

## Artigos

# Avaliação do transporte de persulfato de sódio injetado em poços com seção filtrante interceptando diferentes unidades hidroestratigráficas em área contaminada

## Evaluation of sodium persulfate transport injected in monitoring wells with screen in two hydrostratigraphic layers in a contaminated area

Camila Natália Ramos de Almeida<sup>1</sup>; Angelica de Oliveira Reis Monti<sup>1</sup>; Sinesia Ferreira de Queiroz Menezes<sup>1</sup>; Marcos Tanaka Riyis<sup>1</sup>; Carlos Paulino Mendez Rodriguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário Senac, São Paulo, SP.

✉ [almeidarc@gmail.com](mailto:almeidarc@gmail.com), [angelica\\_contato@yahoo.com.br](mailto:angelica_contato@yahoo.com.br), [sinesia.queiroz@yahoo.com.br](mailto:sinesia.queiroz@yahoo.com.br), [marcos.tanaka.r@gmail.com](mailto:marcos.tanaka.r@gmail.com), [paulino.rodriguez@envirochem.com.br](mailto:paulino.rodriguez@envirochem.com.br)

### Palavras-chave:

Áreas Contaminadas;  
Remediação;  
Oxidação;  
Heterogeneidades Hidroestratigráficas;  
Persulfato.

### Resumo

As heterogeneidades hidroestratigráficas podem limitar o sucesso dos projetos de remediação. O presente estudo avaliou, em escala de detalhe, o alcance do remediador persulfato de sódio quando injetado por meio de poços com seções filtrantes de 1,0 metro interceptando duas unidades hidroestratigráficas de diferentes condutividades hidráulicas, em um aquífero com presença de contaminantes organoclorados em área de depósitos quaternários. A seção filtrante dos poços de injeção interceptava as camadas de: areia fina a média, pouco siltosa; e uma camada de areia grossa de granulometria variada com presença de pedregulhos. O monitoramento do fluxo de persulfato nas diferentes unidades hidroestratigráficas foi feito por meio da avaliação da água subterrânea nos poços. As amostras de água foram coletadas com amostrador por captura tipo bailer de inox. Foram realizadas medições de condutividade elétrica e pH com o auxílio de condutivímetro e pHmetro de bancada; concentração de persulfato com Klorur® Field Test Kits; e concentração de contaminantes dissolvidos na água por meio de análises químicas em laboratório acreditado. Os resultados destas medições mostraram que o fluxo de persulfato ocorreu quase totalmente na base da camada de areia grossa de granulometria variada com presença de pedregulhos, indicando que heterogeneidades hidrogeológicas formam caminhos preferenciais. Tal fato deve ser considerado em remediações com injeção de produtos remediadores, com vista à economia de recursos e melhor eficiência do sistema.

### Keywords

Contaminated Areas;  
Remediation;  
In Situ Chemical Oxidation;  
Hydrostratigraphic Heterogeneities;  
Persulfate.

Revisão por pares.  
Recebido em: 06/07/2022.  
Aprovado em: 13/01/2023.

### Abstract

Hydrostratigraphic heterogeneities can limit the success of remediation projects. The present study aimed to evaluate in the field, on a detailed scale, the reach of sodium persulfate when injected through wells with filter sections of 1.0 meter intercepting hydrostratigraphic units of different hydraulic conductivities, in an aquifer with the presence of organochlorines contaminants in the district of Jurubatuba, in the city of São Paulo. The filter sections of the injection wells intercepted layers of fine to medium graded sand, with little silty, and a layer of coarse sand of varied granulometry with the presence of boulders. The monitoring of the persulfate flow in these different layers was done by collecting groundwater with a bailer liquid sampler followed by measurements of parameters indicative of the presence of persulfate. Measurements of electrical conductivity, pH and concentration of persulfate in the wells were performed in loco with a conductivity meter, benchtop pH meter and Klorur® Field Test Kits, respectively, and the concentration of contaminants through laboratory analysis. The results of these measurements showed that the persulfate flux was concentrated at the base of the layer of coarse sand of varying granulation with the presence of boulders, which may be an indication that hydrogeological heterogeneities form preferential paths. This fact should be considered in remediations with persulfate injection, to save resources and better sizing the system.

DOI: <http://doi.org/10.14295/ras.v37i2.30159>

## 1. INTRODUÇÃO

Diferentes técnicas de remediação tem sido desenvolvidas e aplicadas (MCCARTY, 2010). Segundo CETESB (2021), estas técnicas visam a reabilitação de áreas contaminadas, por meio,

da remoção da massa da contaminantes, tanto do solo quanto da água subterrânea, ou por meio da diminuição das suas concentrações a níveis seguros para a saúde humana e outros bens a proteger. Para Stroo *et al.* (2012), dentre as principais técnicas de remediação que vem sendo aplicadas em áreas

contaminadas com organoclorados está a Oxidação Química *In Situ*, conhecida também pela sigla em inglês ISCO (*In Situ Chemical Oxidation*).

As diferentes técnicas de ISCO consistem, de acordo com ITRC (2005), na injeção no meio físico, em subsuperfície, de um agente químico capaz de oxidar os contaminantes presentes no meio, em fase dissolvida, retida ou imiscível, transformando os contaminantes em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

Um dos agentes utilizados em processos de ISCO é o persulfato. Conforme Tsitonaki *et al.* (2010), o termo “persulfato ativado” refere-se aos reativos intermediários e radicais sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) que são gerados por diferentes métodos de ativação, como calor, luz ultravioleta, alto pH, peróxido de hidrogênio e metais de transição. A sua capacidade de oxidar os contaminantes, por meio das diferentes formas de ativação, é conhecida em inúmeros trabalhos (LIANG *et al.*, 2004a; LIANG *et al.*, 2004b; DAHMANI *et al.*, 2006; CRIMI; TAYLOR, 2007; BLOCK *et al.*, 2009; LIANG; GUO, 2012; PELUFFO *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2021), no entanto, o fator limitante para o sucesso das remediações que envolvem injeção de produtos remediadores é o meio físico e suas heterogeneidades hidroestratigráficas (ITRC, 2005; PAYNE *et al.*, 2008; SUTHERSAN *et al.*, 2014).

As características hidrogeológicas e propriedades físicas das diferentes unidades hidroestratigráficas em uma área a ser remediada, como a condutividade hidráulica, porosidade, e outras, têm papel essencial na capacidade de fluxo e transporte do oxidante injetado no aquífero, para promover o contato do persulfato com o contaminante. Há anos, trabalhos vêm mostrando o papel das heterogeneidades no fluxo de água e no transporte de contaminantes, como os de Koltermann e Gorelick, 1996; Weissman e Fogg, 1999; Guilbeault *et al.* (2005), Payne *et al.*, 2008; Teramoto *et al.* (2017); Kulkarni *et al.* (2020). São exemplos os valores apresentados por Payne *et*

*al.* (2008), que afirmavam que 90% do fluxo de um aquífero ocorre em 20% da sua área transversal e os de Guilbeault *et al.* (2005), que fala que 80% da descarga de massa ocorre em 5-10% da área da seção transversal do aquífero.

Diante disso, o objetivo deste trabalho é avaliar, em campo, em escala de detalhe, o alcance do oxidante persulfato de sódio quando injetado por meio de poços de injeção com seções filtrantes interceptando unidades hidroestratigráficas de diferentes condutividades hidráulicas, em um aquífero formado por depósitos de sedimentos aluvionares.

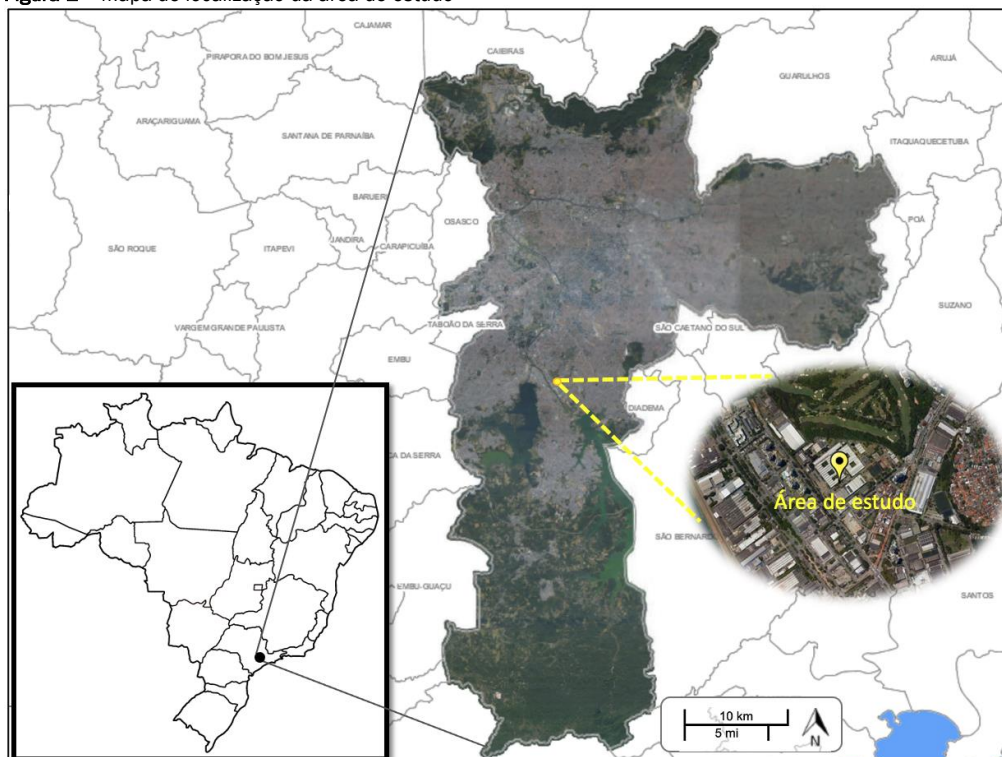
Os aquíferos formados em sistemas fluviais, quando a caracterização é feita em escala de detalhe, dentro de cada unidade deposicional, apresentam uma complexa arquitetura que torna o sistema heterogêneo e anisotrópico. Nos projetos de remediação que envolvem a injeção de algum produto (entre esses, os oxidantes), as pequenas heterogeneidades tem significativo impacto sobre o transporte do próprio reagente e também do contaminante (PAYNE *et al.*, 2008).

