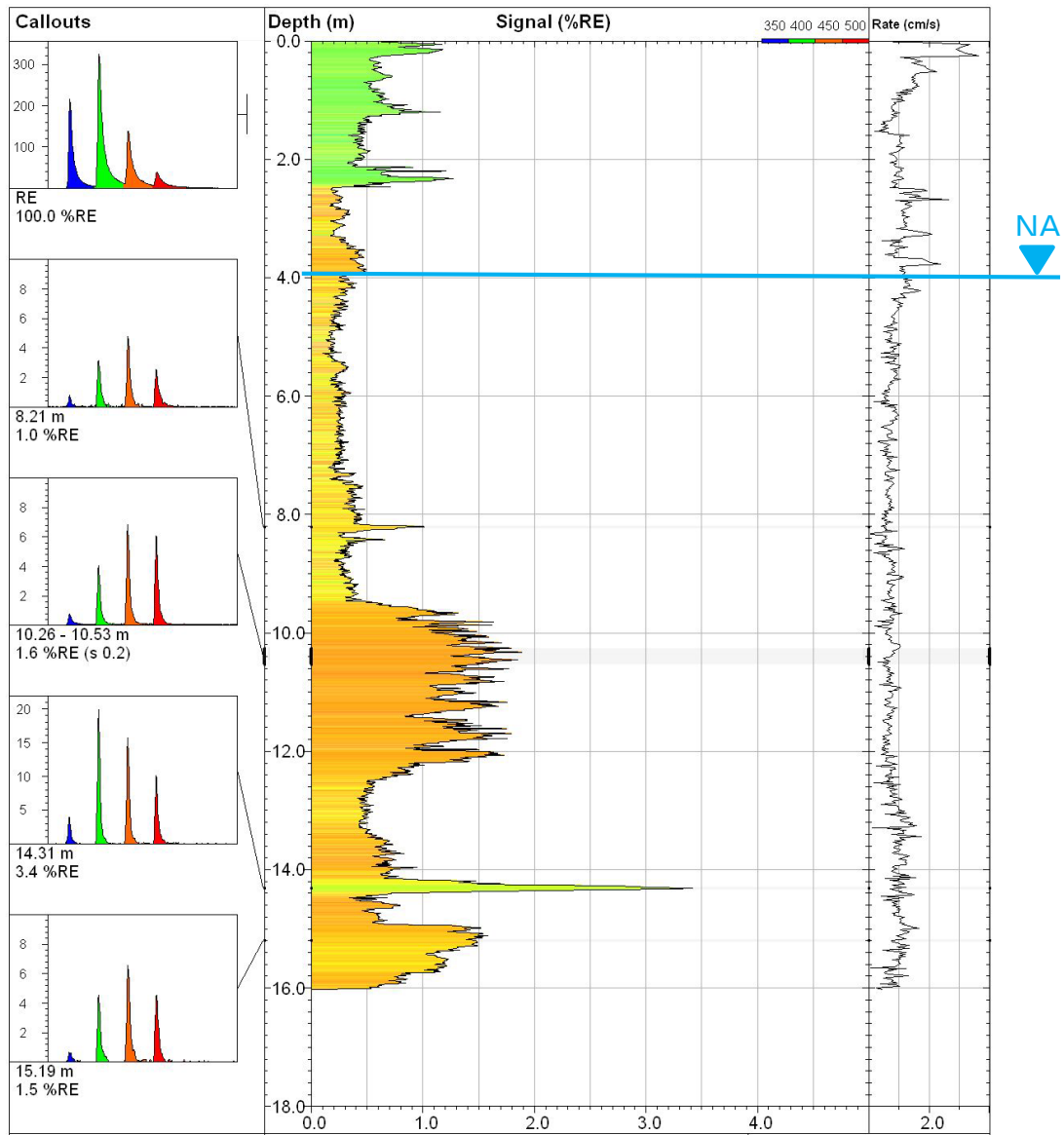
LIF-42



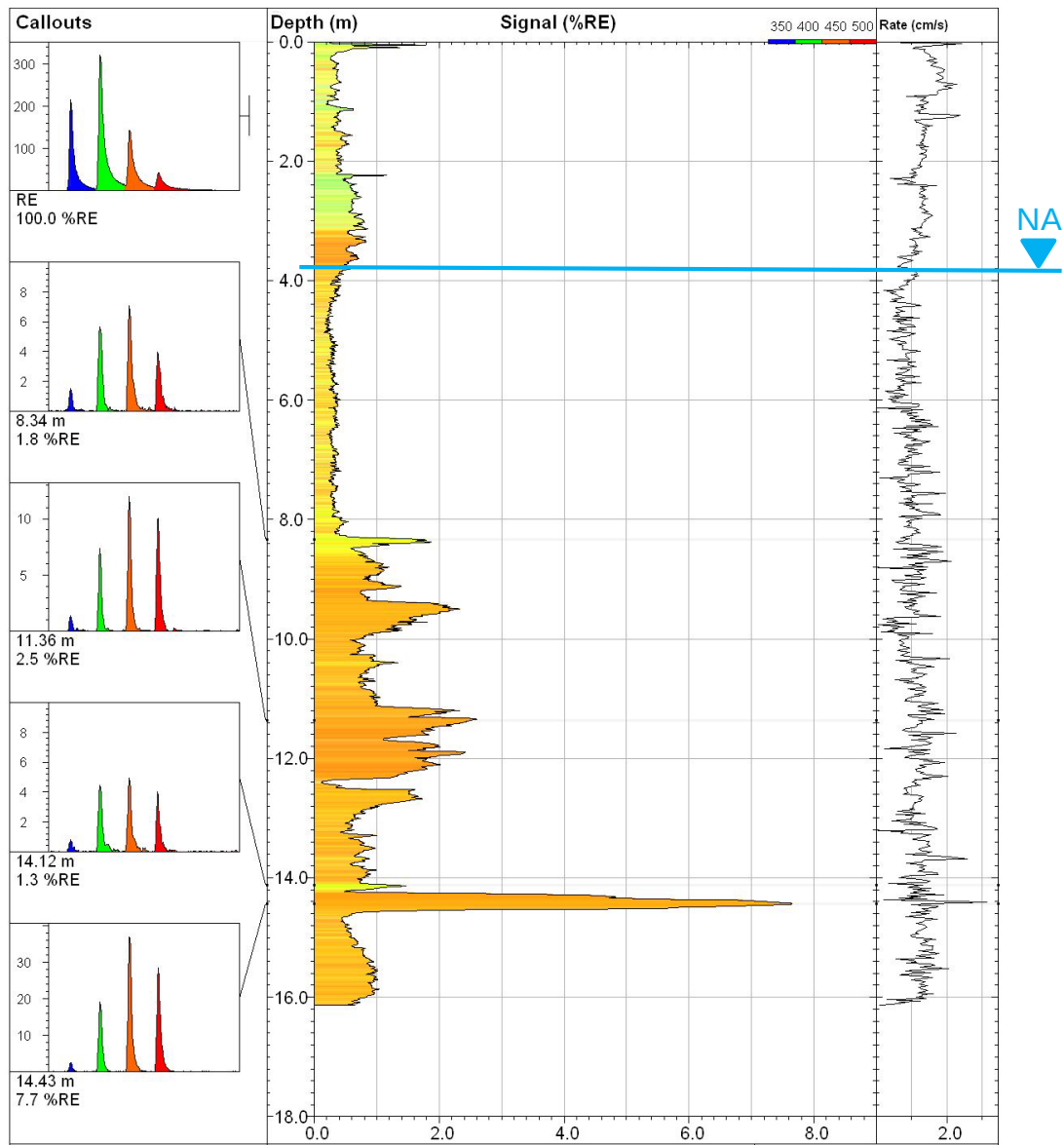
LIF-43



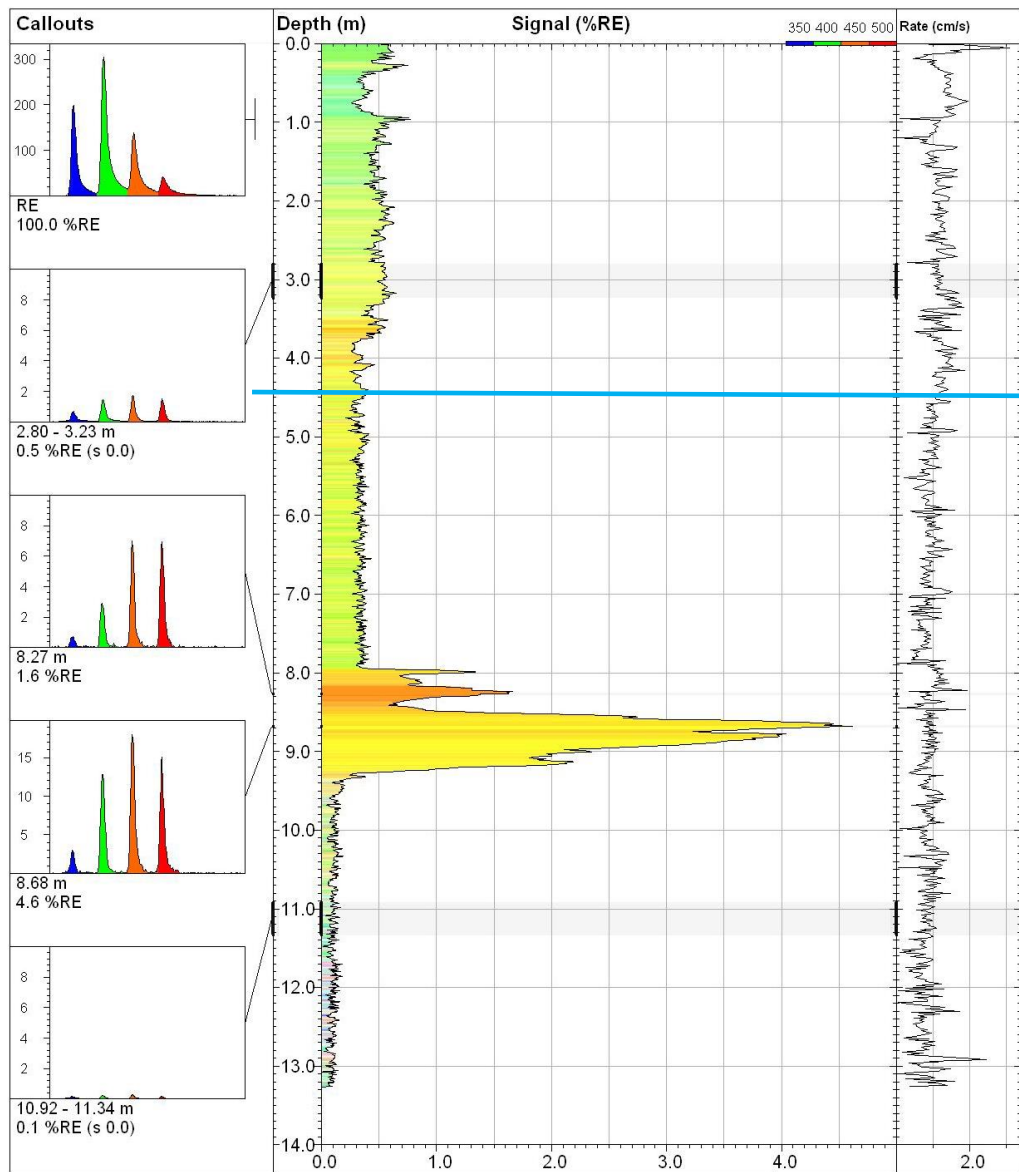
