

EFEITOS DA OXIDAÇÃO QUÍMICA IN-SITU POR OZONE SPARGING NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UMA ÁREA CONTAMINADA

Erica K. K. Caram

Mestranda de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

erica.kotani@usp.br

Maria Eugênia G. Boscov

Professora Titular Doutora da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

meboscov@usp.br

Resumo. *Este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da operação de um sistema de remediação de águas subterrâneas através da técnica de Oxidação Química in situ, com o ozônio gasoso como oxidante, em uma área industrial desativada contaminada por Cloreto de Vinila na Região Metropolitana de São Paulo. Este trabalho se baseou em resultados obtidos no período anterior à implantação do sistema de remediação, bem como durante sua operação, nos quais foram extraídos os resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas subterrâneas coletadas através do método de baixa vazão: pH, oxigênio dissolvido, potencial de oxido-redução, temperatura, nível d'água e condutividade elétrica. Através da análise destes resultados, será avaliado o alcance do oxidante no meio subsuperficial.*

Palavras-chave: *Remediação. Oxidação química in-situ (ISCO). Parâmetros físico-químicos.*

1. INTRODUÇÃO

O Estado de São Paulo define como medidas de remediação, o conjunto de técnicas aplicadas em áreas contaminadas, divididas em técnicas de tratamento, e de contenção / isolamento, destinadas a prevenir sua migração (SÃO PAULO, 2013). A escolha da técnica apropriada deve considerar aspectos específicos como geologia local,

características da contaminação, além da eficiência esperada e o tempo previsto de remediação (ITRC, 2011).

A oxidação química in situ (ISCO) se baseia na mistura de um agente químico oxidante no meio contaminado promovendo sua reação com o contaminante orgânico, mineralizando-o e o convertendo em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, ou compostos intermediários que são formados durante a reação (IPT, 2014). O uso de oxidantes tem origem no tratamento de águas e efluentes, mas somente a partir de 1990 pesquisadores começaram a explorar sua aplicação para remediação de solos e águas subterrâneas (SIEGRIST et al., 2011).

Os pontos positivos da técnica são: sua alta eficiência, o fato de não haver contato direto dos trabalhadores com o contaminante e a ausência de obras de grande porte. Em contrapartida, são fatores limitantes: a curta meia-vida dos oxidantes, riscos à saúde e segurança devido ao contato com os oxidantes e o possível consumo dos oxidantes por outros compostos (STROO e WARD, 2010). Outra preocupação é o atingimento do contaminante pelo oxidante em todo o meio: a existência de caminhos preferenciais de fluxo pode interferir na eficácia da remediação (HULING e PIVETZ, 2006).

Este artigo abordará exclusivamente os efeitos da remediação ISCO por injeção de ozônio em zona saturada (*ozone sparging*) em uma área industrial desativada contaminada, destacando-se como uma

propriedade vantajosa do ozônio, seu principal subproduto ser o oxigênio, não poluente e comumente encontrado no meio subsuperficial (HULING e PIVETZ, 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2006). O objetivo é verificar o alcance do ozônio pela análise de parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas coletadas em pontos de controle. A área de estudo localiza-se no município de São Paulo e apresenta contaminação por organoclorados em fase dissolvida, principalmente por Cloreto de Vinila (*Vinil Chloride* - VC) e Tricloroeteno (TCE).

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Os dados de campo utilizados neste trabalho são provenientes das etapas de investigação e remediação da área de estudo contaminada realizadas ao longo dos últimos dez anos.

O uso pretérito da área era estritamente industrial, destacando-se a presença de antiga fábrica que produzia veículos em grande escala nas décadas de 1950 e 1960, sendo o possível responsável pela contaminação da água subterrânea da região.

A área de estudo, localizada na Região Metropolitana de São Paulo, conta com uma malha de 86 poços de monitoramento de profundidades que variam de 4 e 6 metros (denominados nível A) a 30 metros (nível E).

2.1 Histórico do gerenciamento ambiental

Foi realizada Avaliação Ambiental Preliminar para a área de estudo, na qual foram identificados como seus usos pretéritos um depósito de materiais de construção civil (de 2001 a 2008) e anteriormente, parte da indústria automotiva, entre os anos de 1930 e 1968, quando a indústria encerrou a produção dos veículos. Provavelmente em função deste extenso histórico anterior à criação da CETESB (1968), não se encontrou nenhum processo para a área durante a etapa de vistas aos processos existentes na CETESB, o que impossibilitou a identificação de possíveis

fontes primárias de contaminação, um dos principais objetivos da etapa de Avaliação Ambiental Preliminar.

Entretanto, durante a execução de obras de escavação na área de estudo, foram encontrados 02 tanques de alvenaria de armazenamento de óleo na região limítrofe a noroeste da área de estudo. Os 02 tanques foram removidos em 2009, e a área de estudo recebeu uma camada de aterro de 3 metros de espessura para construção de seu uso atual. Ressalta-se que a partir do descobrimento destes tanques, foram iniciadas as etapas subsequentes de investigação da área contaminada por TCE e VC, com destaque para a execução de 05 etapas de Investigações Detalhadas com Avaliação de Risco à Saúde Humana, todas realizadas com intuito de delimitação das plumas de contaminação em fase dissolvida.