Este tipo de formação geológica é encontrada nas proximidades do leito dos inúmeros rios existentes na Região Metropolitana de São Paulo, área esta que foi o principal alvo durante o processo de ocupação e industrialização. Desta forma, é muito importante compreender como as condutividades hidráulicas das diferentes unidades hidroestratigráficas podem influenciar no sucesso dos projetos de remediação realizados por meio da Oxidação Química *In Situ* (ISCO).

## 2. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A área objeto deste estudo está localizada em São Paulo/SP, na zona sul da cidade, no bairro de Jurubatuba, conforme Figura 1.

**Figura 1** - Mapa de localização da área de estudo



Fonte: Modificado de Geosampa (2022).

Conforme descrito nos trabalhos de Riccomini e Coimbra (1992), a geologia da cidade de São Paulo é constituída da base para o topo pelo embasamento cristalino pré-cambriano, sedimentos terciários da Bacia de São Paulo, além de coberturas colúvio-aluviais quaternárias. A Bacia Sedimentar de São Paulo tem sua estratigrafia constituída pelas Formações Resende, Tremembé e São Paulo, conjunto denominado grupo Tatuapé, recoberto de forma descontínua pela Formação Itaquaquecetuba. Segundo Simonato *et al.* (2009), na região de Jurubatuba, aflora a Formação Resende, em uma porção mais restrita a Formação São Paulo, e ao longo do canal Jurubatuba afloram depósitos aluvionares fluviais do Quaternário.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A realização desta pesquisa seguiu as etapas apresentadas na Figura 2, que são explanadas nos itens a seguir.

#### 3.1 Sondagens

As sondagens possibilitaram a caracterização litológica mais específica da área de estudo, por meio da descrição tátil visual, e a coleta das amostras do solo para análises químicas das substâncias de interesse. Foram realizadas sondagens com a metodologia de percussão por cravação contínua (Direct Push) modalidade de tubo duplo (Dual Tube), descrita por Riyis *et al.* (2019), com amostradores

tubulares liner de 1,20 m de comprimento e 37 mm de diâmetro. Para a cravação foi utilizada a máquina AMS-Power Probe 9100-ATV.

#### 3.2 Instalação dos Poços e Determinação da Condutividade Hidráulica

Os poços de observação foram instalados na zona de fluxo, identificada por meio da caracterização litológica mais específica da área de estudo.

Foram instalados 8 poços de observação pré-montados com diâmetro de 0,75" e seção filtrante com comprimento de 0,30 m, fabricados com tubos de PVC Aqua Term da Tigre e tubos-filtro ranhurados a mão.

Em volta da seção filtrante dos poços foi colocado um liner de PEAD com 37 mm de diâmetro e 35 cm de comprimento, também ranhurado a mão. Entre o liner e o tubo de 0,75" foi colocado pré-filtro comercial, com granulometria 1-2 mm, compondo o pré-filtro primário pré montado.

Acima desse liner, foi colocada uma espuma de poliuretano (PU) envolta em sua parte inferior por um filme plástico. Essa espuma tem a função de atuar como pré-filtro secundário, impedindo que a calda que compõe o selo anular entre no pré-filtro primário. A Figura 3a apresenta o modelo construtivo dos poços de observação.

Figura 2 – Síntese das etapas da pesquisa

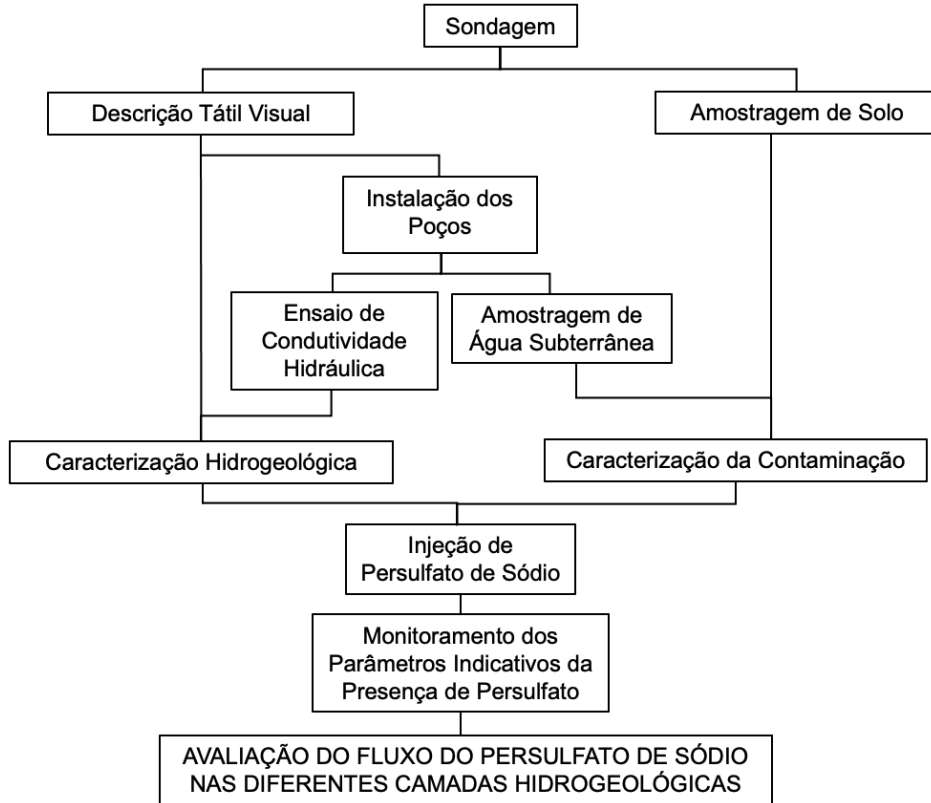
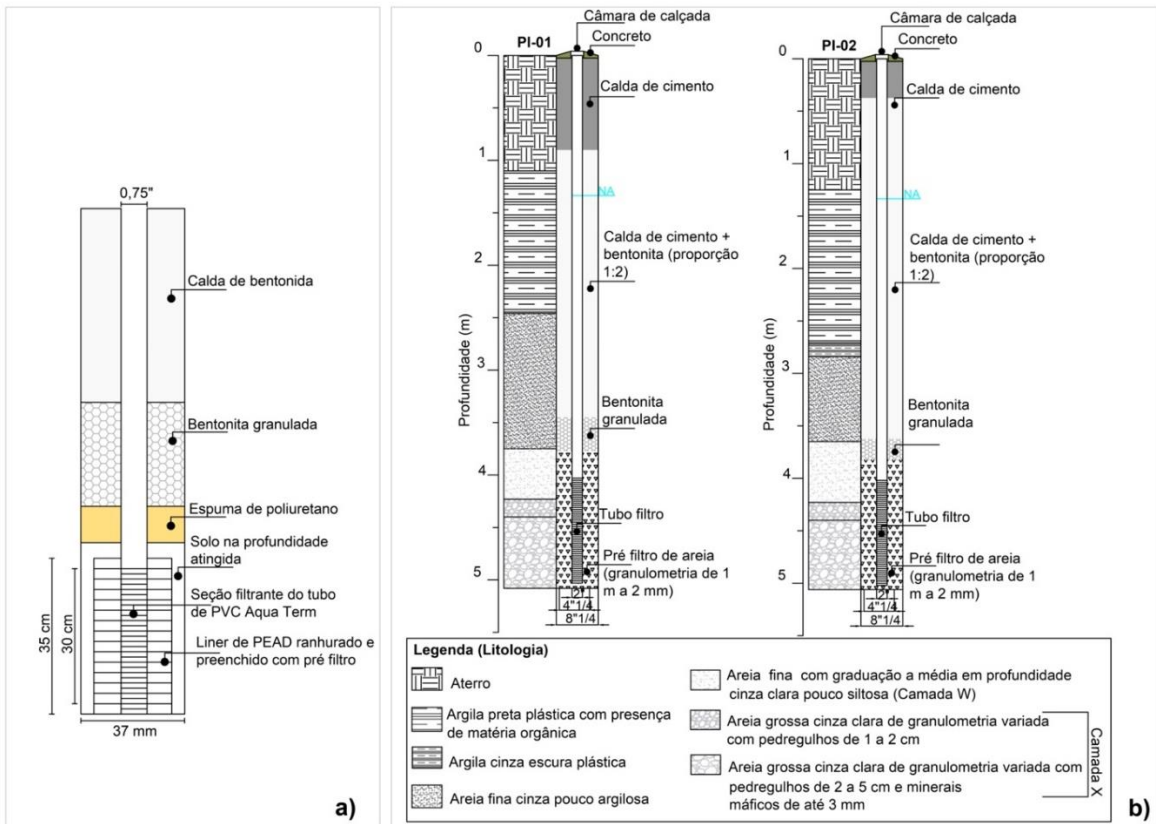