LIF-44



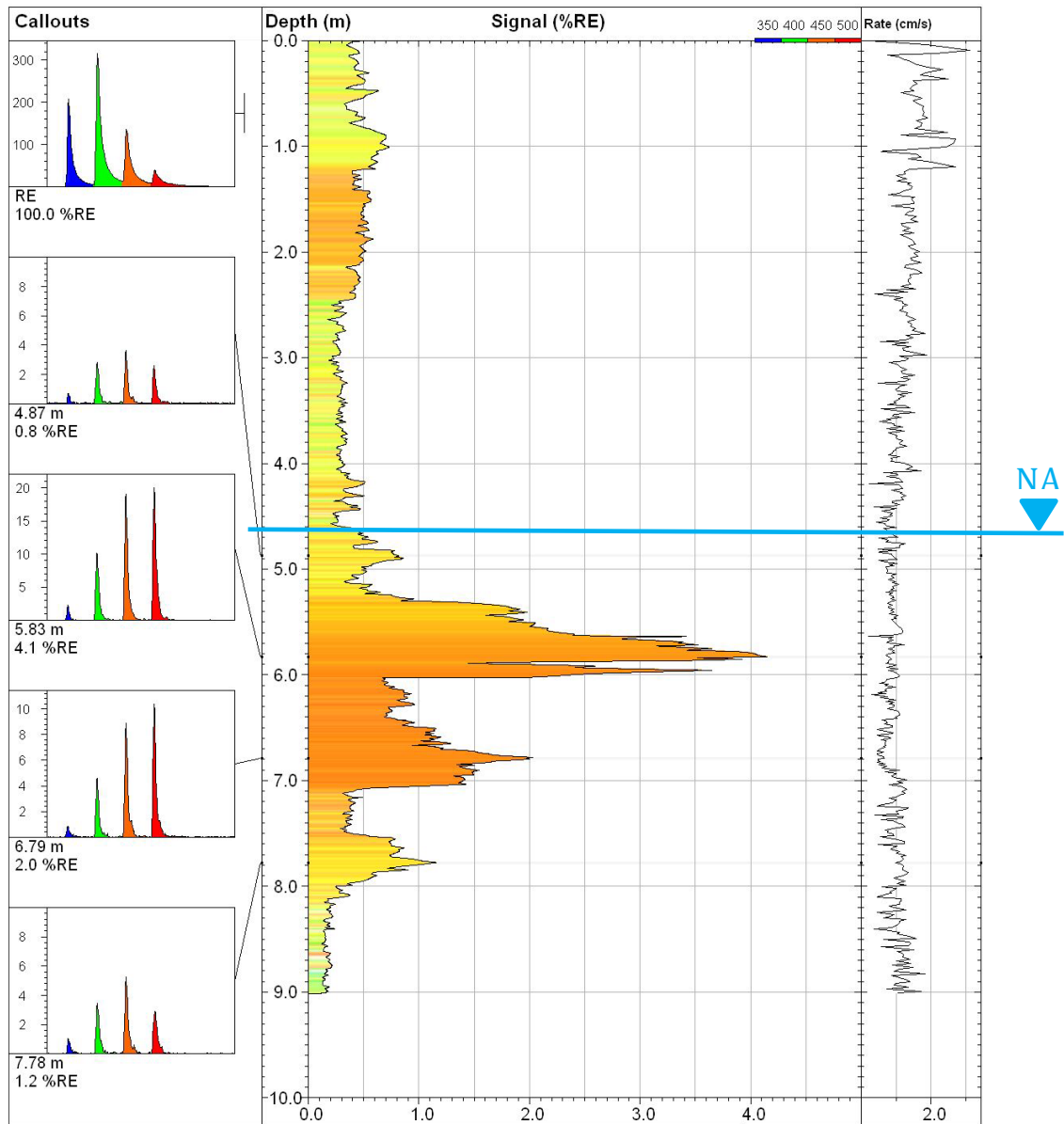
LIF-45



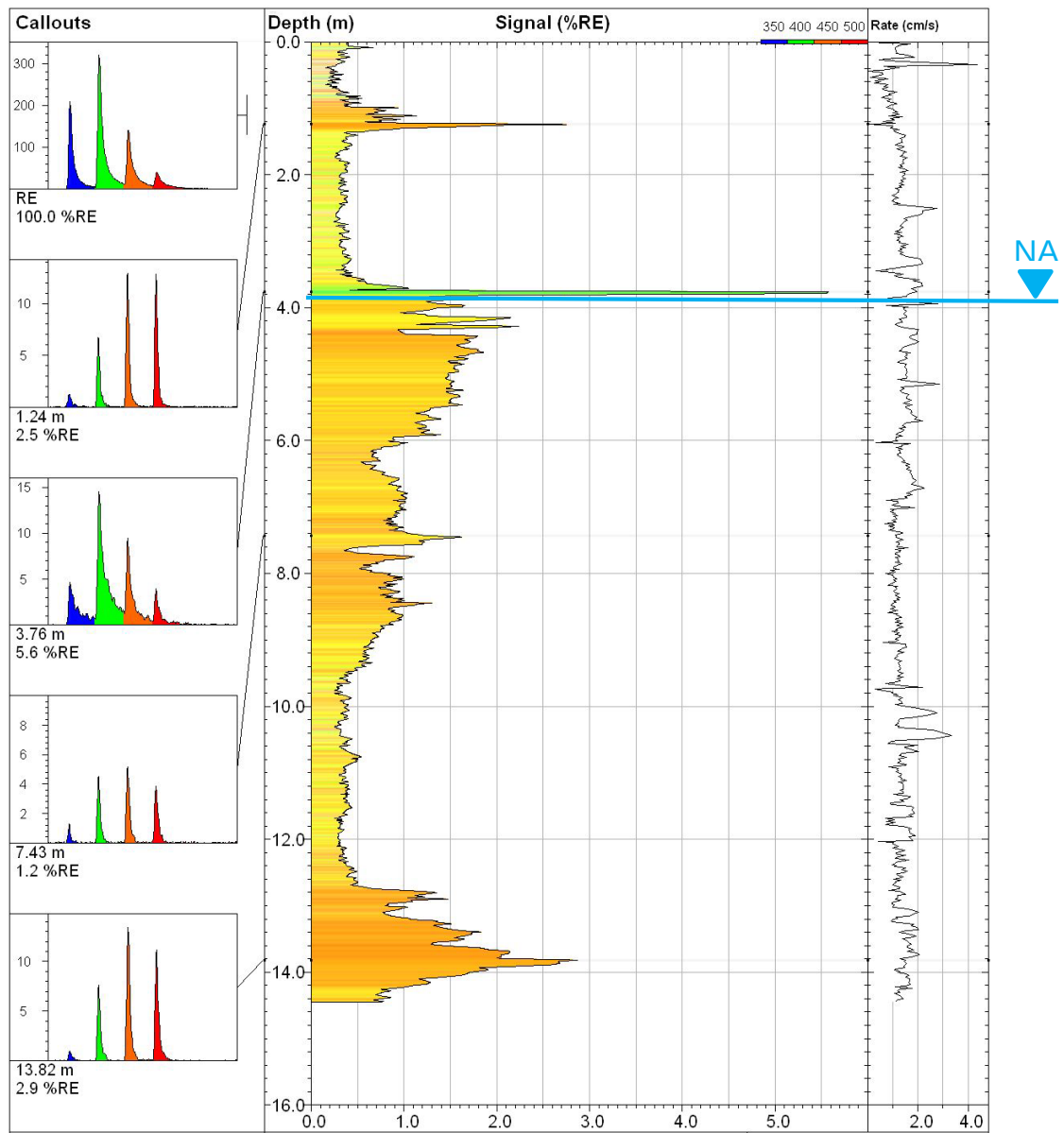
LIF-46



