



MONITORAMENTO ANUAL
1º CAMPANHA DE MONITORAMENTO

DEICMAR

SANTOS - SP

MAIO, 2009

SUMÁRIO

CAPITULO 1	
INTRODUÇÃO	3
CAPITULO 2	
MATERIAL E MÉTODOS.....	4
2.1. CAMPANHA DE MONITORAMENTO FEVEREIRO/09.....	4
2.2. PROCEDIMENTOS ADOTADOS PARA A COLETA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	4
2.2. MEDIÇÕES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM CAMPO	6
2.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES LABORATORIAIS	6
2.4. ELABORAÇÃO DO MAPA POTENCIOMÉTRICO.....	7
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS OBTIDOS	9
3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	9
3.2. METAIS E SEMI-METAIS.....	10
3.3. BIFENILAS POLICLORADAS - PCB	12
3.4. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS - HPA	13
3.5. GARANTIA E CONTROLE DA QUALIDADE (QA/QC)	14
3.5.1. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO	14
3.5.2. BRANCO DE CAMPO	14
3.5.3. CONTROLE DE QUALIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS	14
3.5.4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE CONTROLE DE QUALIDADE	16
CAPÍTULO 4	
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	20
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21
EQUIPE TÉCNICA	22
ANEXO 1	
FIGURAS (MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PM E MAPA POTENCIOMÉTRICO)	24
ANEXO 2	
DOSSIÊ FOTOGRÁFICO DOS PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA A COLETA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	25
ANEXO 3	
LAUDOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS <i>IN-SITU</i>	26
ANEXO 4	
PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO E MAUTENÇÃO DA HANNA HI-9828	27
ANEXO 5	
CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO DA CPEA EM UM EXERCÍCIO INTERLABORATORIAL	28
ANEXO 6	
CADEIAS DE CUSTÓDIA E LAUDOS ANALÍTICOS.....	29
ANEXO 7	
TIER 1 PARA OS RESULTADOS DE HPA.....	30

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Este relatório técnico foi elaborado levando-se em consideração o plano de monitoramento anual realizado na área do Terminal Portuário da Deicmar I (TDP I), Santos – SP. Os dados aqui apresentados são referentes às coletas realizadas em Fevereiro de 2009 e foram levantados pela Consultoria Paulista de Estudos Ambientais (CPEA).

O referido plano de monitoramento foi desenvolvido de acordo com os resultados obtidos pelos relatórios técnicos elaborados pela CPEA e entregues para análise em maio de 2006 (IDCPEA-386), em maio de 2007 (IDCPEA-404) e em janeiro de 2008 (IDCPEA-577).

Os trabalhos de campo contemplaram a amostragem de água subterrânea, cujos procedimentos adotados para a amostragem foram realizados de acordo com o plano de monitoramento proposto em 2008, tomando-se como base as diretrizes constantes no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001) e na Decisão de Diretoria nº103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007 da CETESB.

Durante os trabalhos de campo foram realizadas também as medições dos parâmetros físico-químicos tais como pH, condutividade elétrica, potencial de oxido-redução (E_{H}), oxigênio dissolvido e temperatura das águas, sendo que tais medidas foram realizadas previamente à coleta das amostras. Com relação às análises químicas, foram analisados os parâmetros metais e semi metais dissolvidos, ferro total, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e bifenilas policloradas (PCB), de acordo com o plano de monitoramento.

CAPITULO 2

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. CAMPANHA DE MONITORAMENTO FEVEREIRO/09

Conforme apresentado no Relatório Técnico CPEA-577 “Investigação Ambiental - Área da Instalação Portuária Alfandegária” foi recomendado um monitoramento anual das águas subterrâneas durante dois anos cujos parâmetros químicos selecionados para análise foram: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), metais e semi-metais dissolvidos e bifenilas policloradas (PCB), além dos seguintes parâmetros físicos e químicos: oxigênio dissolvidos, % saturação de oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade, pH, potencial de oxido-redução (E_{II}) e temperatura da água.

A campanha de monitoramento de fevereiro de 2009, compreendida neste relatório, enfocou as atividades de coleta de água subterrânea em sete poços de monitoramento instalados na área da Deicmar.