Figura 3 – (a) Modelo de poços pré montados (poços de observação) e (b) Perfil dos poços de injeção



Para a injeção do persulfato de sódio pelas camadas do pacote arenoso de diferentes condutividades hidráulicas foram instalados 2 poços de injeção (PI-01 e PI-02). Esses poços de injeção são de PVC com 2" de diâmetro, com 5,0 m de profundidade, 1,2 m de seção filtrante (tubo-filtro de 1,0 m e 20 cm de pré-filtro acima do topo do tubo-filtro). Foram instalados pela empresa Engesolos com sonda hidráulica equipada com trados ocios helicoidais (*Hollow Stem Auger*) de 8,25" de diâmetro externo x 4" de diâmetro interno. A Figura 3b apresenta o perfil construtivo do poço de injeção.

As condutividades hidráulicas foram determinadas para as diferentes unidades hidroestratigráficas de interesse mapeadas na área mediante a realização de ensaios de infiltração nos poços de observação e *slug/bail test* nos poços de injeção.

### 3.3 Injeção de Persulfato de Sódio

A solução de persulfato de sódio não ativado a 10% de concentração foi injetada por gravidade com a utilização de um funil nos dois poços de injeção (PI-01 e PI-02), sendo que em cada PI foram injetados 50 litros de solução, fracionados em duas etapas de 25 litros cada, com intervalo de 2 horas.

### 3.4 Monitoramento do Fluxo de Persulfato pelas Diferentes Camadas

Após a injeção foi realizado o monitoramento de condutividade elétrica, pH e concentração de persulfato nos poços de injeção e de observação.

A coleta da água subterrânea para monitoramento foi realizada por meio da captura da água do poço com o auxílio de amostrador de líquidos *bailer* de aço inox com capacidade de 200 mL. A medição do pH foi executada com pHmetro e a condutividade elétrica com condutivímetro de bancada, ambos disponíveis *in loco*. As medições foram realizadas ao longo de 28 dias que seguiram após a injeção, com periodicidade maior nos primeiros dias e menor nos últimos.

Os parâmetros condutividade elétrica e pH da água subterrânea foram selecionados para o monitoramento por serem influenciados pela solução de persulfato de

sódio injetada no aquífero, devido às reações químicas que ocorrem no meio entre o oxidante e o contaminante liberando íons dissolvidos, conforme relatado no trabalho de Vilas Boas Delgado *et al.* (2012). Assim, os parâmetros monitorados oferecerem a possibilidade de rastrear a solução de persulfato de sódio no aquífero pelo aumento da condutividade elétrica e pela diminuição do pH.

Nos primeiros dias foi realizado o monitoramento apenas nos poços de observação próximos aos poços de injeção e, a medida que foi identificada a presença de persulfato nestes poços, por meio do aumento da condutividade elétrica da diminuição do pH e/ou aumento da própria concentração do persulfato, estendeu-se o monitoramento para os poços mais distantes.

Ao se identificar alguma evidência da presença do persulfato no poço, pelo aumento da condutividade elétrica e/ou diminuição do pH (comparando-se com as condições anteriores à injeção), era coletada uma amostra de água para determinação da concentração de persulfato presente na amostra, por meio de procedimento desenvolvido por PeroxyChem (2014), Klorur® Field Test Kits.

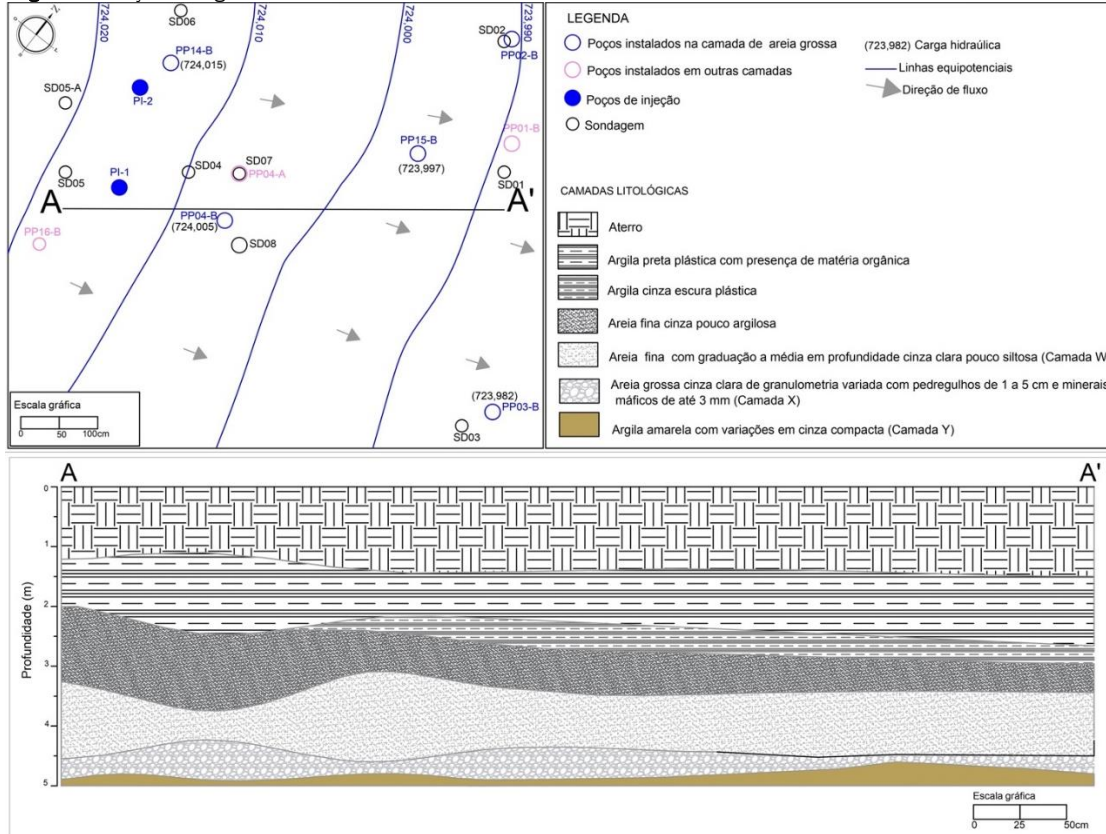
Além do monitoramento dos parâmetros relacionados à presença do oxidante, também foram realizadas coletas de amostras de água nos poços para análise químicas das SQIs (Substâncias Químicas de Interesse), visando acompanhar a evolução das concentrações dessas SQIs em fase dissolvida, sendo este mais um indicativo da passagem do persulfato de sódio nos poços de observação. As coletas de amostras de água para análises químicas foram realizadas previamente a injeção de persulfato (*baseline*) e 69, 76, 90 e 134 dias após a injeção do persulfato.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Geológica e Hidrogeológica Local

A seção formada a partir das descrições táteis visuais das sondagens pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 - Seção litológica AA' da área de estudo



A partir da seção longitudinal elaborada, a distribuição e descrição litológica da área se dá da seguinte forma, do topo para a base:

- 0 a 1,0-1,5 m → Camada mais superficial constituída por aterro de rocha triturada cinza;
- 1,0-1,5 m a 2-2,9 m → Argila preta plástica com presença de matéria orgânica, alterando-se em alguns pontos da área, em profundidade, para argila muito plástica, sem presença de matéria orgânica e cinza escura.
- 2-2,9m a 3,0-3,7 m → Areia fina cinza pouco argilosa.
- 3,0-3,7 m a 4,2-4,6 m → Areia fina cinza clara pouco siltosa na transição da camada anterior, que diferencia em areia média cinza clara pouco siltosa em direção à base. Para facilitar as associações descritas ao longo deste trabalho, esta unidade hidroestratigráfica foi denominada Camada W.
- 4,2-4,6 m a 4,8-4,9 m → Areia grossa cinza clara de granulometria variada com presença de pedregulhos de 2 a 5 cm com minerais máficos, que em alguns pontos é precedida de uma areia com as mesmas características, mas com pedregulhos de 1 a 2 cm, sendo todo este pacote denominado Camada X. No

topo deste pacote de areia grossa identificou-se a presença significativa de finos, que diminuem em direção a base, onde a maior parte dos grãos é constituída por pedregulhos.