Durante a 5ª e última etapa de investigação detalhada (WALM, 2014a) foram instalados 30 poços de monitoramento (10 conjuntos multinível) espalhados por toda a área de estudo, e ainda assim, não foi possível realizar a completa delimitação das plumas de contaminação em fase dissolvida. Além disso, foram encontrados novos *hot spots* na porção de montante da área de estudo, não relacionados com os tanques de alvenaria encontrados inicialmente.

Foi durante esta última etapa de investigação (WALM, 2014a) que foram constatados cenários de riscos para a via de exposição de inalação em ambientes abertos e fechados sobre as fontes de contaminação (plumas de fase dissolvida), a partir da metodologia de avaliação de risco proposta pela CETESB.

Portanto, atendendo ao Manual de Áreas Contaminadas (CETESB, 2013), elaborou-se um Plano de Intervenção, no qual se optou por implantar o sistema de remediação combinado entre injeção de ozônio e extração de vapores, tendo como objetivo, reduzir as concentrações máximas dos contaminantes, sobretudo o CV, além de evitar a via de exposição de inalação (através do sistema de extração de vapores) (WALM, 2014b).

A remediação de áreas contaminadas por solventes clorados tem se mostrado especialmente difícil e custosa. Muitas soluções técnicas têm sido desenvolvidas e aplicadas, frequentemente com sucesso limitado. Além disso, os prazos para remediação das áreas tendem a ser longos, usualmente mensurados em décadas (STROO e WARD, 2010).

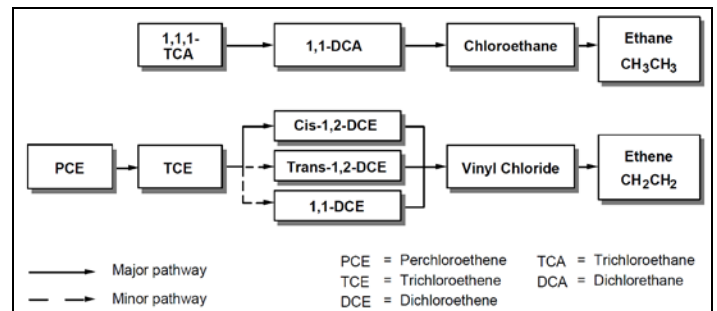
2.2 Características do contaminante

Desde a década de 40, solventes clorados foram utilizados com diversos propósitos, desde a limpeza de máquinas, roupas e componentes eletrônicos ao uso na indústria química. Todavia, com o uso extenso e disposição inadequada, os solventes clorados causaram uma variedade de problemas ambientais, entre eles, a contaminação de solo e água subterrâneos, o que refletiu em uma posterior redução de seu uso e produção (STROO e WARD, 2010).

A presença deste composto não ocorre naturalmente, e as fontes antropogênicas de cloreto de vinila estão majoritariamente associadas à produção de PVC, o que não é o caso da área de estudo, e também à formação não proposital deste composto em aterros sanitários, por exemplo, em função da degradação de compostos organoclorados utilizados nos solventes (WHO, 1999).

O cloreto de vinila no lixiviado ou em água subterrânea tem sido verificado em aterros e no entorno deles, onde não havia nenhuma unidade de fabricação de VC ou PVC na vizinhança. Descobriu-se, portanto, que o VC pode ser formado, em condições anaeróbicas, a partir da halogenação reductiva de outros cloroetenos: Tetracloroeteno (PCE), Tricloroeteno (TCE) e isômeros do Dicloroeteno (cis-1,2-DCE; trans-1,2-DCE e 1,1,-DCE). Alguns estudos indicam que em condições anaeróbicas, PCE e TCE podem ser biodegradados em etenos, através da ação de bactérias metanogênicas, acetanogênicas e redutoras de sulfato. Por outro lado, em condições aeróbicas há potencial para oxidação direta ou cometabólica do DCE e

VC. A Fig. 1 (USEPA, 2000) apresenta a cadeia de degradação dos contaminantes.



Fonte: *Natural Attenuation Decision Support System User's Manual. Version 1.0.* (USEPA, 2000)

Figura 1: Vias comuns de redução dos organoclorados.

Dependendo das fontes, o VC pode ser liberado no meio ambiente através do ar, água ou solo. As matrizes mais críticas são provavelmente o ar e água subterrânea, por serem os meios em que o VC se concentraria quase que integralmente. Quando lançado na atmosfera, é esperado que o VC exista quase exclusivamente na fase de vapor. Apesar disso, a meia-vida do VC na atmosfera é limitada por sua reação com radicais OH produzidos fotoquimicamente (WHO, 1999).