2.2. PROCEDIMENTOS ADOTADOS PARA A COLETA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

A campanha de amostragem das águas subterrâneas dos sete poços de monitoramento foi realizada entre os dias 05 e 06 de fevereiro de 2009, sendo que a metodologia adotada para a amostragem foi a de baixa vazão (*low flow*).

Foram coletadas 10 amostras de água subterrânea, sendo sete amostras de poços de monitoramento, um branco de campo e duas amostras de controle de qualidade (MS/MSD) do PM-04. Este PM foi escolhido para o controle de qualidade devido ao fato do mesmo ter apresentado resultados para os PCB no solo na campanha realizada em maio de 2007. A localização dos poços de monitoramento é apresentada na **Figura 1** do **Anexo 1**.

A amostragem de baixa vazão (*low flow*) é uma técnica baseada na utilização de uma bomba submersa, a qual é ajustada para levar água subterrânea para a superfície, de forma lenta, respeitando a vazão do aquífero e evitando o rebaixamento do nível d'água (NA) no poço, além de evitar perturbações que possam ocasionar turbidez na amostra. O objetivo desta técnica é a coleta de amostras representativas das águas provenientes de formações geológicas adjacentes à seção filtrante dos poços. Ainda, nesta técnica, a água estagnada acima e abaixo da seção filtrante não é purgada ou amostrada. Idealmente, a taxa de vazão do poço a partir do bombeamento irá se aproximar ou será menor do que a taxa de vazão da formação que abastece o poço.

O sistema consiste em inserir uma bomba dentro da seção de interesse, sendo que a água é purgada e os parâmetros físico-químicos são monitorados continuamente com o auxílio de um medidor multiparamétrico acoplado a uma célula de fluxo. O nível das águas subterrâneas também é monitorado a fim de garantir que o rebaixamento seja reduzido ao mínimo. Para o presente caso, a vazão média obtida durante a purga dos poços foi de aproximadamente 0,4 L/min.

No **Anexo 2** é apresentado o dossiê fotográfico da amostragem em baixa vazão. Todo o procedimento de coleta atendeu as exigências constantes no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001).

Antes e durante a coleta de água subterrânea foram realizadas em cada PM as medições do nível d'água (NA) utilizando um medidor de nível d'água e interface modelo 122-Mini Solinst. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 1**, a seguir.

Tabela 1. Resultados de níveis de água dos poços de monitoramento amostrados

Ponto de coleta	NA estático (m)*
PM 01	1,58
PM 02	0,31
PM 03	1,45
PM 04	0,25
PM 05	0,10
PM 06	0,20
PM 07	0,69

Legenda:

*medidas realizadas na boca do tubo do poço de monitoramento.

As amostras de água subterrânea foram coletadas para análise dos parâmetros químicos de interesse descritos na **Tabela 2** abaixo. As coletas foram realizadas por baixa vazão, como anteriormente citado, sendo que as alíquotas referentes a análise de metais dissolvidos foram

filtradas em campo utilizando um filtro descartável *in line* de 0,45 μm , para os demais parâmetros, as amostras foram coletadas sem a necessidade de filtração. Os procedimentos atenderam as exigências das normas da CETESB. Na **Tabela 2**, a seguir, são apresentados os protocolos de preservação e armazenamento das amostras.

Tabela 2. Protocolo de preservação e armazenamento das amostras de água subterrânea

Parâmetros	Método de análise	Recipiente de armazenamento	Preservação	Quantidade de amostra	Prazo para análise
HPA	EPA 3510C (preparação); EPA 8270D (análise)	Vidro âmbar	Refrigerar a 4° C	1000 ml	Extração 7 dias , análise 40 dias depois da extração
PCB	EPA 3510C (preparação); EPA 8082A (análise)	Vidro âmbar	Refrigerar a 4° C	1000 ml	Extração 7 dias , análise 40 dias depois da extração
Metais dissolvidos	EPA 6010C (análise)	Plástico (acidificados)	Refrigerar a 4°C; Filtrar no campo; HNO ₃ (pH<2)	500 ml	6 meses (para análise)
Mercúrio dissolvido	EPA 7470A (preparação); EPA 7470A (análise)	Plástico	Refrigerar a 4°C; Filtrar no campo; HNO ₃ (pH<2)	200 ml	28 dias (para análise)
Fe Total	EPA 6010C (análise)	Plástico (acidificados)	Refrigerar a 4°C; HNO ₃ (pH<2)	500 ml	6 meses (para análise)