- Abaixo da camada de areia grossa, tem início uma camada de argila amarela compacta com variações em cinza (Camada Y). Como as sondagens realizadas para esse estudo não atingiram profundidade maior que 6,7 m, não foi possível mensurar a espessura desta camada, embora estudos anteriores (que não podem ser citados por questões de sigilo) estimem a espessura dessa unidade hidroestratigráfica em 1,0 m.

O nível d'água do local se manteve próximo de 1,2 m de profundidade, com pouca variação sazonal. O mapa potenciométrico elaborado a partir da interpolação das cargas hidráulicas dos poços instalados na camada X é apresentado na Figura 4. A direção do fluxo da água subterrânea é indicada a nordeste e o gradiente hidráulico calculado é de 0,0067.

As condutividades hidráulicas determinadas para as unidades hidroestratigráficas de interesse encontradas na área são apresentados na Tabela 1.



**Tabela 1-** Dados referentes aos poços de observação.

Poço de observação	Litologia na seção filtrante	Profundidade da seção filtrante (m)	Condutividade hidráulica (cm/s)
PP01-B	Camada W	4,2 - 4,5	6,95E-03
PP02-B	Camada X	4,7 - 5,0	2,04E-03
PP03-B	Camada X	4,4 - 4,7	4,64E-03
PP04-A	Camada W	3,8 - 4,1	4,77E-03
PP04-B	Camada X	4,4 - 4,7	1,12E-03
PP14-B	Camada X	4,4 - 4,7	2,38E-03
PP15-B	Camada X	4,3 - 4,6	4,57E-03
PP16-B	Camada W	4,1 - 4,4	8,34E-03
PI-01	Interseção: Camada W/Camada X	4,0 a 5,0	3,72E-03
PI-02	Interseção: Camada W/Camada X	4,0 a 5,0	2,07E-03

A condutividade hidráulica apresenta ordem de  $10^{-3}$  cm/s, sendo que as maiores condutividades foram identificadas no poço PP01-B e PP16-B instalados no terço inferior da Camada W de areia fina com graduação a média em profundidade cinza clara pouco siltosa.

As menores condutividades foram dos poços PP04-B, PP14-B e PP02-B, sendo que a condutividade hidráulica quantificada neste último se deve ao fato da seção filtrante estar parcialmente inserida na argila compacta (Camada Y).

O poço PP04-A, instalado no terço médio da areia média cinza clara pouco siltosa (Camada W), apresentou condutividade hidráulica de  $4,77 \times 10^{-3}$  cm/s e os poços PP04-B e PP14-B, instalados na areia grossa com granulometria variada e pedregulhos de 2 a 5 cm (Camada X), apresentaram condutividades hidráulicas um pouco menores que o anterior, mas dentro da mesma ordem de magnitude,  $1,12 \times 10^{-3}$  cm/s e  $2,38 \times 10^{-3}$  cm/s, respectivamente. Apesar da Camada W apresentar granulometria predominantemente menor que a Camada X, os grãos da Camada W têm diâmetros uniformes, o que aumenta a facilidade de condução da água pelo meio, e conseqüentemente é refletido nos valores de condutividade hidráulica. Esta observação é corroborada por Payne *et al.* (2008) e Fetter (2001), pois a uniformidade dos grãos tem influencia sobre a condutividade hidráulica.

Segundo Payne *et al.* (2008), considerando uma faixa de porosidade aproximada de 25% a 42%, a condutividade hidráulica das areias finas sem a presença de argila pode variar da ordem de  $10^{-1}$  cm/s para as areias uniformes até  $10^{-4}$  cm/s para as não uniformes e para as areias grossas de  $10^0$  cm/s até  $10^{-2}$  cm/s, respectivamente. Ou seja, há areias finas e

grossas com condutividades hidráulicas de mesma ordem de grandeza, podendo até mesmo a condutividade hidráulica da areia fina ser maior que a da areia grossa dependendo da uniformidade dos grãos. Em relação à condutividade hidráulica medida nos poços de injeção, os valores encontrados foram de  $3,72 \times 10^{-3}$  cm/s no PI-01 e  $2,07 \times 10^{-3}$  cm/s no PI-02.

#### 4.2 Caracterização da Contaminação

Em cada ponto de sondagem foram coletadas amostras de solo, em diferentes profundidades e unidades hidroestratigráficas da zona saturada, o que possibilitou a quantificação dos contaminantes retidos nas zonas de armazenamento, como a unidade de argila plástica (1,0 a 1,5 m até 2 a 2,9 m) e de areia fina pouco argilosa (de 2,0-2,90 m até 3,0-3,70 m). Concentrações muito elevadas de tetracloreto (PCE) são encontradas na SD04, na camada argila plástica (13.833,2 mg/kg a 1,6 m e 6.828,6 mg/kg a 2,1 m de profundidade), e no início e terço superior do pacote arenoso, acima da argila compacta, (7.232,8 mg/kg a 2,52 m e 14.836,1 mg/kg a 3,12 m de profundidade). Também são encontrados nestas mesmas profundidades concentrações muito significativas de outros contaminantes: Tricloroeteno (TCE), Cloreto de vinila (VC), 1,1-Dicloroeteno (1,1-DCE), Trans-1,2-Dicloroeteno (trans-1,2-DCE), 1,1-Dicloroetano (1,1-DCA), Cis-1,2-Dicloroeteno (cis-1,2-DCE), 1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCA), Tolueno, Etilbenzeno, m,p-Xilenos e o-Xileno.

Para a determinação da concentração dos contaminantes em fase dissolvida, foram coletadas amostras da água subterrânea nos poços de observação para análise das Substâncias Químicas de Interesse (SQIs) (1,1-DCE, 1,2-DCE (cis+trans), VC, TCE e PCE). Os resultados estão na Tabela 2.

**Tabela 2** - Máximas concentrações de *baseline* nos poços de observação

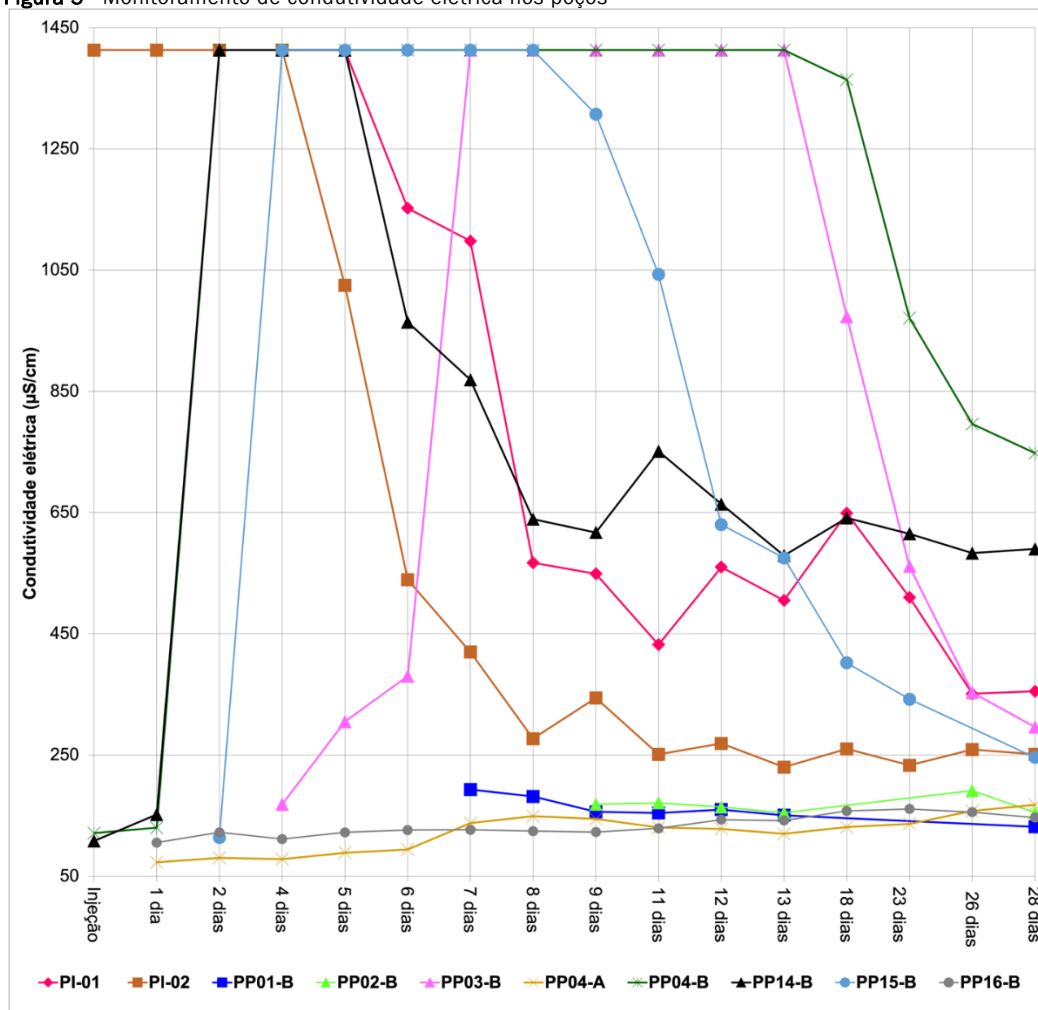
Poço de observação	Concentrações Máximas (µg/L)				
	1,1-DCE	1,2-DCE (cis + trans)	VC	PCE	TCE
PP01-B	193,3	326,7	< 1,50	1.948,0	213,4
PP02-B	396,1	782,8	20,0	1.983,7	229,3
PP03-B	275,0	554,0	< 1,50	14.572,2	620,5
PP04-A	89,6	906,9	73,9	19.429,4	690,0
PP04-B	292,0	493,1	19,6	2.354,2	262,9
PP14-B	341,1	397,2	10,7	683,5	190,9
PP15-B	161,5	467,6	13,6	1.301,1	123,3
PP16-B	170,2	620,0	11,5	128,8	128,8