A solubilidade do VC em água é relativamente baixa, mas pode ser aumentada em função da presença de certos sais. A volatilização do VC atua como um significativo mecanismo de transporte, sendo considerada como a rota mais rápida de remoção deste contaminante das águas superficiais, mas uma rota de degradação improvável para água subterrânea que não é diretamente exposta ao ar (SMITH e DRAGUN, 1984). Alguns parâmetros como pressão de vapor e constante da Lei de Henry indicam que o VC é altamente volátil, entretanto, em água subterrânea, este composto pode persistir por meses ou anos (ATSDR, 1990).

2.2 Caracterização do meio físico local

De acordo com o “Mapa Geológico da Região Metropolitana de São Paulo” (IG/USP, 1998), a área está sobre sedimentos

cenozoicos, depósitos aluvionais, com areias inconsolidadas de granulação variável, argilas e cascalheiras fluviais. O “Mapa Hidrogeológico da Bacia do Alto Tietê” (IG/USP – LIG, 1999) indica que a área está sobre o Sistema Aquífero Sedimentar (Porosidade Primária / Aquífero Quaternário), formado por depósitos predominantemente areno argilosos.

A geologia da área é composta por camada de aterro argiloso até 3 metros de profundidade, sobrejacente a camadas de argila plástica e argila arenosa até 15 metros de profundidade (WALM, 2016a), e seu fluxo potenciométrico tem componentes para noroeste, norte e nordeste nos níveis rasos e intermediários (WALM, 2016a).

Também foi realizada caracterização hidrogeológica local, buscando-se um melhor entendimento da área de estudo e, do possível comportamento da contaminação subterrânea. Foram selecionados 07 conjuntos de poços multiníveis para execução dos ensaios de condutividade hidráulica: CM-503, CM-504, CM-505, CM-506, CM-507, CM-508 e CM-509, nos níveis raso (A), médio (B) e profundo (C) de cada conjunto.

Para esta etapa, foram utilizadas as cotas do levantamento topográfico da área de estudo, e níveis d’água, além de realizados ensaios de condutividade hidráulica do tipo *slug test* nos 21 poços de monitoramento mencionados (WALM, 2017). Esses ensaios, baseados na norma estabelecida pela USEPA (*Standard Operation Procedure–SOP#2046*), consistem na medição inicial do nível d’água estático do poço de monitoramento, introdução de um corpo de prova para elevação do nível d’água no poço e subsequentes leituras do nível d’água até que retorne a valores próximos ao medido antes da introdução do corpo de prova.

A partir destes dados, utilizou-se a fórmula de Hvorslev corrigida (Eq. (1)) para o cálculo da condutividade hidráulica (K) dos poços rasos. Para os poços intermediários e profundos foi utilizada a fórmula de Hvorslev

sem correção (Eq. (2)). As fórmulas constam a seguir:

$$K = \frac{r^2 \cdot \ln(L/R_{ef})}{2 \cdot L \cdot T_0} \quad (1)$$

$$K = \frac{r \cdot \ln(L/R)}{2 \cdot L \cdot T_0} \quad (2)$$

Onde:

K = Condutividade hidráulica (cm/s)

r = Raio do tubo (cm)

L = Comprimento da seção filtrante - pré-filtro (cm)

R = Raio da sondagem - Raio do tubo (cm)

Ref = Raio efetivo com fator de correção $[r^2(1-n)+nR^2]^{1/2}$

T₀ = Tempo (s) no gráfico semi-logarítmico (H-h)/(H-H₀) versus t para (H-h)/(H-H₀)=0,37

H = Nível estático

H₀ = Nível d’água em t = 0 (cm)

h = Nível d’água em t > 0 (cm)

n = Porosidade do solo

A partir das medições realizadas em campo e das fórmulas explicitadas acima, foram obtidos e tratados os resultados de condutividade hidráulica para os poços da área de estudo, apresentados na Tabela 1, ressaltando-se que para os poços CM-505A e CM-508C não foi possível concluir os ensaios, em função do tempo observado para recuperação do nível d’água nestes poços, o que pode indicar a presença de camadas de solos com baixa condutividade hidráulica. Já o ensaio executado no poço CM-504B apresentou oscilações (elevação e rebaixamento) no nível d’água neste poço, possivelmente em função das interferências existentes no entorno da área de estudo. Tais ocorrências são comuns durante as atividades de campo, ressaltando-se que a ausência destes dados não é prejudicial à análise dos parâmetros físico-químicos deste artigo.

Tabela 1. Condutividade hidráulica de poços de monitoramento selecionados

Poços	Condutividade (cm/s)	Média geométrica K (cm/s)
CM-503A	3,60E-06	6,60E-05
CM-504A	3,50E-04	
CM-506A	2,30E-04	
CM-507A	1,60E-05	
CM-508A	5,20E-04	
CM-509A	3,50E-05	
CM-503B	7,40E-04	
CM-505B	1,50E-02	
CM-506B	3,60E-04	
CM-507B	5,90E-03	1,20E-03
CM-508B	2,20E-04	
CM-509B	6,60E-04	
CM-503C	5,10E-06	2,60E-05
CM-504C	6,20E-06	
CM-505C	2,60E-04	
CM-506C	2,60E-06	
CM-507C	4,20E-05	
CM-509C	3,50E-04	

Os resultados apresentados indicam que os poços profundos (C) apresentam menor condutividade hidráulica para todos os conjuntos multiníveis avaliados. Esta constatação é importante para a área de estudo em função das características dos contaminantes organoclorados serem mais densos que a água (PCE, TCE, DCE), pois a baixa condutividade hidráulica retarda esta movimentação vertical. Outra constatação importante é de que os poços de nível intermediário (B) são os que apresentam os maiores valores de condutividade hidráulica, o que ajuda a explicar a presença da maior parte da massa de contaminantes nesta camada.