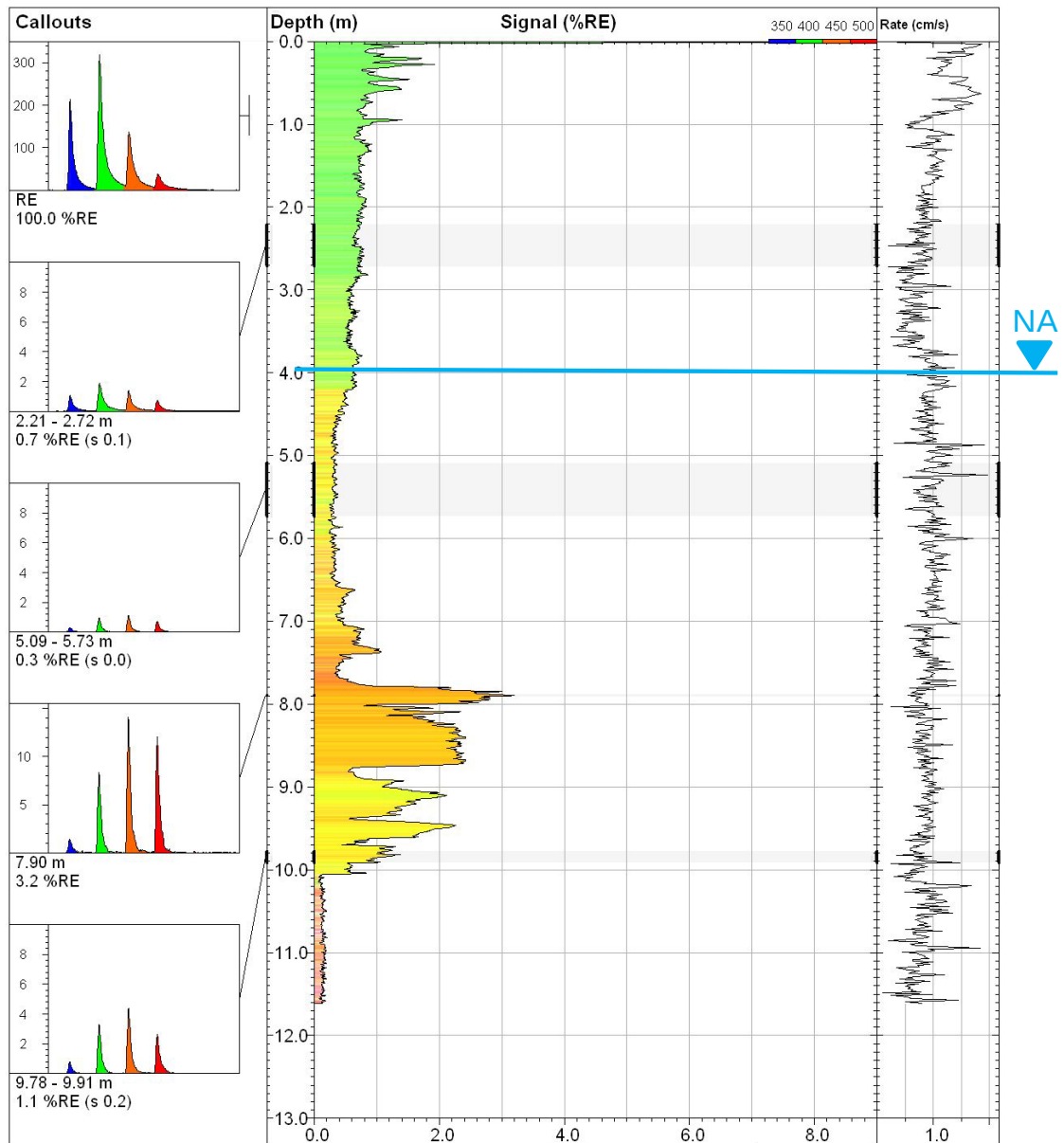
LIF-47



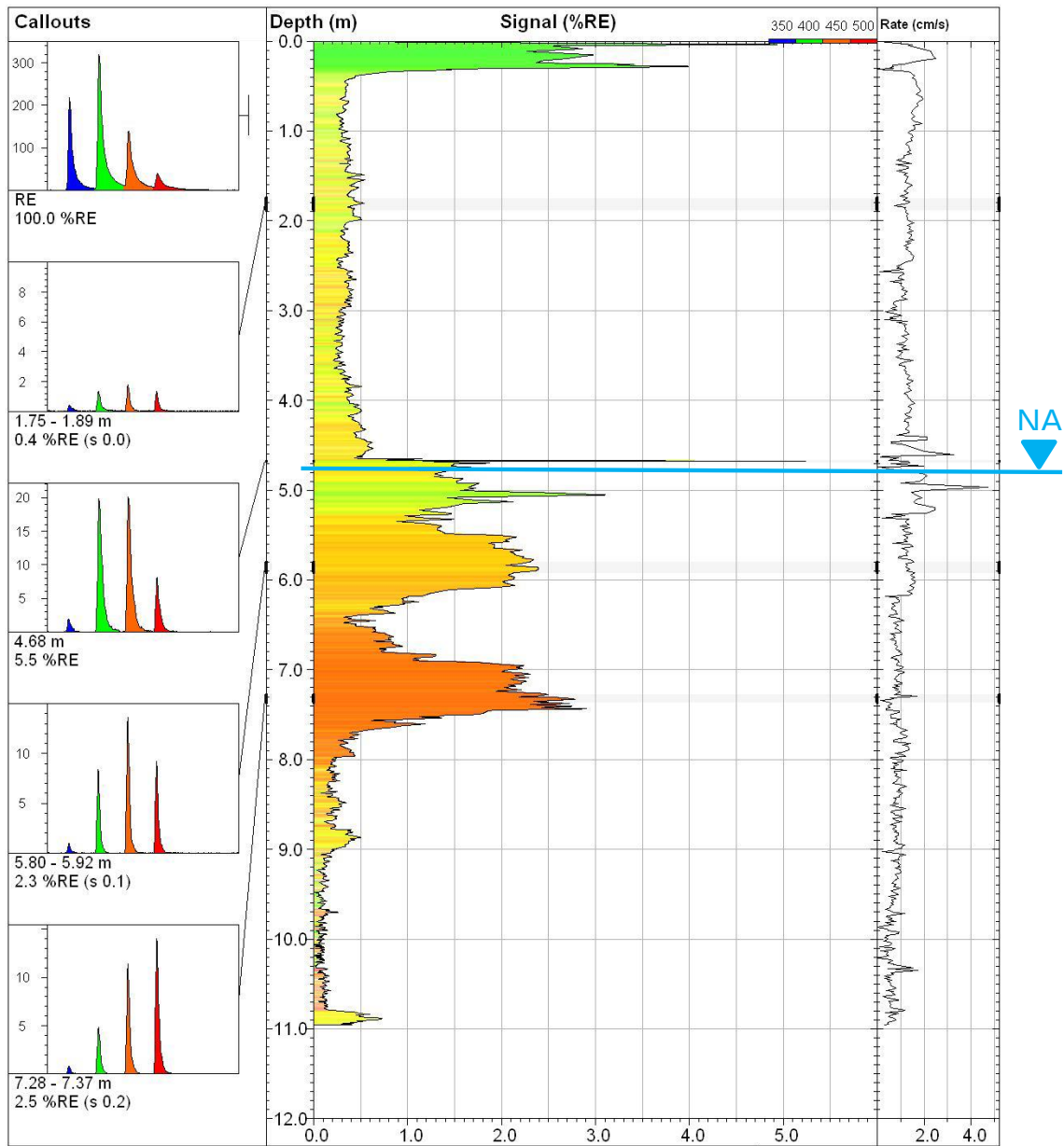
LIF-48



LIF-49



LIF-50