### 4.3 Monitoramento de Parâmetros Indicativos da Presença de Persulfato

Conforme pode ser observado na Figura 5, logo após a injeção houve um aumento da condutividade elétrica nos poços de injeção, PI-01 e PI-02. O valor máximo de

condutividade elétrica medida nestes poços foi de 1413 µS/cm, identificado como o limite máximo de quantificação do condutivímetro utilizado. No trabalho de Vilas Boas Delgado *et al.* (2012), observou-se um aumento de até 25 vezes da condutividade elétrica nos poços atingidos pelo fluxo do oxidante.

**Figura 5** - Monitoramento de condutividade elétrica nos poços

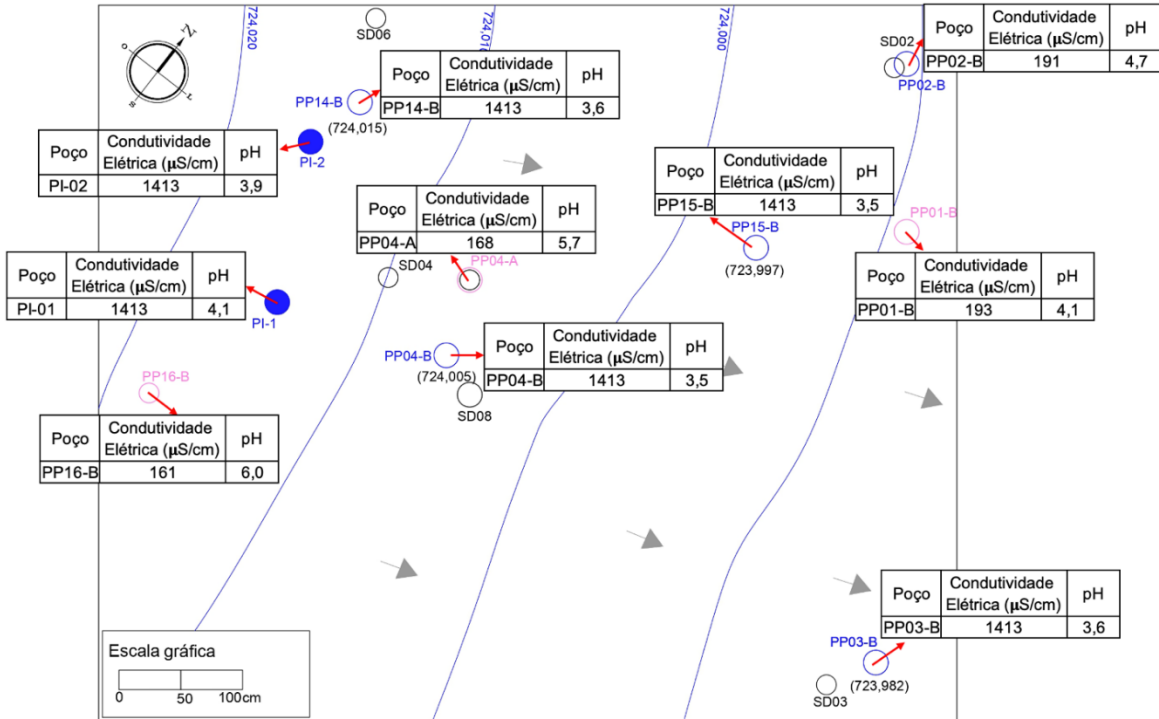




No segundo dia após a injeção foi identificado um aumento da condutividade elétrica no PP04-B e PP14-B, no quarto dia no PP15-B e no sétimo dia no PP03-B. Apesar disso, não foi identificado aumento de

condutividade elétrica a jusante destes, ou seja, no PP02-B que está a jusante do PP14-B, e no PP01-B que está a jusante do PP15-B, como pode ser visto na Figura 6.

**Figura 6** – Máximos valores de condutividade elétrica e mínimos valores de pH medidos nos poços durante o monitoramento



No PP02-B é provável que não tenha sido registrado um aumento de condutividade elétrica devido à direção de fluxo da água subterrânea. No PP16-B, localizado à montante da injeção, a apenas 1,3m de distância do PI-01, também não foi detectada nenhuma alteração significativa da condutividade elétrica, indicando que o persulfato é transportado no sentido esperado de fluxo. No PP04-A, foi identificado um ligeiro aumento da condutividade elétrica a partir do sétimo dia pós injeção. O PP04-A está localizado a pouco mais de 1,5 m a jusante dos poços de injeção e sua seção filtrante foi instalada abrangendo a Camada W (areia média cinza clara), camada esta também abrangida pela seção filtrante dos poços de injeção. No PP01-B também instalado na Camada W, não foi detectada alteração significativa da condutividade.

Considerando os dados de condutividade elétrica analisados sugere-se que o volume injetado de persulfato tenha sido transportado principalmente pela base da Camada X, uma vez que a condutividade elétrica não foi significativamente alterada nos poços

localizados a jusante da injeção com seção filtrante instalada na Camada W (PP04-A e PP01-B).

A Camada X (areia grossa cinza clara de granulometria variada com pedregulhos de 1 a 5 cm), como um todo, tem condutividade hidráulica um pouco menor que a Camada W (areia média cinza clara siltosa), como pode ser observado pelos valores de condutividade hidráulica apresentados para os poços PP04-B, PP14-B, PP01-B e PP04-A (Tabela 1). No entanto, na identificação das sondagens realizadas foi sempre observado que o topo da Camada X apresentava uma quantidade significativa finos, que acaba por conferir uma menor condutividade hidráulica, mas a sua base é constituída basicamente por pedregulhos com menor presença finos, possivelmente conferindo uma maior condutividade hidráulica a esta porção da Camada X. Este comportamento já foi observado por outros pesquisados, como Schultz et al. (2017), que afirmam que em ambientes de deposição natural de sedimentos, como aquíferos formados em sistemas fluviais, ocorre heterogeneidade vertical em relação ao tamanho dos

grãos e à condutividade hidráulica, inclusive dentro da mesma unidade sedimentar.