É possível também comparar os dados de condutividade hidráulica dos poços com as referências obtidas na literatura (BEAR, ZASLAVSKY e IRMAY, 1968). Os poços de nível raso (A) e profundo (C) estão instalados em camadas classificadas como semipermeáveis a impermeáveis, condizentes

com as descrições realizadas em campo da presença de camadas de argila. Já os poços de nível intermediário (B) estão instalados em camadas de solos cuja permeabilidade é classificada como semipermeável, com a presença de cascalhos verificada durante as sondagens para instalação destes poços.

Para caracterização hidrogeológica local, foram calculadas as isolinhas de cargas hidráulicas a partir do levantamento topográfico dos poços de monitoramento instalados, juntamente com os níveis estáticos de água subterrânea dos poços de nível A, B e C obtidos durante as campanhas de monitoramento, com o objetivo de prover informações sobre o fluxo d'água subterrâneo local natural.

A potenciometria da área de estudo foi separada em níveis de profundidades, assim como os poços de monitoramento. É possível observar que o fluxo ao longo dos níveis não segue uma única direção, apresentando componentes para noroeste, norte e nordeste, ressaltando-se que este fluxo deve ser influenciado pelos corpos d'água próximos à área, o rio Tamanduateí e pequeno córrego canalizado.

A partir dos dados de nível d'água dos poços de monitoramento nos níveis A, B e C foram calculadas as cargas hidráulicas de cada poço, e geradas as Figuras 2 a 4, através do software Surfer® e pelo método de krigagem. Através delas, é possível notar a existência de um fluxo preferencial na direção noroeste da área estudada, em que se destaca a presença do Rio Tamanduateí.

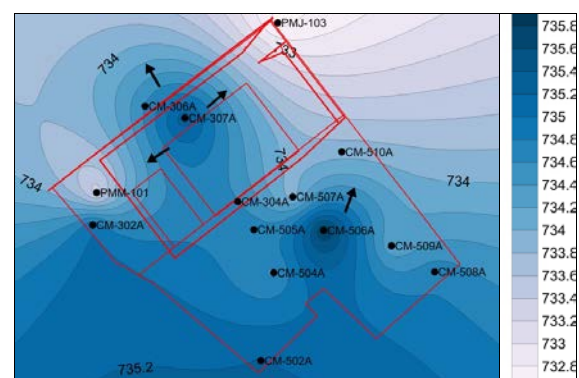


Figura 2. Potenciometria – poços rasos (A) (WALM, 2017)

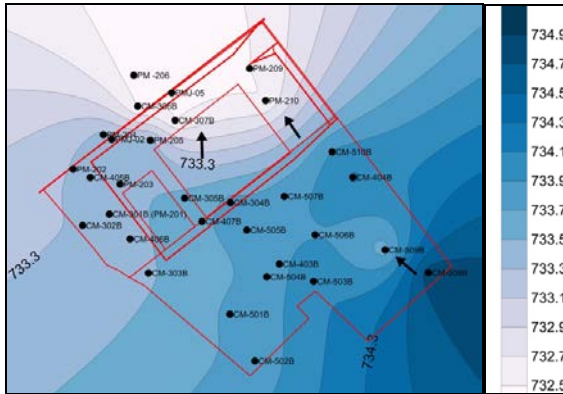


Figura 3. Potenciometria – poços rasos (B)
(WALM, 2017)

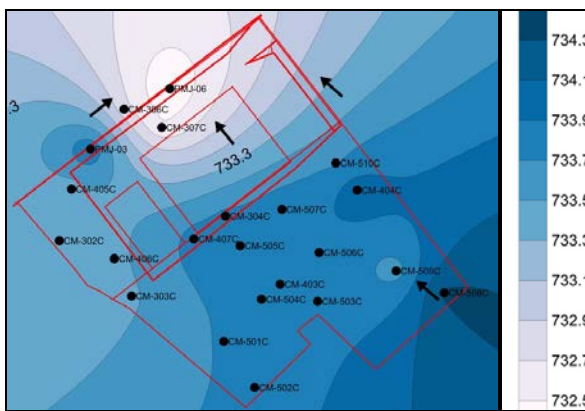


Figura 4. Potenciometria – poços rasos (C)
(WALM, 2017)

2.3 Sistema de remediação

O sistema de remediação instalado no local e em operação de abril de 2015 a novembro de 2017, era composto por 31 poços de extração de vapores (instalados na zona não saturada) e 33 poços de injeção de ozônio (na zona saturada). A localização dos poços de injeção foi proposta em função da configuração dos *hot spots* e plumas de fase dissolvida do VC, traçadas durante a etapa de Investigação Detalhada (WALM, 2014a).