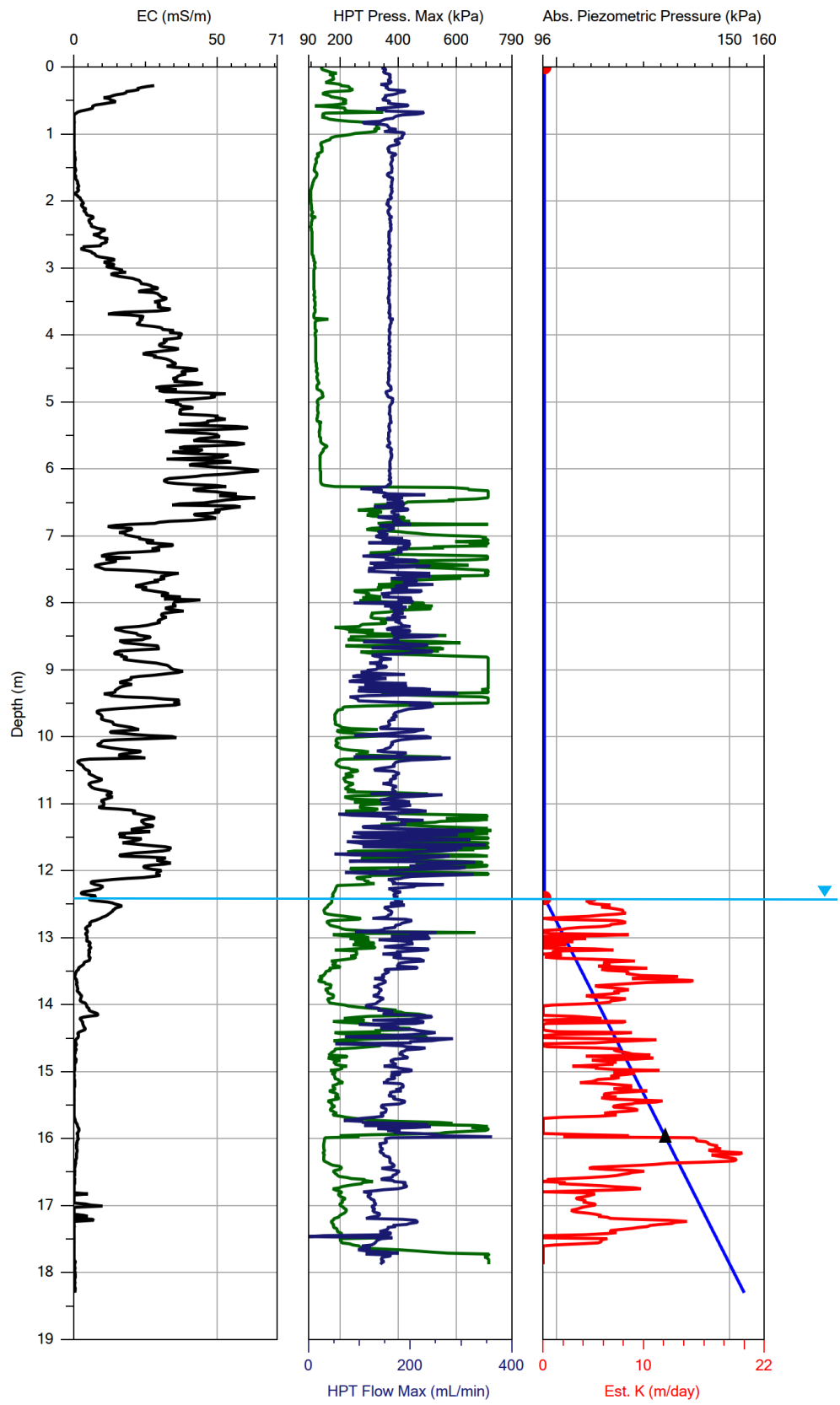


ANEXO B

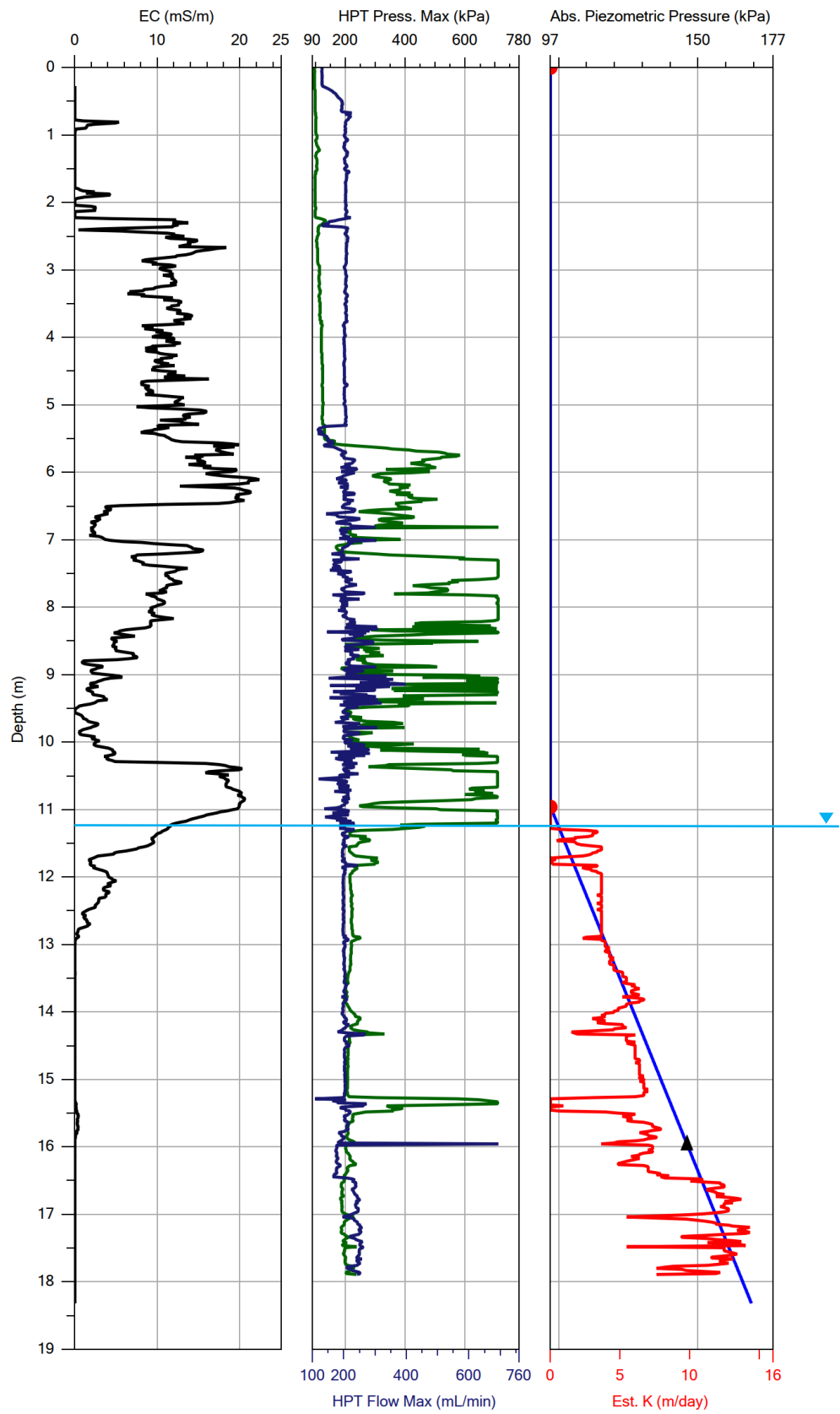
LOGS DA FERRAMENTA DE PERFILAGEM HIDRÁULICA (HPT)