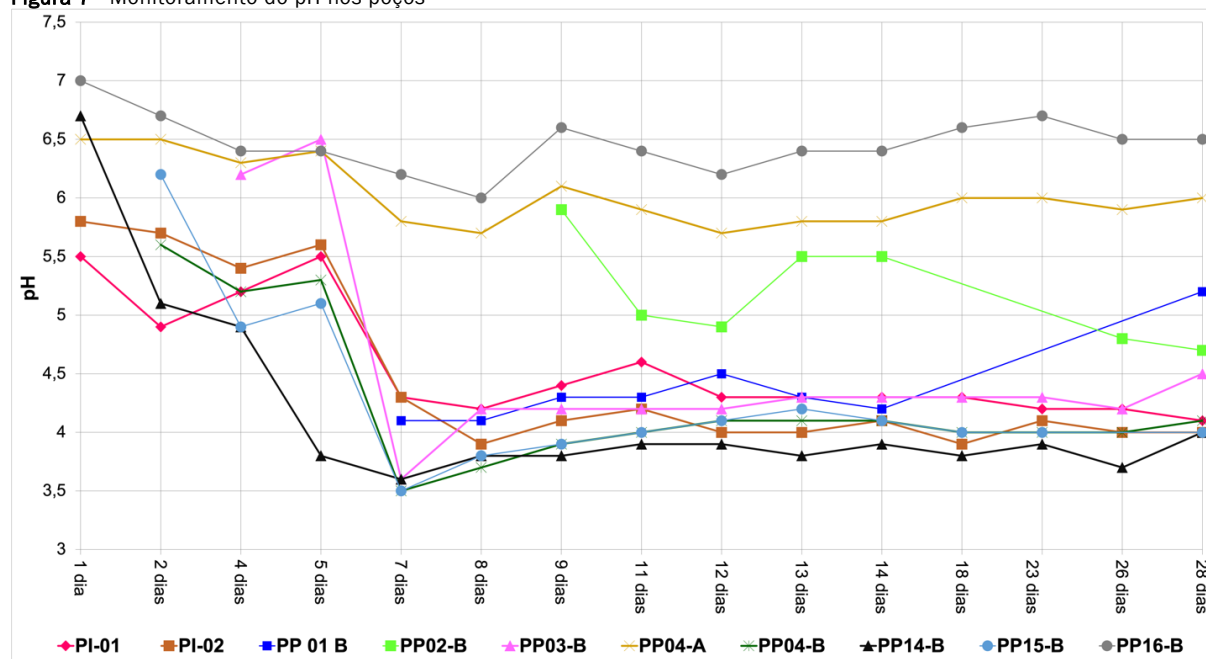
Apesar de não ser objetivo deste trabalho quantificar a porcentagem da seção transversal do aquífero responsável pelo fluxo do agente remediador pode-se estimar que, considerando a espessura da base da camada X constituída apenas por pedregulhos sem a presença de finos identificada nas sondagens como sendo de 20 cm em média e o comprimento da seção filtrante dos poços de injeção de 1m, a seção transversal do aquífero majoritariamente responsável pelo fluxo seria de 20%. Kulkarni *et al.* (2020) estudando 49 áreas diferentes, conclui que 90% do fluxo ocorria, em média, em 30 % da porção mais permeável dos aquíferos, mais especificamente, 90% do fluxo ocorrendo em 67% da seção transversal dos aquíferos homogêneos e em 16% dos aquíferos heterogêneos.

Apesar do resultado ser semelhante aos encontrados na

literatura, é importante destacar que a aparente disparidade pode ser decorrente da dificuldade em se realizar um bom ensaio de *slug test* ou *bail test* nos poços de alta condutividade hidráulica ( $10^{-3}$  cm/s), seção filtrante curta (0,30 m) e diâmetro reduzido (0,75”), uma vez que os transdutores de pressão disponíveis no mercado têm diâmetro superior a 0,75” e não cabem nesse poço e, em poços de alta condutividade hidráulica, o tempo de recuperação do nível estático é muito curto e não permite uma boa aquisição manual de dados. Desta forma, há incertezas nos valores de K calculados para a área.

Em relação a análise do monitoramento do pH nos poços de injeção e de observação apresentado na Figura 6 e 7, nota-se uma variação similar à observada nos dados de condutividade elétrica com um decréscimo acentuado no pH do PP04-B e PP14-B, PP15-B, PPO3-B até sétimo dia e alteração pouco significativa do pH do PP04-A, PP16-B, PP01-B e PP02-B.

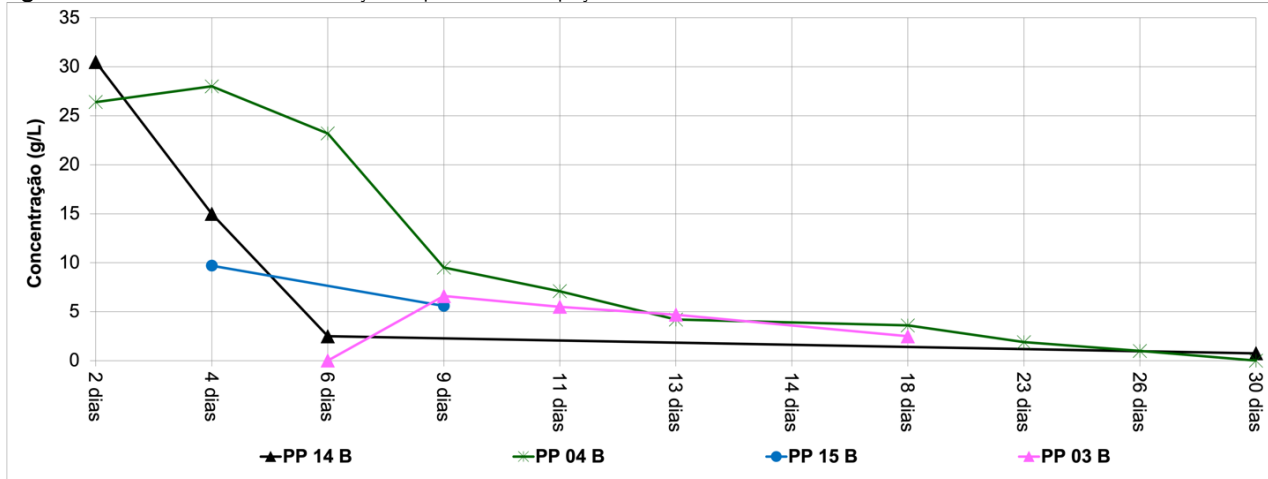
Figura 7 - Monitoramento do pH nos poços



Analisando a concentração de persulfato nos poços de observação (Figura 8), nota-se que no segundo dia após a injeção foi quantificado uma concentração de 30,5 g/L e 26,4 g/L nos poços PP14-B e PP04-B, respectivamente, e que após atingir o pico de

concentração ocorre a redução ao longo do tempo devido ao consumo e dissolução do persulfato, o que corrobora com as variações físico-químicas observadas, principalmente da condutividade elétrica, e do pH.

Figura 8 - Monitoramento da concentração de persulfato nos poços

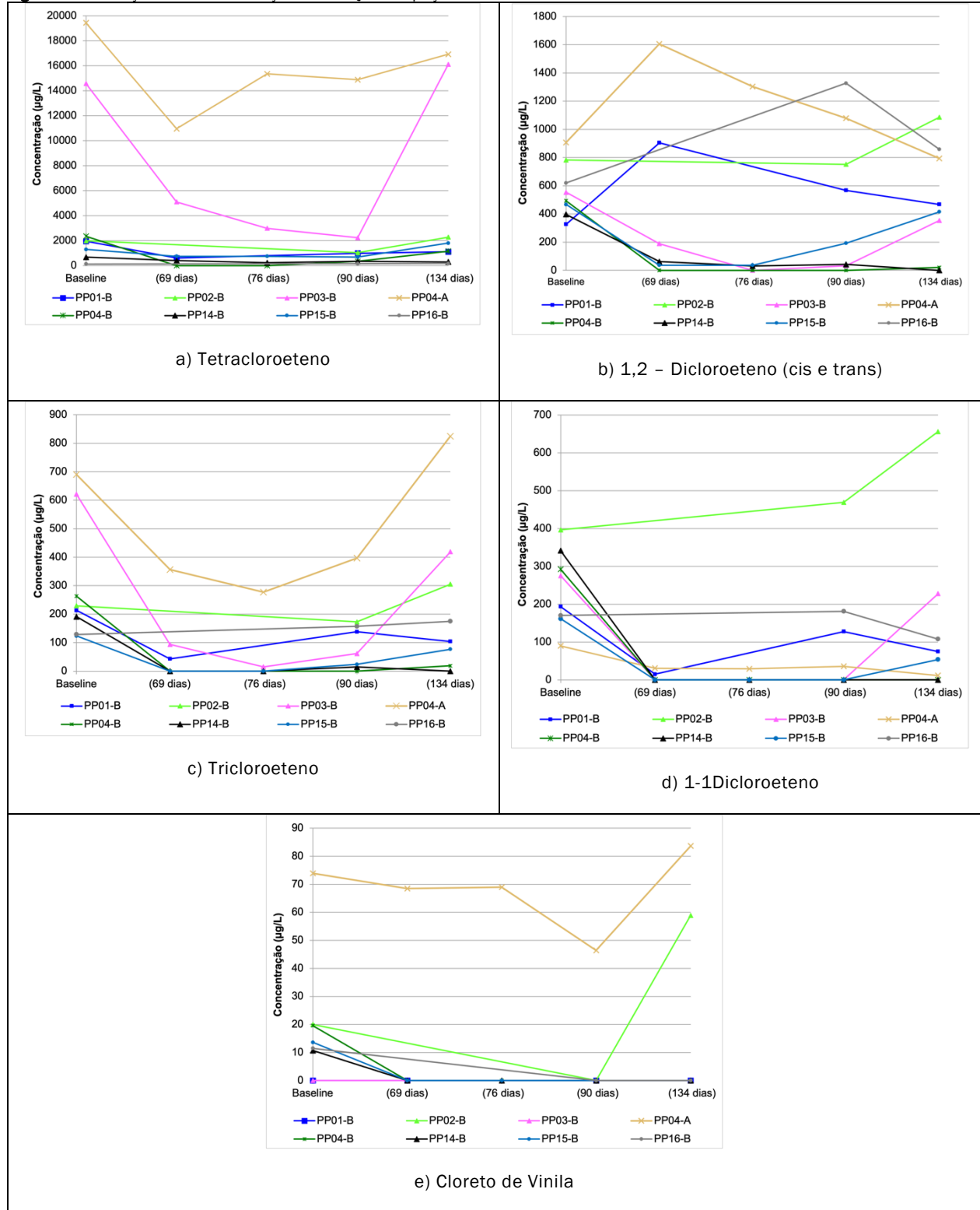


A Figura 9 apresenta as concentrações dos contaminantes nos poços de observação pré injeção (*baseline*) e pós injeção para as substâncias Tetracloretoeno, 1,1 Dicloroeteno, 1,2 Dicloroeteno (cis + trans), Cloreto de Vinila e Tricloroeteno. No decorrer das amostragens em dias diferentes, verificou-se significativa diminuição das concentrações destes compostos nos mesmos poços em que se observou alterações na condutividade elétrica e pH, ou seja, os poços localizados na Camada X, indicando que o persulfato parece ter sido o responsável pela diminuição das concentrações das SQIs.