A construção dos poços de remediação ocorreu entre novembro de 2014 a fevereiro de 2015, sendo dividida em duas etapas: sondagens de diâmetro de 8” mecanizadas com trado helicoidal oco (*Hollow Stem Auger*) e instalação conforme ABNT NBR 15495-1 (2007).

Os 31 poços de extração de vapores foram instalados na zona não saturada do

solo, de forma bem similar aos poços de monitoramento convencionais, sendo que sua seção filtrante variou entre 1 a 3 metros, integralmente na zona não saturada do solo. A Fig. 5 apresenta um perfil que ilustra todos os componentes dos poços de extração.

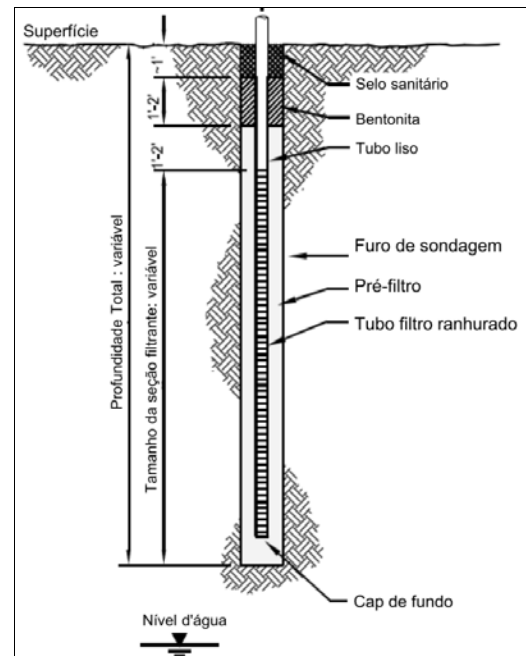


Figura 5. Poços de remediação – extração de vapores (USEPA, 2004a)

Já os 33 poços de injeção de ozônio foram instalados na zona saturada do solo, em profundidades superiores a dos poços que apresentavam as maiores concentrações dos contaminantes-alvo. Em decorrência da forma de atuação deste oxidante gasoso, foi recomendada que a injeção de ozônio fosse realizada entre 1 e 2 metros abaixo das profundidades alvos da remediação.

Deste modo, os poços de injeção de ozônio foram instalados com profundidades entre 10 e 14 metros de profundidade. Todos os poços de remediação para injeção de ozônio foram instalados com 1 metro de seção filtrante afogada na zona saturada do solo. A Fig. 6 apresenta um perfil que ilustra todos os componentes dos poços de injeção, similar aos poços de *air sparging*.

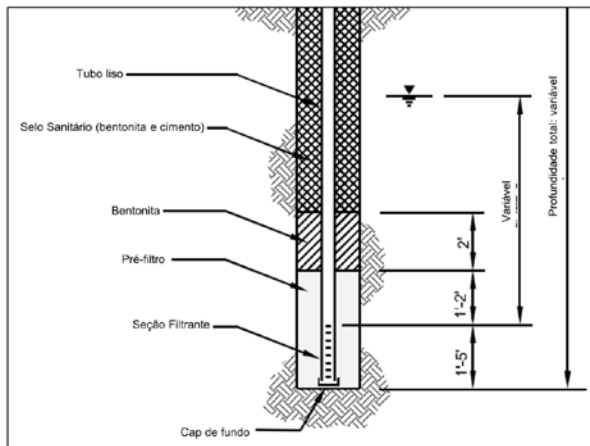


Figura 6. Poços de remediação – injeção de ozônio (USEPA, 2004b)

2.4 Plano de Amostragem

Durante a operação da remediação, foram realizadas campanhas para análises das concentrações dos contaminantes em todos os 86 poços de monitoramento da área de estudo e campanhas exclusivas para o monitoramento dos parâmetros físico-químicos (temperatura, condutividade elétrica (CE), pH, oxigênio dissolvido (OD) e potencial redox (ORP)) em 14 poços (denominados pontos de controle), cuja localização é apresentada na Fig. 7.