COM TESTES DE DISSIPACÃO

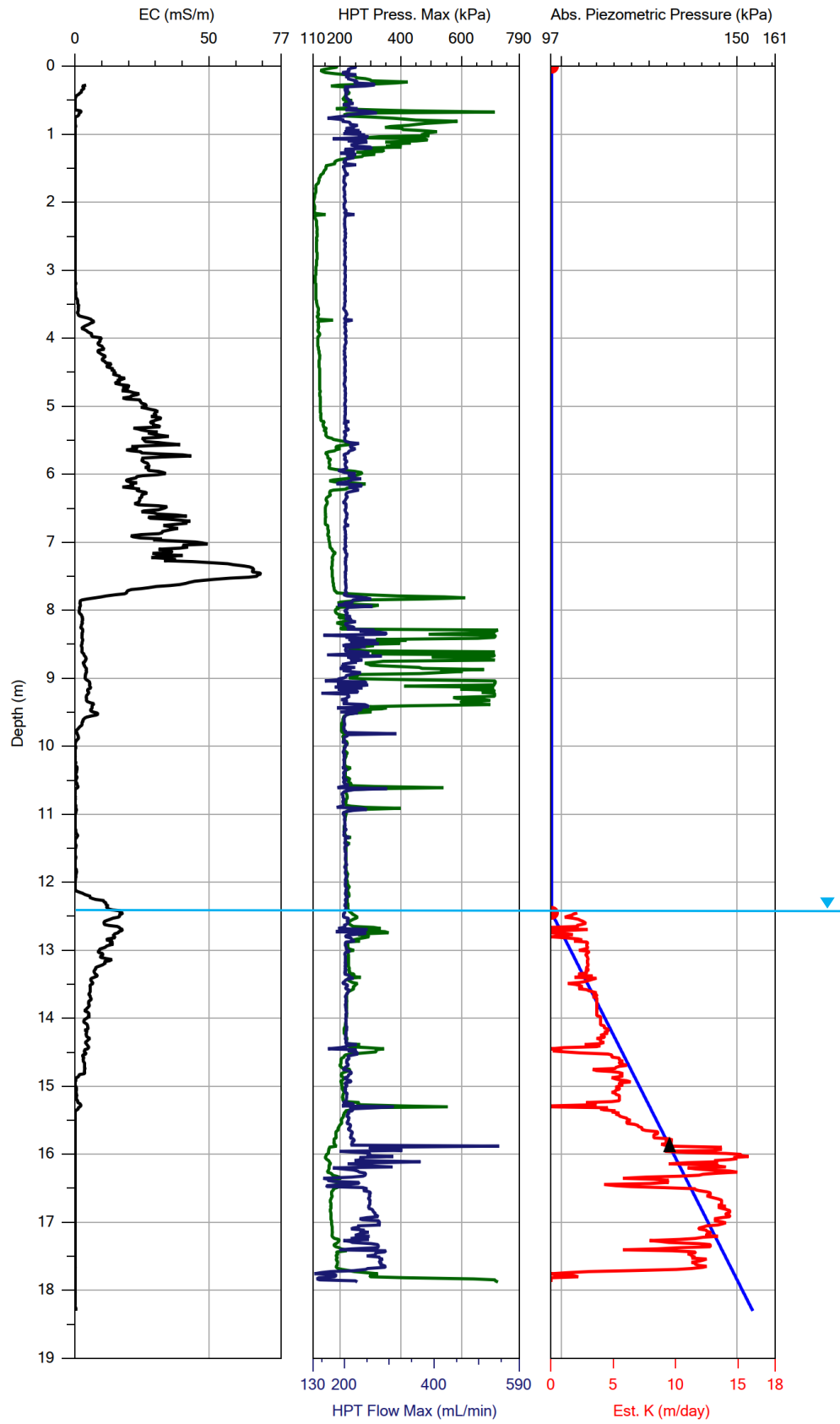
HPT-01



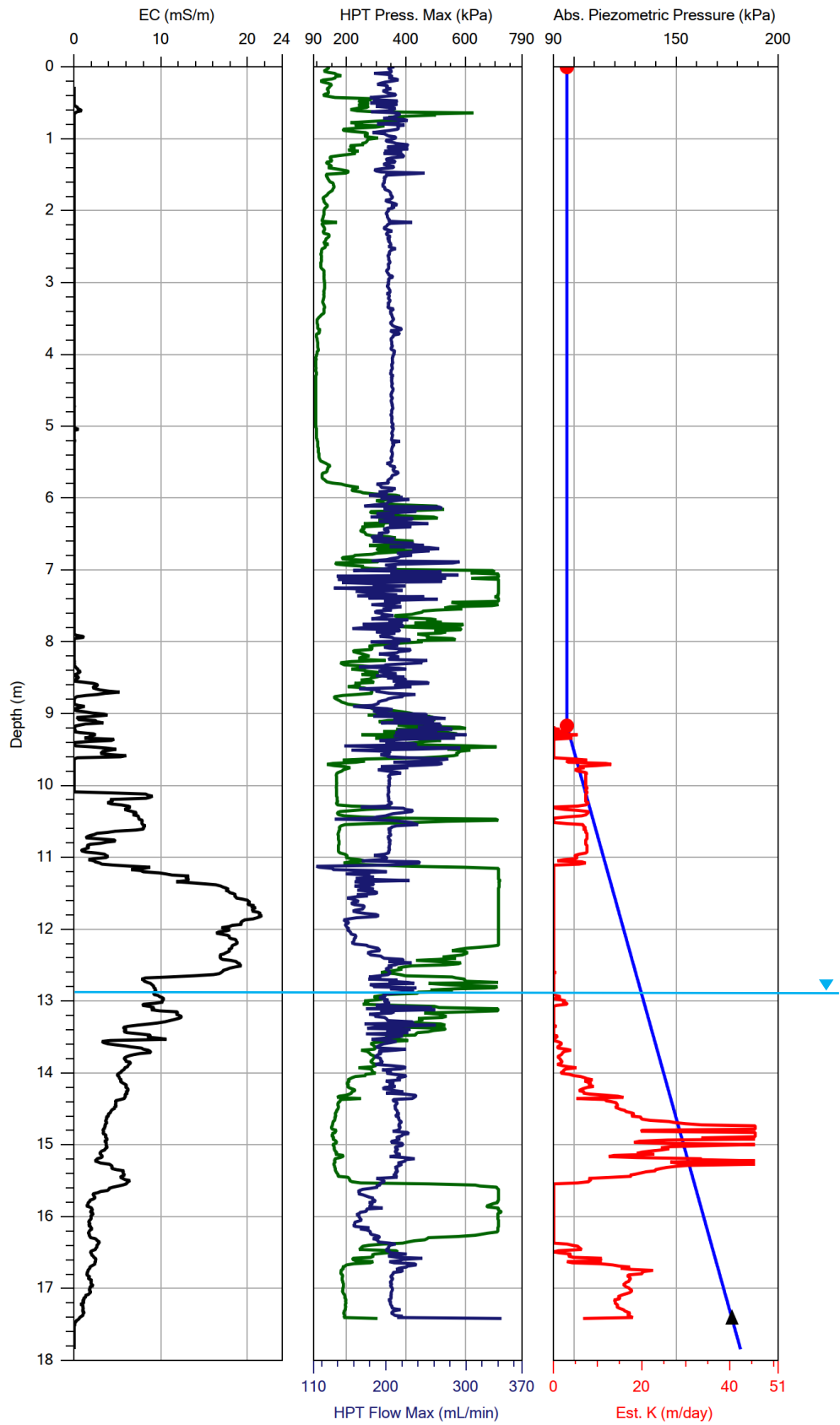
HPT-02



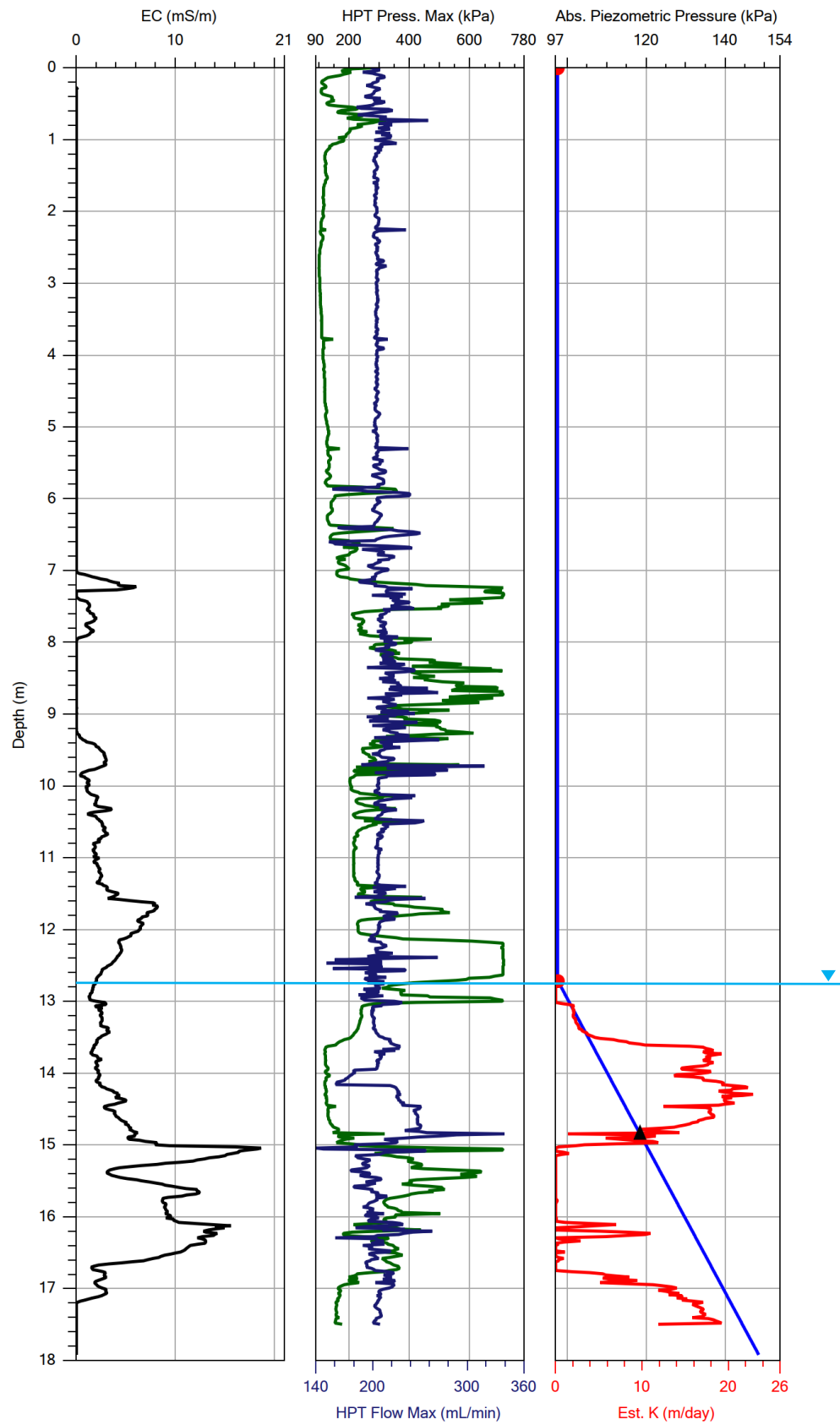