2.2. MEDIÇÕES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM CAMPO

Foi realizada *in situ*, a medição em triplicata dos parâmetros físico-químicos (pH, E_H, condutividade, temperatura da amostra, oxigênio dissolvido e salinidade) das amostras com uma sonda multiparamétrica da marca Hanna modelo HI 9828, durante os procedimentos de coleta. No **Anexo 3** são apresentados os laudos das análises físicas e químicas

Como parte integrante do sistema de controle de qualidade inerente à CPEA, no **Anexo 4** são apresentados os protocolos de manutenção e calibração da sonda conforme procedimentos específicos e no **Anexo 5** o certificado de participação da CPEA em um programa de Teste Interlaboratorial.

2.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES LABORATORIAIS

As amostras de água subterrânea foram acondicionadas em frascaria apropriada fornecida pelo laboratório responsável pelas análises, nova sem qualquer tipo de uso anterior, com seus respectivos preservantes, conforme o parâmetro a ser analisado. Os frascos com as amostras foram armazenados em caixas térmicas com gelo e mantidos sob refrigeração de 4°C \pm 2 °C, desde o momento da coleta até o seu processamento em laboratório. O Laboratório responsável pelas análises químicas foi o Ceimic Análises Ambientais Ltda. .

2.4. ELABORAÇÃO DO MAPA POTENCIOMÉTRICO

Para a elaboração do mapa potenciométrico foram utilizados os dados de nível de água obtidos antes da realização das coletas de água subterrânea, cujos valores são apresentados anteriormente na **Tabela 1**. Os dados referentes às cotas dos poços de monitoramento foram obtidos a partir do levantamento topográfico realizado em 2007. Sendo assim, com base nas cotas dos poços e nas medições de N.A. foi possível calcular a carga hidráulica dos poços de monitoramento (**Tabela 3**) e, conseqüentemente, confeccionar o mapa potenciométrico.

Tabela 3. Carga hidráulica dos poços de monitoramento.

Identificação do poço	Coordenada (N)	Coordenada (E)	Cota do tubo geomecânico (m)	NA (m)	Carga Hidráulica
PM-01	7353580.1154	363279.2124	1,506	1,58	-0,074
PM-02	7353592.8197	363188.7678	1,816	0,31	1,506
PM-03	7353520.3837	363175.4189	1,836	1,45	0,386
PM-04	7353512.9707	363006.5566	1,291	0,25	1,041
PM-05	7353440.4651	363050.0798	1,662	0,10	1,562
PM-06	7353363.6605	362952.0895	1,660	0,20	1,46
PM-07	7353308.0091	362881.3239	1,669	0,69	0,979

A variação dos níveis de água do aquífero superficial é ilustrada na **Figura 1** a seguir, onde são comparadas as medições de nível d'água realizadas em outubro de 2007 e fevereiro de 2009. Observa-se uma pequena diferença entre as medidas de NA dos poços, sendo que os resultados obtidos em 2009 foram inferiores aos obtidos em 2007, no entanto, ressalta-se que estas pequenas variações são normais em função das características hidrodinâmicas da região, fato este comprovado pela comparação entre os mapas potenciométricos de ambas as campanhas, onde não houveram mudanças na direção do fluxo de água subterrânea.