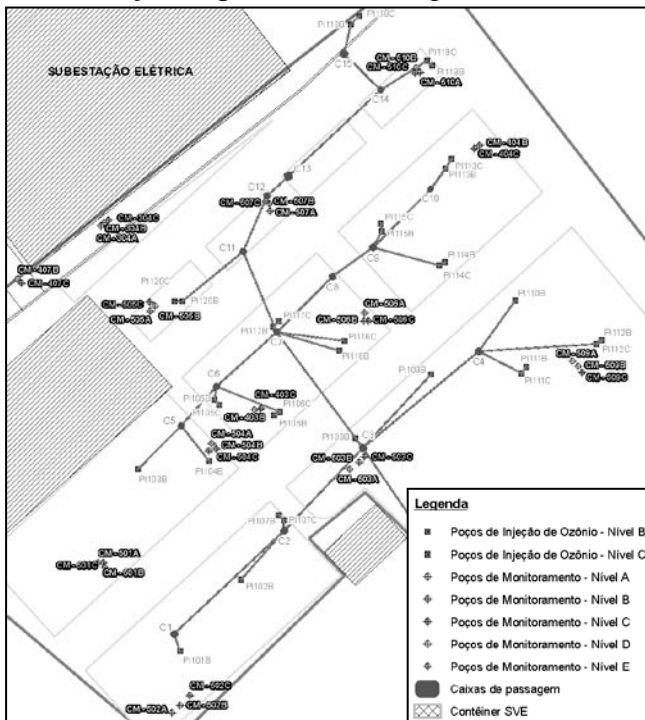


Figura 7. Localização dos poços de remediação e pontos de controle

Destes, 07 pontos de controle são poços de monitoramento de nível intermediário B (9 metros de profundidade) e 07 poços de monitoramento de nível profundo C (12 metros de profundidade), selecionados de acordo com as configurações das plumas de fase dissolvida e localização de possíveis *hot spots* na área de estudo.

Somente nas campanhas com coleta de amostras, o sistema de remediação era desligado alguns dias antes da amostragem de forma a evitar que as amostras coletadas ainda apresentassem uma mistura de contaminante e oxidante, estando sujeitas a distúrbios que poderiam reduzir as concentrações dos contaminantes durante o processo analítico (HULLING *et al*, 2011).

Adicionalmente à da coleta de amostras de águas subterrâneas para determinação das concentrações de VC, foram realizadas coletas específicas para determinação dos parâmetros físico-químicos. Todas as coletas foram realizadas pelo método de baixa vazão, que minimiza distúrbios de sedimentos na base do poço, resultando numa amostra com baixa turbidez, além de diminuir a aeração da água durante a coleta. Os procedimentos seguiram as normas aplicáveis para amostragem de águas subterrâneas (ABNT, 2010), além das orientações do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2013).

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos dos parâmetros OD, ORP e CE estão apresentados conjuntamente com o intuito de se observar os efeitos da técnica de remediação ISCO com injeção de ozônio em água subterrânea. Destaca-se que de acordo com a literatura e especificamente para o uso do ozônio como oxidante, são esperados aumentos nos parâmetros ORP, em função da própria ação do oxidante (que deixa o meio mais oxidativo) e OD, em função da degradação do ozônio em oxigênio (SIEGRIST *et al.*, 2011; BHUYAN e LATIN, 2012; BANHIDI, 1995) na água subterrânea.

Os resultados são apresentados por profundidade, com o intuito de evitar que eventuais diferenças na litologia local pudessem interferir na análise das oscilações

dos parâmetros físico-químicos. Os resultados obtidos desde antes da remediação até 16 meses de operação são apresentados nas Figuras 8 a 13.

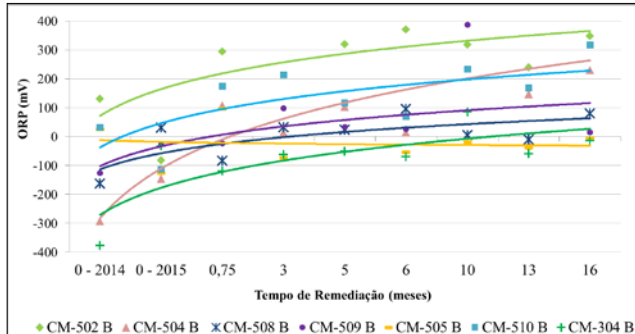


Figura 8: ORP nos poços de nível B (9m)

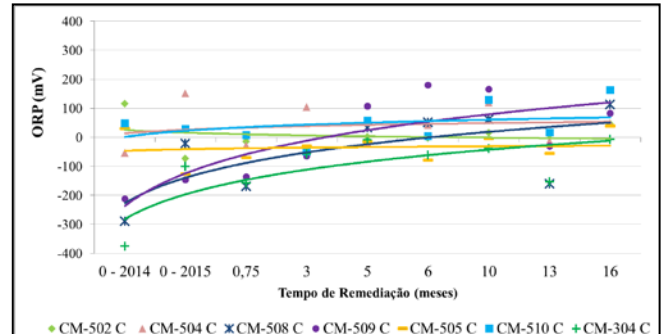


Figura 9: ORP nos poços de nível C (12m)

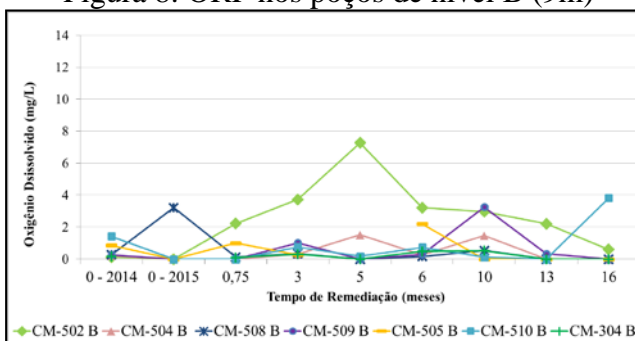


Figura 10: OD nos poços de nível C (9m)