HPT-03



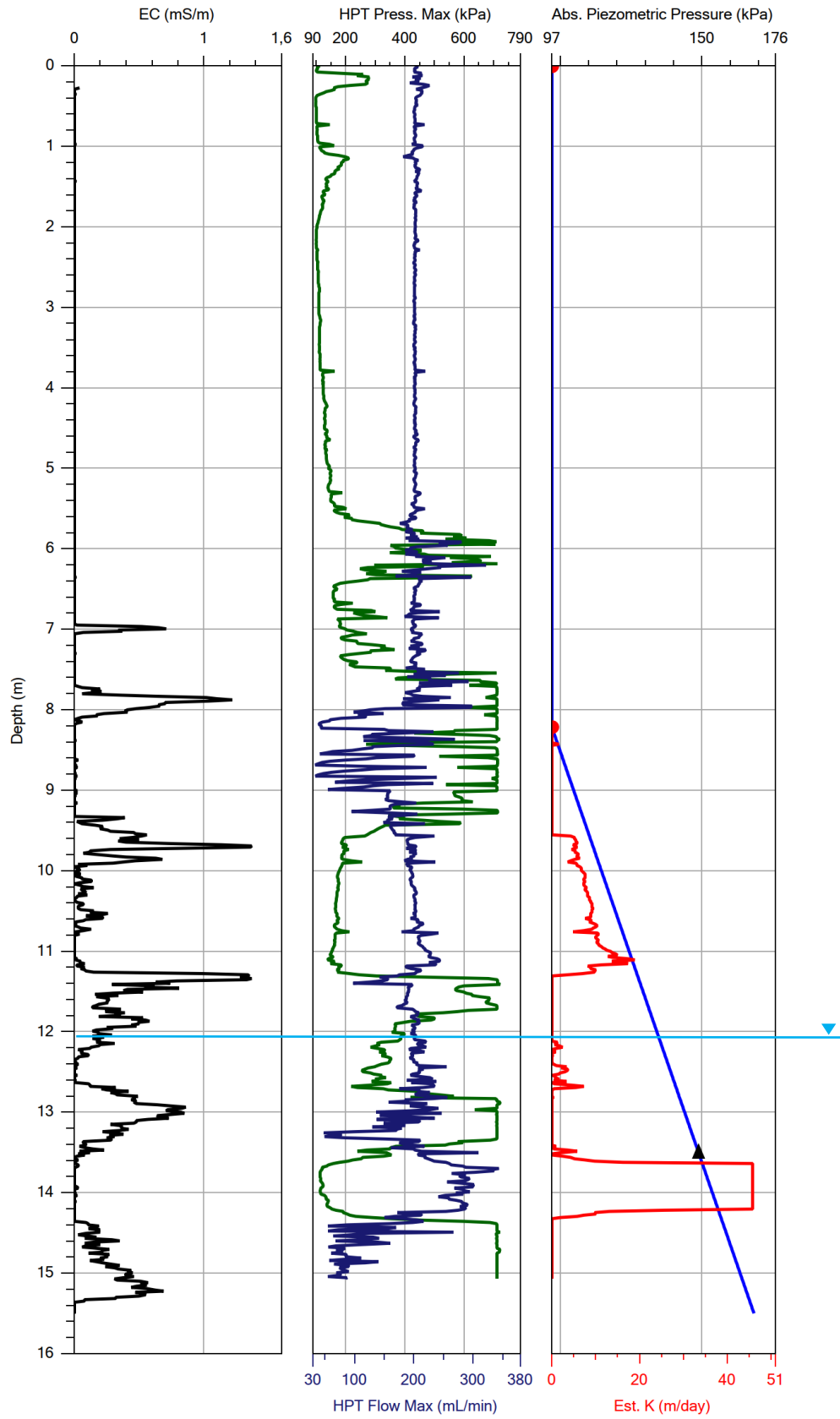
HPT-04



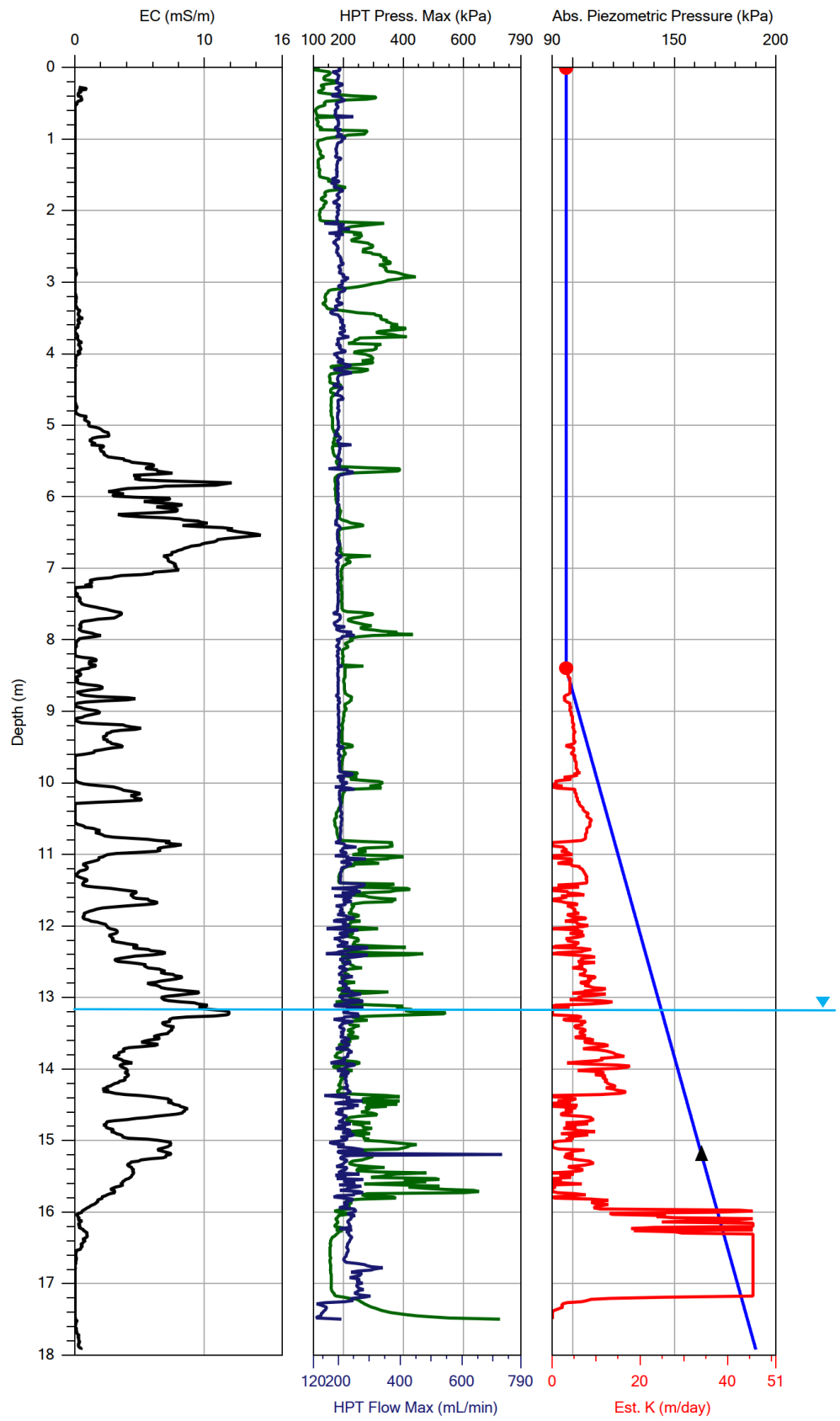
HPT-05



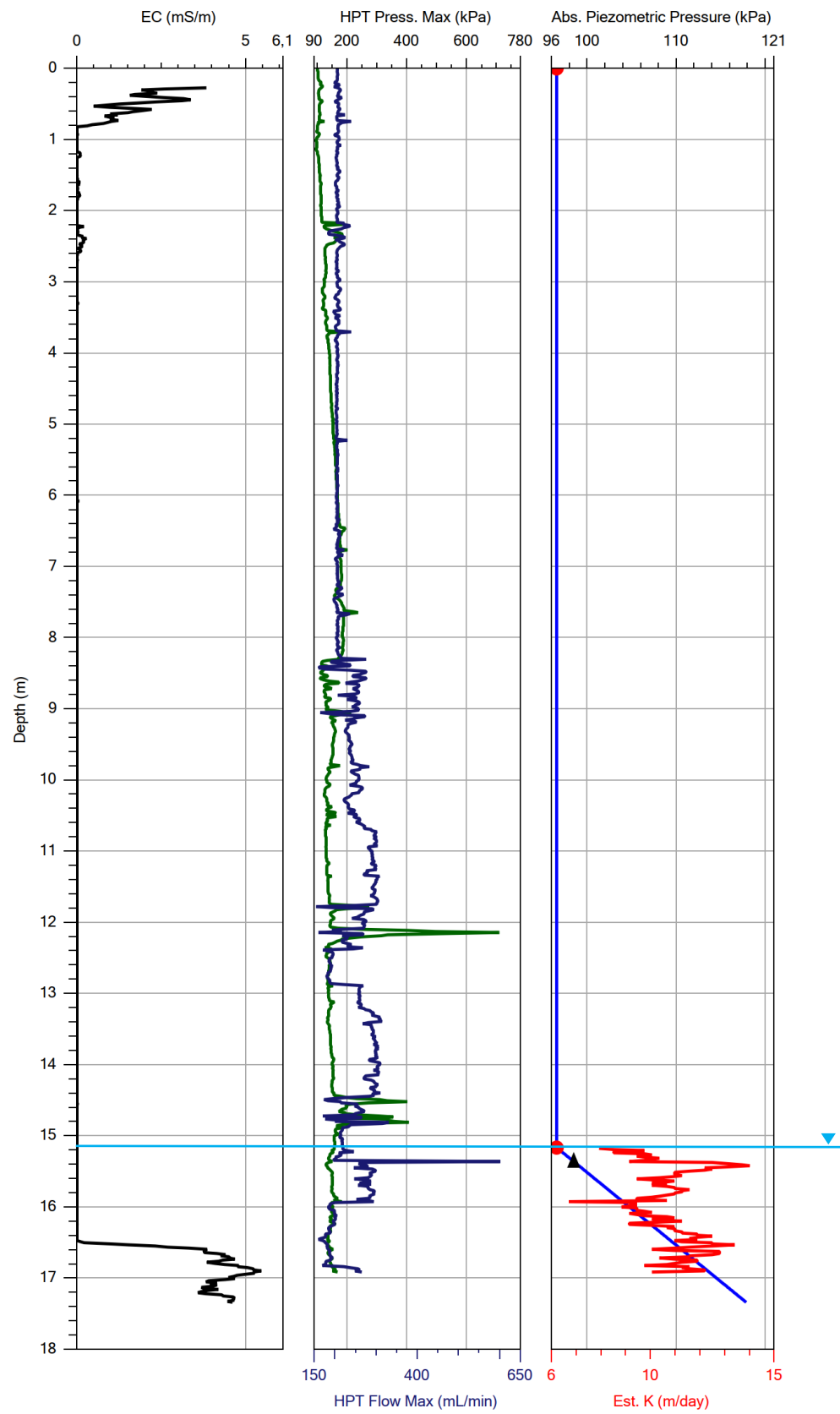