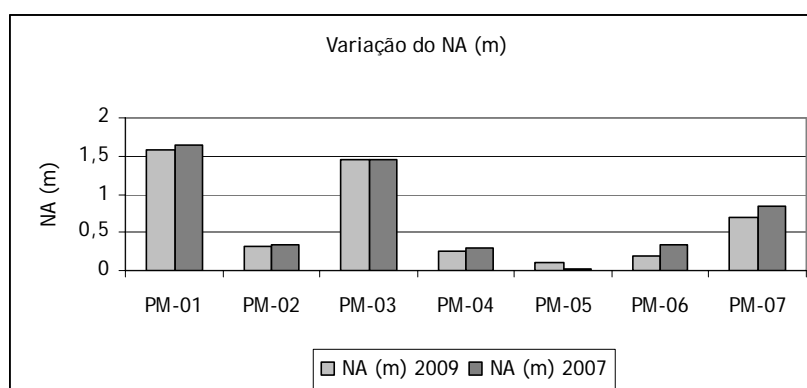


Figura 1. Variação do nível de água nos poços de monitoramento

Na **Figura 2 do Anexo 1** é apresentado o mapa potenciométrico desta campanha, cujas principais informações obtidas são:

- Verifica-se que o fluxo subterrâneo local apresenta duas componentes principais nos sentidos noroeste e nordeste, rumo ao estuário.
- A superfície potenciométrica apresenta curvas equipotenciais com uma leve tendência de adensamento próximo ao PM-07.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados de água subterrânea da área foram comparados com a lista de valores orientadores da CETESB (2005).

As cadeias de custódia e laudos analíticos são apresentados no **Anexo 6**.

3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Na **Tabela 4** a seguir, são apresentados os resultados médios das triplicatas dos parâmetros físico-químicos medidos em campo.

Tabela 4. Resultados dos parâmetros físico-químicos medidos *in-situ* dos poços de monitoramento

Parâmetros	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07
Data da Coleta	5/2/2009	5/2/2009	5/2/2009	5/2/2009	6/2/2009	6/2/2009	6/2/2009
OD (mg/L)	0,35	0,39	NA	0,52	0,38	0,35	0,54
% Saturação	5,07	5,20	NA	7,37	4,63	4,87	7,33
pH	6,58	6,51	7,89	6,24	7,30	6,48	6,40
Condutividade (mS)	381,00	714,00	346,00	3201,67	940,00	325,00	355,50
Salinidade (‰)	0,18	0,34	0,16	1,64	0,46	0,15	0,17
Temperatura	29,40	31,57	29,62	33,71	28,39	29,70	30,55
E _H (mV)	25,60	-113,03	110,70	-66,57	-92,43	-105,13	-113,28

Legenda:

NA – Não analisado devido a problemas com a calibração da sonda

Conforme apresentado na **Tabela 4**, os resultados de pH variaram de 6,40 a 7,89 e estão na mesma faixa das medições realizadas na amostragem anterior 2007, com exceção do PM-02 que apresentou um resultado anômalo em 2007 (pH de 11,84). De qualquer forma, o PM-02 apresentou, para a atual campanha, um valor de pH igual a 6,51 próximo aos valores obtidos para as outras amostras.

Os resultados de condutividade elétrica variaram de 325 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no PM-06 a 3201 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no PM-04 seguindo, corroborando, como esperado, os resultados obtidos para a salinidade, ou seja, o menor resultado no PM-06 (0,15‰) e o maior resultado no PM-04 (1,64‰). Estes resultados apresentaram a mesma tendência observada na campanha de 2007, ou seja, os maiores valores de salinidade e condutividade foram obtidos para a amostra do PM 04. Isto deve estar relacionado provavelmente às condições físicas e hidrogeológicas do local onde este poço está instalado, cujas conseqüências devem ser uma maior influência dos efeitos da maré. Os resultados de OD e E_{H} caracterizam o ambiente como redutor, com exceção dos PM-01 e PM-03, os quais apresentaram resultados de E_{H} positivos iguais a 25,6 e 110,7 mV, respectivamente.

3.2 Metais e semi-metais

Na **Tabela 5** a seguir, são apresentados os resultados de metais e semi-metais na água subterrânea.