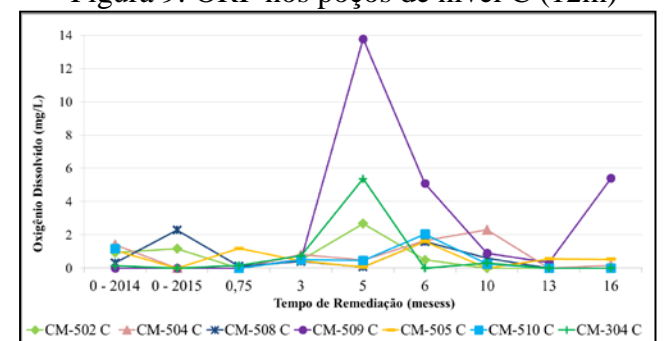


Figura 11: OD nos poços de nível C (12m)

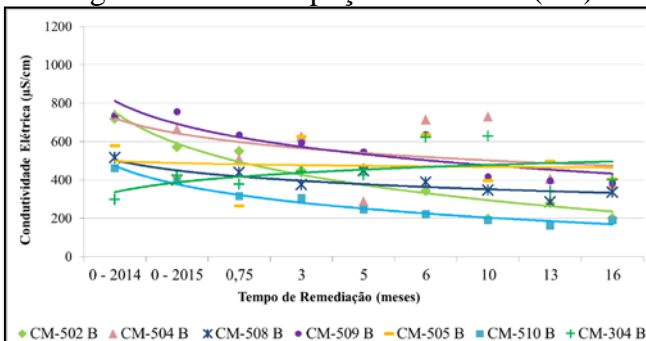


Figura 12: CE nos poços de nível B (9m)

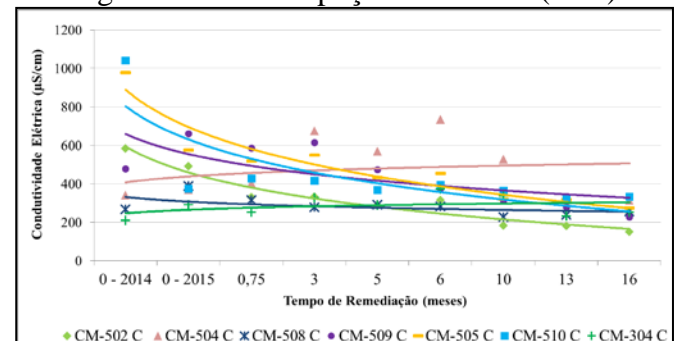


Figura 13: CE nos poços de nível C (12m)

Tabela 2. Resultados dos parâmetros físico-químicos dos pontos de controle

Nível	Dados	ORP (mv)	OD (mg/L)	CE (µS/cm)	
Poços Nível B	Campanha 0-2014	Média	0,48	577,4	
		DP	-	167	
	Campanha 16	Média	103,5	0,63	326,4
		DP	-	1,42	93,1
Poços Nível C	Campanha 0-2014	Média	0,72	556,7	
		DP	-	0,56	333,5
	Campanha 16	Média	69	0,87	257,3
		DP	-	2,01	60,35

Nota-se uma tendência de aumento do parâmetro ORP, cuja média dos poços B e C era de -110,2 mV e -105,5 respectivamente em 2014 e passou para +103,5mV (nível B) e +69,0 (nível C) em 2016. Tais resultados foram considerados esperados, uma vez que soluções com ORP elevados tendem a oxidar outros compostos e soluções com ORP mais baixos a reduzi-los, e é necessário ORP positivo para oxidação aeróbica de solventes clorados e hidrocarbonetos (USEPA, 2013).

Já com relação aos valores de OD nos níveis B e C, nota-se uma oscilação nos resultados obtidos, com os resultados dos poços de nível C ligeiramente superiores aos de nível B. Os valores usualmente obtidos em água subterrânea são menores do que em água superficial, mas conforme mencionado antes, o oxigênio é um dos subprodutos do ozônio (HULING e PIVETZ, 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2006). Nas Fig. 9 e 10, notam-se picos deste parâmetro, possivelmente associado ao desligamento e acionamento do sistema de remediação, conforme explicado anteriormente. Além disso, como estes dados são obtidos diretamente em campo, são passíveis de mau funcionamento do equipamento, como possivelmente ocorreu na campanha realizada depois de 5 meses de operação dos sistemas, em que todos os valores apresentaram valores elevados, com pico no CM-509C, lembrando que a sonda medidora de OD é diferente da sonda que mede os demais parâmetros avaliados. De todo modo, é possível verificar uma tendência geral de aumento de OD nos pontos de controle.

Avaliando-se os demais parâmetros físico-químicos, notou-se também uma redução na condutividade elétrica dos poços de monitoramento analisados. A condutividade elétrica está diretamente relacionada às concentrações iônicas e presença de sais na água subterrânea, representando uma medida indireta da concentração de poluentes, sendo considerado um ambiente impactado quando seus valores superam 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CETESB, 2013).