HPT-06



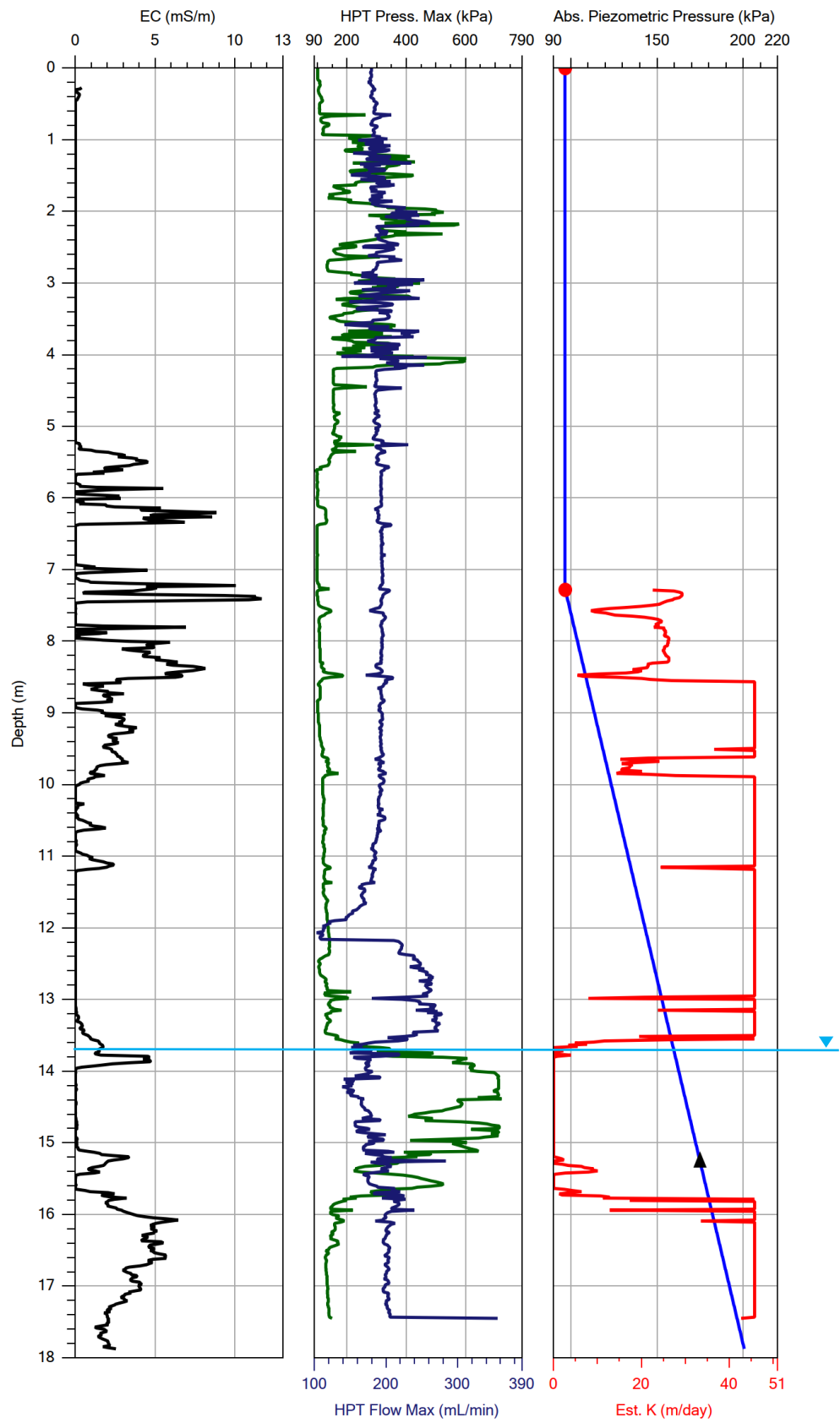
HPT-07



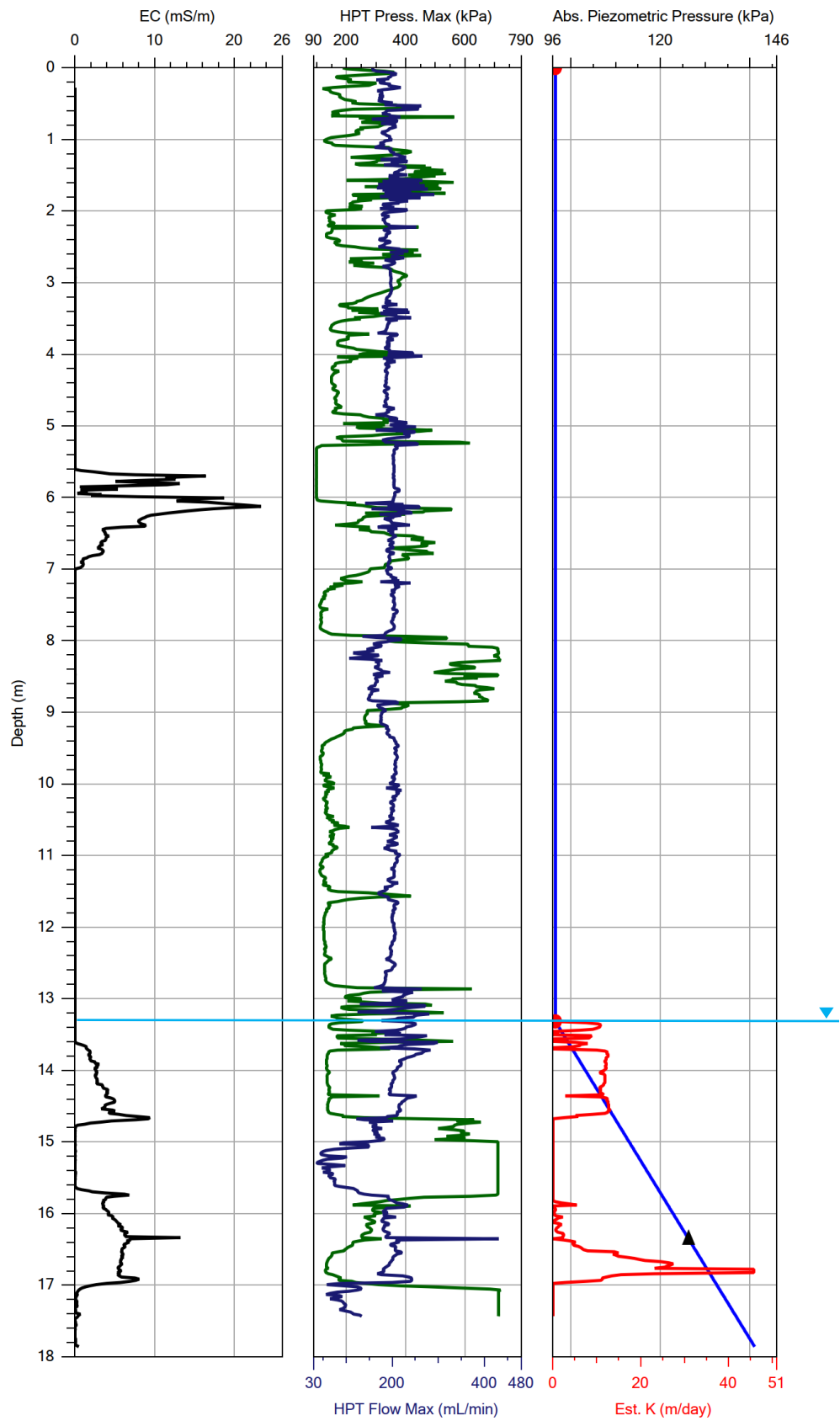
HPT-08



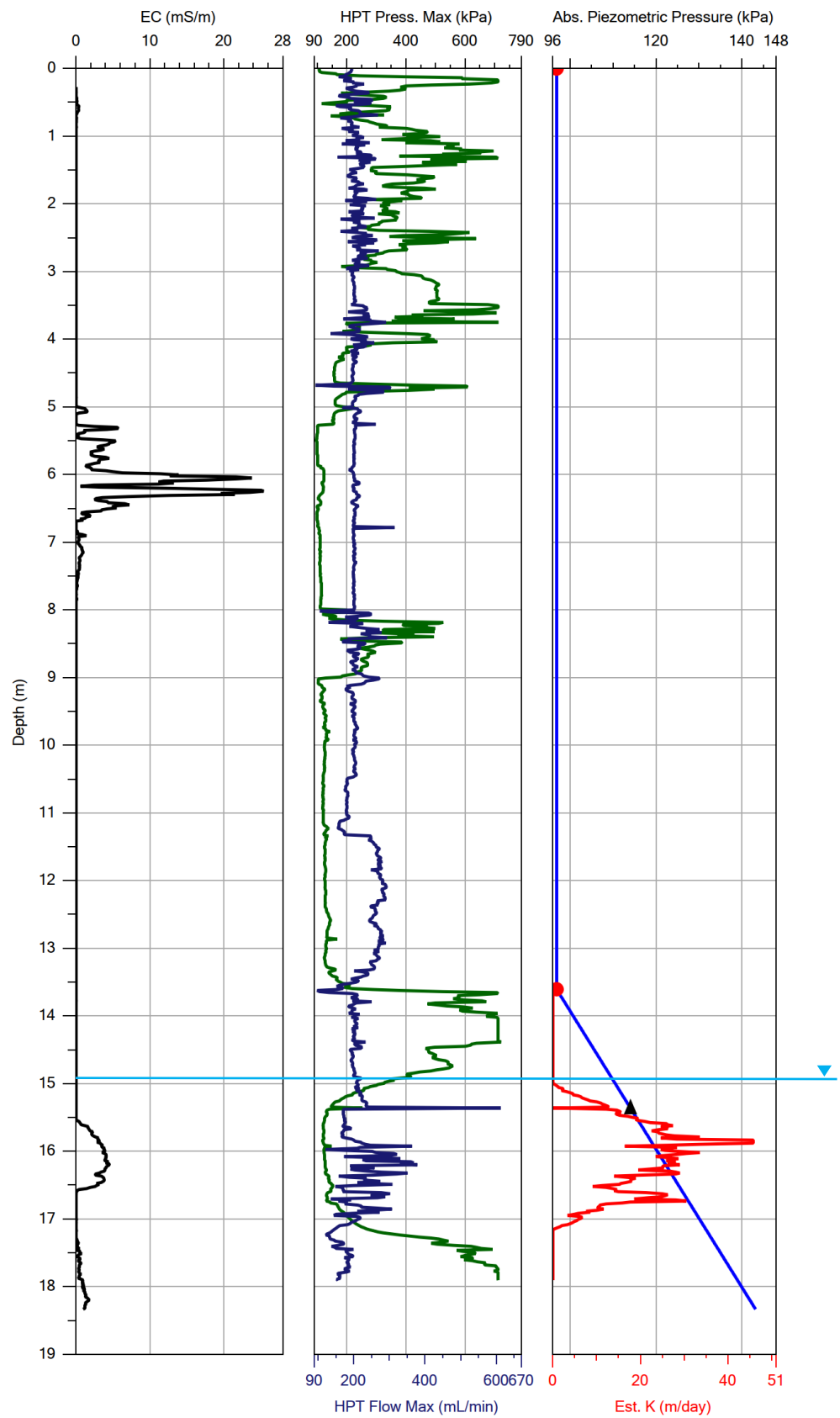