Tabela 5. Resultados de metais e semi-metais dissolvidos na água subterrânea ($\mu\text{g}/\text{L}$) para ambas as campanhas de 2007 e 2009

Parâmetros	Valor de intervenção (CETESB, 2005)	PM-01		PM-02		PM-03		PM-04	
		2007	2009	2007	2009	2007	2009	2007	2009
Data de coleta		2007	2009	2007	2009	2007	2009	2007	2009
Alumínio	200	<100	<100	4.519,0	<100	<100	<100	<100	<100
Antimônio	5	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0
Arsênio	10	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Bário	700	<100	<200	161	194	134	131	651	355
Boro	500	<200	<500	284	<500	<200	<500	251	<500
Cádmio	5	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0
Chumbo	10	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Cobalto	5	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0
Cobre	2000	<30,0	<200	<30,0	<200	<30,0	<200	<30,0	<200
Cromo	50	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0
Ferro	300	<300	<300	<300	5351	<300	<300	53.906,0	33630
Manganês	400	<10,0	<100	<10,0	716	574	255	1.307,0	1035
Molibdênio	70	<20,0	<50,0	<20,0	<50,0	<20,0	<50,0	<20,0	<50,0
Níquel	20	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0
Prata	50	<10,0	<50,0	<10,0	<50,0	<10,0	<50,0	<10,0	<50,0
Selênio	10	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Vanádio		<30,0	<10,0	<30,0	<10,0	<30,0	<10,0	<30,0	<10,0
Zinco	5000	<100	<200	<100	<200	<100	<200	<100	<200
Merúrio	1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00

Acima do valor de intervenção

Fe²⁺ reportado como Fe dissolvido

nr: não realizado

Tabela 5 (continuação). Resultados de metais e semi-metais dissolvidos na água subterrânea (ug/L) para ambas as campanhas de 2007 e 2009

Parâmetros	Valor de intervenção (CETESB, 2005)	PM-05		PM-06		PM-07	
		2007	2009	2007	2009	2007	2009
Data de coleta		2007	2009	2007	2009	2007	2009
Alumínio	200	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Antimônio	5	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0
Arsênio	10	19,9	28,5	20,6	<10,0	<10,0	<10,0
Bário	700	170	209	<100	203	511	447
Boro	500	<200	<500	<200	<500	<200	<500
Cádmio	5	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0
Chumbo	10	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Cobalto	5	<5,00	<5,0	<5,00	<5,0	16,2	5,02
Cobre	2000	<30,0	<200	<30,0	<200	<30,0	<200
Cromo	50	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0
Ferro	300	49.055,0	53830	18.249,0	13850	23.855,0	29660
Manganês	400	5.332,0	2782	2.497,0	2650	4.638,0	1518
Molibdênio	70	<20,0	<50,0	<20,0	<50,0	<20,0	<50,0
Níquel	20	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0	<10,0	<20,0
Prata	50	<10,0	<50,0	<10,0	<50,0	<10,0	<50,0
Selênio	10	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Vanádio		<30,0	<10,0	<30,0	<10,0	<30,0	<10,0
Zinco	5000	<100	<200	<100	<200	<100	<200
Merúrio	1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00

■ Acima do valor de intervenção

Fe²⁺ reportado como Fe dissolvido

nr: não realizado

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 5** os seguintes metais e semi-metais foram quantificados acima do valor de intervenção para a campanha de 2009:

- Arsênio: PM-05
- Cobalto: PM-07
- Ferro e Manganês: PM-02, PM-04, PM-05, PM-06 e PM-07

Comparando os resultados obtidos com a campanha realizada em 2007, observa-se:

- Antimônio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio e zinco apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação (LQ) do laboratório em ambas as campanhas de monitoramento.
- O alumínio foi quantificado acima de VI em 2007 no PM-02 (4519 µg/L) e nesta campanha apresentou resultados abaixo de LQ em todas as amostras.
- Arsênio foi quantificado acima de VI no PM-05 (19,9 µg/L) e PM-06 (20,6 µg/L) em 2007 e, na campanha atual, foi quantificado apenas no PM-05 (28,5 µg/L).