Com relação aos parâmetros temperatura e pH, também monitorados ao longo das campanhas realizadas e da operação do sistema de remediação, notou-se uma oscilação relacionada mais à sazonalidade do que à ação da remediação e do oxidante, optando-se portanto, por não apresentar tais resultados tabelados.

4. CONCLUSÕES

A análise dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas nos pontos de controle indica que o ozônio atingiu o meio subsuperficial em toda a profundidade desejada, uma vez que no geral, houve aumento no potencial de oxidorredução (ORP), aumento nos níveis de oxigênio dissolvido e redução na condutividade elétrica (CE) nas águas subterrâneas, comportamento coerente com o esperado para oxidação química por ozônio, de acordo com a literatura consultada.

Além do alcance do ozônio nas profundidades desejadas, e considerando-se que os pontos de controle estão distribuídos por toda a área contaminada, pode-se concluir que houve oxidação química no subsolo. O prosseguimento da pesquisa com a análise dos resultados das concentrações de CV discorrerá a respeito da eficiência da técnica de oxidação química *in situ* por injeção de ozônio na redução das concentrações dos contaminantes.

Agradecimentos

À WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. pelo incentivo à incursão e dedicação no programa de mestrado. E ao proprietário da área de estudo por disponibilizar os dados e resultados apresentados, permitindo sua avaliação e discussão neste artigo.

5. REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR-15.495-1. **Poços de**

monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares. Parte 1: Projeto e Construção. 2007.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR-15.487. **Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – métodos de purga,** 2010.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **ATSDR Case studies in environmental medicine: Vinyl Chloride toxicity.** Clin. Toxicol, 28: 267-285. Estados Unidos da América, 1990.

BANHIDI, M. **Metal Finishing 93 - pH and ORP.** 544;546;548-550. 1995

BEAR, J.; ZASLAVSKY, D.; IRMAY, S. **Physical Principles of Water Percolation and Seepage.** UNESCO, Paris, 465 p. 1968.

BHUYAN, S. J. e LATIN, M. R. **BTEX Remediation under challenging site conditions using in-situ ozone injection and soil vapor extraction technologies: a case study.** Soil and Sediment Contamination, 21:545-556, 2012.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** São Paulo: CETESB, 2013a. 389p.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo – Apêndice A. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** São Paulo, 2013b. 43p.

HULLING, S.G.; KO, S.; PIVETZ, B. **Groundwater Sampling at ISCO Sites: Binary Mixtures of Volatile Organic Compounds and Persulfate.** Groundwater monitoring & Remediation 31 issue 2. 72-79.

Instituto de Geociências – USP. Mapa Hidrogeológico da Bacia do Alto Tietê.

RODRIGUEZ, S. K. **Geologia Urbana da Região Metropolitana de São Paulo** – Tese de Doutorado – Instituto de Geociências – USP, 1998.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Guia para elaboração de Planos de Intervenção para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** BNDS. 2014.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL - ITRC. **Technical / Regulatory Guidance - Integrated DNPL Site Strategy.** November, 2011. 209p.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas.** Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio ambiente, Cubatão – SP, 2006. (Química Nova, Vol, 30, nº, 1, 198-205, 2007).

SÃO PAULO (Estado). **Decreto n. 59.263,** de 05 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 08 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 <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59263-05.06.2013.html>>. Acesso em 19 ago.2017.

SIEGRIST, R. L., CRIMI, M., SIMPKIN, T. J. **In situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation.** SERDP, ESTCP, Springer Science, New York, New York, United States of America, 2011.

SMITH, LR; DRAGUN, J. **Degradation of Volatile Chlorinated Aliphatic Priority Pollutants in Groundwater.** Environmental International, Vol. 10, pp. 291-298. 1984.

STROO, H. F.; WARD, C. H. **In situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes**. SERDP, ESTCP, Springer Science, New York, New York, United States of America, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Standard Operating Procedures # 2046 – Slug tests**. Estados Unidos da América, Março de 1994.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. *Natural Attenuation Decision Support System User's Manual. Version 1.0*. Estados Unidos da América. Janeiro de 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide for corrective action plan reviewers, Chapter II – Soil Vapor Extraction**. Estados Unidos da América, 2004a. (EPA/510/R-04-002).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide for corrective action plan reviewers, Chapter XIII – Chemical Oxidation**. Estados Unidos da América, 2004b. (EPA/510/R-04-002).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Introduction to in situ bioremediation of groundwater**. Office of Solid Waste and Emergency Response, Dezembro de 2013. (EPA/542/R-13-018).

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y9-011 – Investigação Ambiental Detalhada – Etapa 5. 2014a.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y9-013 – Plano de

Intervenção e Concepção do Sistema de Remediação. 2014b.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-031 – 1º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2015.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-032 – 2º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2016a.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-036 – 4º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2016c.

WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental Ltda. RT-2.00.00.00/1Y5-037 – 5º Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia dos Sistemas de Remediação. 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Environmental Health Criteria 215 – Vinyl Chloride**. United Nations Environment Programme, International Labour Organization, World Health Organization e Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Genebra, Suíça, 1999.