HPT-09



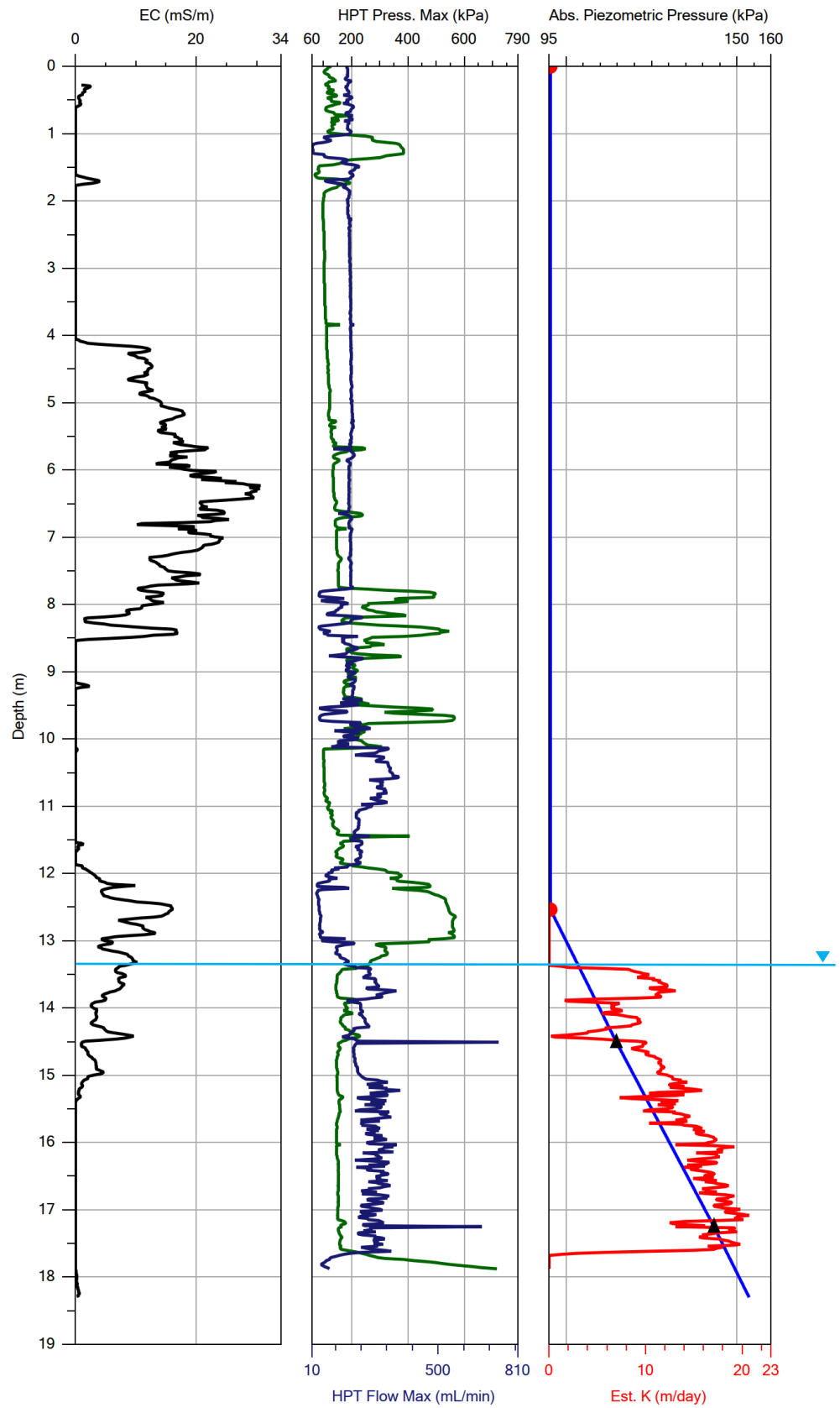
HPT-10



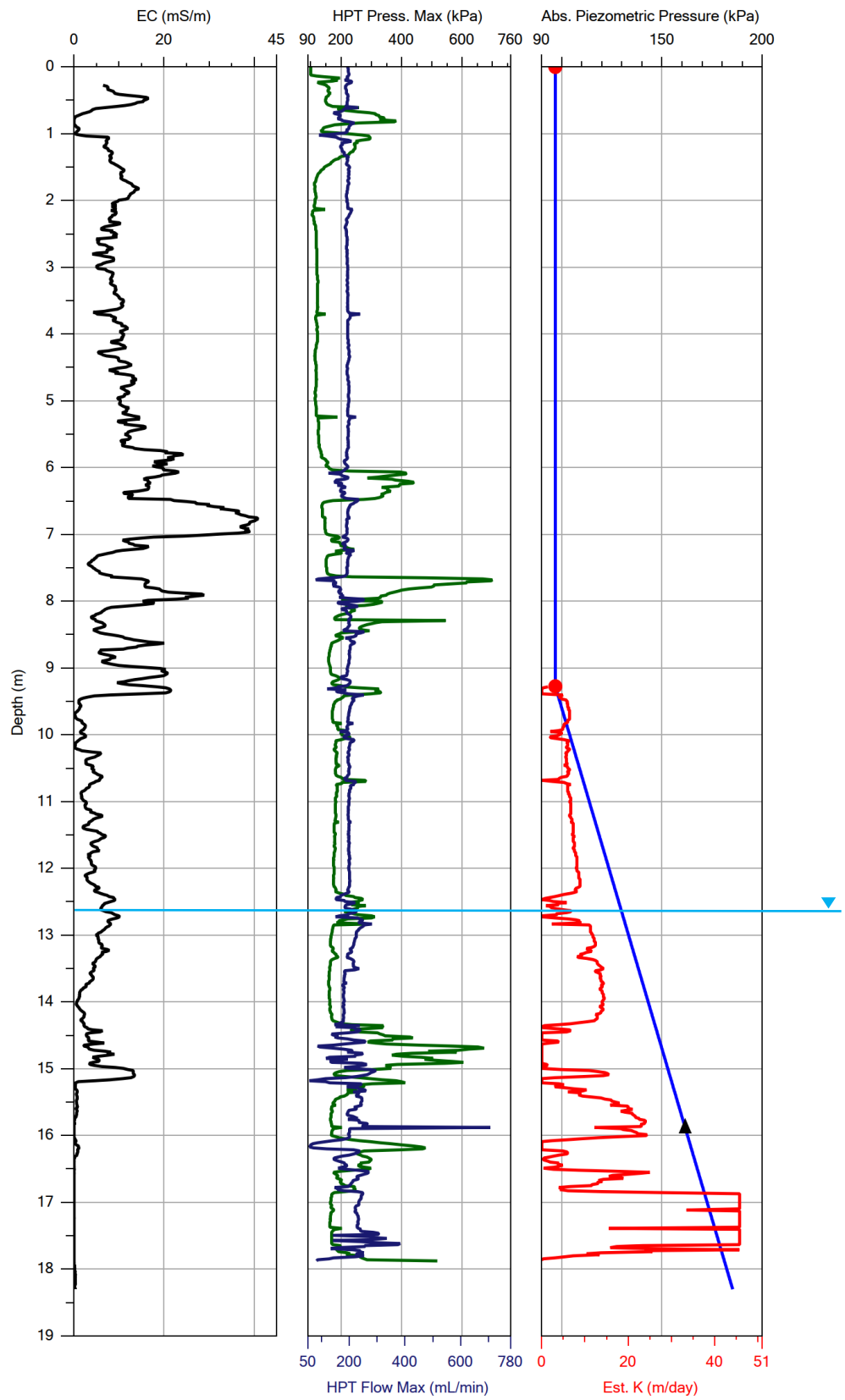
HPT-11



HPT-12



HPT-13



HPT-14