Nos poços PP01-B, PP02-B e PP04-A, apesar de não terem sido verificadas grandes variações de pH e da

condutividade elétrica, houve alguma degradação dos contaminantes após a injeção. Portanto, é provável que o persulfato tenha atingido estes poços em uma concentração mais baixa que nos demais localizados na base do pacote arenoso, e mesmo não se observando alterações nos parâmetros indicativos de presença de persulfato, foi suficiente para provocar alguma degradação dos contaminantes. O PP16-B, localizado a montante do PI-01, não apresentou alterações da concentração de contaminantes, ratificando o observado nas medições de condutividade elétrica e pH e corroborando a hipótese que o persulfato foi o responsável pela diminuição das concentrações das SQIs nos poços da camada X dentro do seu raio de ação.

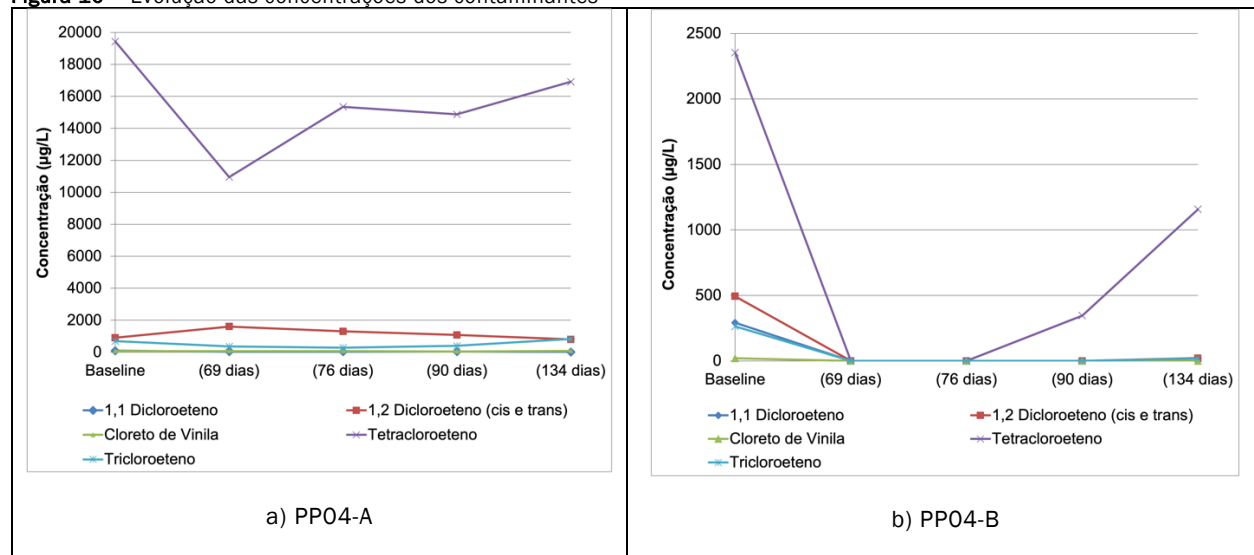
Figura 9 - Evolução das concentrações das SQIs nos poços



Visando compreender o fluxo de persulfato pelas diferentes camadas do pacote arenoso, pode-se observar a Figura 10. Na avaliação de 69 dias após a injeção de persulfato todos os contaminantes analisadas têm concentração diminuída a valores

próximos de zero no PP04-B, enquanto que, no PP04-A os valores pouco variam, com exceção do tetracloreto, que diminui a concentração de aproximadamente 20.000 µg/L para cerca de 11.000 µg/L.

Figura 10 – Evolução das concentrações dos contaminantes



Sobre a degradação dos contaminantes nos poços PP04-A e PP04-B, nota-se que mesmo estando próximos, aproximadamente 0,6 m de distância, a degradação dos contaminantes ocorreu em uma intensidade diferente, sendo mais evidenciada no PP04-B, apesar da seção filtrante dos poços de injeção localizados a montante abranger tanto a camada interceptada pelo poço PP04-A quanto PP04-B, então, era esperado que ambos fossem igualmente afetados pela injeção do persulfato. No entanto, o agente remediador parece ter migrado somente pela camada X, monitorada pelo PP04-B.

É importante ressaltar que, como pode ser observado tanto na Figura 9 quanto na Figura 10, verificou-se que 2 meses após a injeção, a concentração de SQIs nos poços que sofreram considerável decréscimo voltou a aumentar, possivelmente associado à partição da fase retida no solo, com massa muito significativa, para a água subterrânea, como já observado em inúmeros estudos como o de Parker *et al.* (2008). Desta forma, observou-se que, por mais eficaz que seja a oxidação química com persulfato nas zonas de fluxo, deve-se também tentar cessar o aporte de massa das zonas de armazenamento para as zonas de fluxo.

Payne *et al.* (2008) escreve que “*There’s no truth like tracer truth*”, ressaltando a importância do teste de

traçador como a “verdadeira verdade” sobre o fluxo de água subterrânea e o transporte de contaminantes em fase dissolvida. Os resultados aqui obtidos mostram um teste de traçador, no caso o persulfato de sódio, com uma instrumentação muito adensada de poços de observação, e esse teste indica que o transporte é condicionado pela camada X, mesmo com os poços de injeção estando posicionados tanto na camada W quanto na camada X. A presença do “traçador” foi evidenciada pelo pH, condutividade elétrica e teste específico do persulfato. Ao mesmo tempo, o condicionamento do transporte do persulfato por essa camada hidroestratigráfica faz com que a ação de remediação nessa camada X tenha maior sucesso que na camada W, mesmo ambas sendo o mesmo aquífero. Esses resultados reafirmam o que Guilbeault *et al.* (2005) e Suthersan *et al.* (2014) encontraram em seus estudos: as heterogeneidades hidroestratigráficas, na escala de uma área contaminada, governam o fluxo e transporte de contaminantes (e de remediadores), portanto, é essencial entender essas heterogeneidades hidroestratigráficas. Dessa forma, esse trabalho indica a necessidade de se entender adequadamente as heterogeneidades hidroestratigráficas antes de se dimensionar uma remediação que envolva injeção de produto e esse entendimento passa pela realização de um teste de traçador em alta resolução.

## 5. CONCLUSÕES

As seções filtrantes dos poços de injeção (1,20 m de comprimento) abrangem tanto a areia com graduação fina a média cinza clara (Camada W) quanto a areia grossa cinza clara de granulometria variada com pedregulhos (Camada X). No entanto, apesar da condutividade hidráulica média da Camada X ser ligeiramente menor que a condutividade hidráulica da Camada W ( $1,12 \times 10^{-3}$  cm/s no PPO4-B e  $4,77 \times 10^{-3}$  cm/s no PPO4-A, respectivamente), a presença do persulfato foi detectada por medida direta (Klozur® Field Test Kits desenvolvido por PeroxyChem (2014)) e por parâmetros indiretos (condutividade elétrica e pH), apenas nos poços instalados na Camada X (PPO3-B, PPO4-B, PP14-B e PP15-B). É possível que haja incertezas nos resultados dos ensaios de condutividade hidráulica nos poços de 0,75" de diâmetro, ou que, em escala de mais detalhe, as heterogeneidades hidrogeológicas nessa unidade hidroestratigráfica X forme caminhos preferenciais que condicionam o fluxo e o transporte, o que corrobora as observações de outros autores (PAYNE *et al.*, 2008; GUILBEAULT *et al.*, 2005).

É importante destacar também que a densidade da solução injetada pode ter contribuído para um deslocamento vertical do persulfato predominantemente pela base da Camada X, uma vez que a densidade do persulfato de sódio é de  $1,20$  g/cm<sup>3</sup>, a da água é de  $1,0$  g/cm<sup>3</sup> e a da solução a 10% é de  $1,02$  g/cm<sup>3</sup> (superior a densidade da água). Esse descolamento também já foi observado em outros estudos, como o de Vilas Boas Delgado *et al.* (2012). Para futuros estudos, recomenda-se avaliar o efeito da densidade da solução na migração preferencial do persulfato.

Devido aos fatores heterogeneidades hidrogeológicas e densidade da solução de persulfato poderem influenciar o transporte do oxidante, é importante considerá-los nos ensaios piloto para remediações que têm como base a ISCO com persulfato.

Como a injeção de persulfato de sódio é amplamente utilizada em processos de remediação, é importante considerar que as pequenas diferenças de condutividade hidráulica poderão ser responsáveis por concentrar o fluxo da solução injetada em apenas uma porção do pacote. Esta prática provoca uma perda de recursos, visto que a quantidade de persulfato injetada em um projeto de remedição é calculada sobre a volume do aquífero que se deseja remediar e caso estas pequenas diferenças de condutividade hidráulica existam na área, grande parte deste volume injetado poderá ser perdido.

Conclui-se que a identificação, delimitação, diferenciação e caracterização de unidades hidroestratigráficas em detalhe é tarefa essencial para um projeto de remediação que envolva injeção de produtos remediadores. Dentro da caracterização das unidades hidroestratigráfica, a condutividade hidráulica deve ser criteriosamente avaliada, em escala de mais detalhe, uma vez que os resultados obtidos neste estudo mostraram que o transporte de remediadores como persulfato não ocorre de maneira homogênea em subsuperfície e, mesmo dentro de uma unidade hidroestratigráfica de fluxo, pode não ocorrer de forma homogênea.

## REFERÊNCIAS

- BLOCK, P. A.; BROWN, R. A.; ROBINSON, D. Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química In Situ com Persulfato de Sódio. *Águas Subterrâneas*, [S. l.], v. 1, 2009. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22094>. Acesso em: 13 out. 2022.
- CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO). *Manual de gerenciamento de áreas contaminadas*. 3.ed. São Paulo, 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/introducao-ao-gerenciamento-de-areas-contaminadas/conceituacao/>. Acesso em: 13 out. 2022.
- CRIMI, M. L.; TAYLOR, J. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil and Sediment Contamination: an international*, v. 16, n. 1, p. 29–45, 2007. <https://doi.org/10.1080/15320380601077792>
- DAHMANI, M.A.; HUANG, K.; HOAG, G. E. Sodium Persulfate Oxidation for the Remediation of Chlorinated Solvents (USEPA Superfund Innovative Technology Evaluation Program). *Water Air Soil Pollut: Focus*, v. 6, n. 1-2, p. 127–141, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11267-005-9002-5>
- FETTER, C.W. *Contaminant Hydrogeology*. New Jersey: Prentice-Hall, 4<sup>th</sup> edition, 2001. 615 p.
- GEOSAMPA. Prefeitura Municipal de São Paulo. 2022. Disponível em: [http://geosampa.prefeitura.sp.gov.br/PaginasPublicas/SB\\_C.aspx#](http://geosampa.prefeitura.sp.gov.br/PaginasPublicas/SB_C.aspx#). Acesso em: 9 out. 2022.
- GUILBEAULT, M. A.; PARKER, B. L.; CHERRY, J. A. Mass and Flux Distributions from DNAPL Zones in Sandy Aquifers.



- Groundwater*, v. 43, n. 1, p. 70-86, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.tb02287.x>
- GUO, J.; GAO, Q.; YANG, S.; ZHENG, F.; DU, B.; WEN, S.; WANG, D. Degradation of pyrene in contaminated water and soil by Fe<sup>2+</sup>-activated persulfate oxidation: Performance, kinetics, and background electrolytes (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and humic acid) effects. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 146, p. 686-693, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.003>
- ITRC (INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL). *Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater*. 2 ed. ISCO-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team. 2005. Disponível em: <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/isco-2.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2021.
- KOLTERMANN, C. E.; GORELICK, S.M. Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structure-imitating, process-imitating, and descriptive approaches. *Water Resources Research*, v. 32, n. 9, p. 2617-2658, 1996. <https://doi.org/10.1029/96WR00025>
- KULKARNI, P. R.; GODWIN, W. R.; LONG, J. A.; NEWELL, R. C.; NEWELL, C. J. How much heterogeneity? Flow versus area from a big data perspective. *Remediation*, v. 30, n. 2, p. 15-23, 2020. <https://doi.org/10.1002/rem.21639>
- LIANG, C.; BRUELL, C. J., MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere*, v. 55, n. 9, p. 1225-1233, 2004a. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.030>
- LIANG, C.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere*, v. 55, n. 9, p. 1213-1223, 2004b. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.029>
- LIANG, C.; GUO, YY. Remediation of Diesel-Contaminated Soils Using Persulfate Under Alkaline Condition. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 7, p. 4605-4614, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1221-6>
- MCCARTY, P. L. Groundwater contamination by chlorinated solvents: History, remediation technologies and strategies. In: STROO, H. F., WARD, C. H. (Eds). *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*. New York: Springer, 2010; p. 1-28. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9_1)
- PARKER, B.L.; CHAPMAN, S.W.; GUILBEAULT, M. A. Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following TCE source-zone hydraulic isolation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 102, n. 1-2, p. 86-104, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.07.003>
- PAYNE, F.C.; QUINNAN, J. A.; POTTER, S. T. *Remediation Hydraulics*. Florida-USA: CRC Press. Boca Raton, 2008. 416p.
- PELUFFO M.; PARDO F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Science of The Total Environment*, v. 563-564, p. 649-656, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.034>
- PEROXYCHEM. Klorur® Field Test Kits: Technical Data Sheet. 2014. Disponível em: <https://www.peroxychem.com.br/media/116783/peroxychem-klorur-field-test-kit-tds.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2021.
- RICCOMINI, C.; COIMBRA, A. M. Geologia da bacia sedimentar. *Solos da Cidade de Sao Paulo*. Tradução . São Paulo: Abms/Abef, 1992.
- RIYIS, M. T.; ARAKAKI, E.; RIYIS, M. T.; GIACHETI, H. L. A importância da amostragem de solo de perfil completo (ASPC) para a investigação de alta resolução em áreas contaminadas. *Águas Subterrâneas*, v. 33, n. 4, 2019. <https://doi.org/10.14295/ras.v33i4.29735>
- SCHULTZ, M. R., CRAMER, R. S., PLANK, C., LEVINE, H., & EHMAN, K. D. *Best Practices for Environmental Site Management: A practical guide for applying environmental sequence stratigraphy to improve conceptual site models*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC, EPA/600/R-17/293, 2017. 62 p.
- SIMONATO, M.; WENDLAND, E.; HIRATA, R.; SOUZA, L. C.; L'APICCIRELLA, E. *Projeto Jurubatuba - Restrição e controle de uso de água subterrânea*. Departamento de Águas e Energia Elétrica, Instituto Geológico. São Paulo, 2009. 110 p.
- STROO, H. F.; LEESON, A.; MARQUSEE, J. A.; JOHNSON, P. C.; WARD, C. H.; KAVANAUGH, M. C.; SALE, T. C.; NEWELL, C. J.; PENNELL, K. D.; LEBRÓN, C. A.; UNGER, M. Chlorinated ethene source remediation: lessons learned. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n.12, p. 6438-6447, 2012. <https://doi.org/10.1021/es204714w>
- SUTHERSAN, S.; DIVINE, C.; COHEN, E.; HEINZ, K. Tracer testing: recommended best practice for design and

optimization of in situ remediation systems. *Groundwater Monitoring & Remediation*, v. 34, n. 3, p. 33 – 40, 2014.

<https://doi.org/10.1111/gwmr.12066>

TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K.; CAETANO-CHANG, M. R. Transporte de solutos em diferentes cenários geológicos gerados por modelos estocásticos de cadeias de Markov. *Águas Subterrâneas*, v. 31, n. 4, p. 316–326, 2017.

<https://doi.org/10.14295/ras.v31i4.28860>

TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBAK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science Technology*, v. 40, n.1, p. 55-91, 2010.

<https://doi.org/10.1080/10643380802039303>

VILAS BOAS DELGADO, A.; CARDOSO, D.; DE OLIVEIRA, E. Observação de efeitos de densidade na solução oxidante de persulfato de sódio em aquífero intergranular e aquífero fraturado contaminado por etenos clorados. *Águas Subterrâneas*, [S. l.], 2012. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27571>. Acesso em: 13 out. 2022.

WEISSMANN, G. S.; FOGG, G. E. Multi-scale alluvial fan heterogeneity modeled with transition probability geostatistics in a sequence stratigraphic framework. *Journal Hydrology*, v. 226, n. 1-2, p. 48-65, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(99\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(99)00160-2)