- O bário foi quantificado, porém abaixo do valor orientador de intervenção em ambas as campanhas. Vale ressaltar que a presença de Ba é recorrente na Baixada Santista
- O boro foi quantificado em 2007 somente nos PM-02 e PM-04, porém abaixo de VI; na atual campanha os resultados apresentados encontram-se abaixo do LQ;
- O cobalto foi quantificado acima de VI no PM-07 (16,2 ug/L) em 2007, sendo que nesta campanha foi quantificado no mesmo ponto de coleta acima de VI (5,02 ug/L). Ressalta-se que provavelmente houve um erro no cálculo do VI para o Co na revisão dos valores orientadores (CETESB, 2005). A proposta da própria CETESB na Minuta de Resolução CONAMA de Áreas Contaminadas, disponível no site do CONAMA é que o valor do Co seja de 70 ppb. Neste caso as concentrações quantificadas não superam este valor.
- Foram realizadas análises de Fe^{2+} e Ferro total conforme recomendado no Plano de Monitoramento de 2007. O ambiente é caracterizado como redutor para a maioria dos poços amostrados e, sendo assim, há um predomínio do ferro bivalente (Fe^{2+}) na água subterrânea. Espera-se, no entanto, que à medida que o ambiente se torne gradativamente menos redutor a sutilmente oxidante as concentrações de Fe^{2+} e Fe total tenderão a reduzir significativamente e da mesma forma alguns metais que possuem comportamentos similares como o bário e manganês.

De uma forma geral, observa-se uma tendência geral de decréscimo nas concentrações para a atual campanha, no entanto deve-se atentar ao fato que as coletas de 2009 foram realizadas em um período chuvoso (fevereiro), enquanto que em 2007 foram realizadas em um período de menor pluviosidade (outubro).

Ressalta-se ainda que tais elementos foram obtidos acima de VI nos mesmos poços de monitoramento para ambas as campanhas, com exceção do PM-02, onde foram obtidas concentrações de alumínio somente em 2007 e ferro e manganês em 2009.

3.3 Bifenilas Policloradas - PCB

A **Tabela 6** apresenta os resultados de bifenilas policloradas (PCB) para a água subterrânea.

Tabela 6. Resultados de PCB na água subterrânea ($\mu\text{g/L}$)

Parâmetros	CETESB 2005	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07
	($\mu\text{g/L}$)							
Data da Coleta		5/2/2009	5/2/2009	5/2/2009	5/2/2009	6/2/2009	6/2/2009	6/2/2009
2,4,4-triclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
2,2,5,5-tetraclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
2,2,4,5,5-pentaclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
2,3,4,4,5-pentaclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
2,2,3,4,4,5-hexaclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
2,2,4,4,5,5-hexaclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
2,2,3,4,4,5,5-heptaclorobifenil	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
PCB Total	3,5	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

Acima do valor de intervenção

Conforme apresentado na **Tabela 6**, os resultados de todas as amostras de água para bifenilas policloradas (PCB) estiveram abaixo do limite de quantificação do laboratório, sendo assim, a somatória das mesmas ficou abaixo de VI.

3.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA

A **Tabela 7** apresenta os resultados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) para a água subterrânea.

Tabela 7. Resultados de HPA na água subterrânea (ug/L)

Parâmetros	CETESB 2005 (µg/L)	Lista Holandesa 2000	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07
Data da Coleta			5/2/2009	5/2/2009	5/2/2009	5/2/2009	6/2/2009	6/2/2009	6/2/2009
Aoenafileno	-	-	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Aoenafeno	-	-	<0,20	<0,20	<0,20	0,12	0,23	0,13	<0,20
2-metilnaftaleno	-	-	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Pizeno	-	-	<0,20	<0,20	<0,20	0,11	<0,20	0,14	<0,20
Fluoreno	-	-	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Benzo (b) fluoranteno	-	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Dibenzo (a,h) antraceno	0,18	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Naftaleno	140	-	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Antraceno	-	5	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Fenantreno	140	-	<0,20	<0,20	<0,20	0,12	<0,20	<0,20	<0,20
Fluoranteno	-	1	<0,20	<0,20	<0,20	0,15	<0,20	0,34	<0,20
Benzo (a) antraceno	1,75	-	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Criseno	-	0,2	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Benzo (a) pizeno	0,7	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Benzo (g,h,i) perileno	-	0,05	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Benzo(h) Fluoranteno	-	0,05	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Indeno (1,2,3-cd) pizeno	0,17	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10

■ Acima do valor de intervenção

Conforme apresentado na **Tabela 7**, foram quantificados alguns HPA na água subterrânea, porém abaixo dos valores de intervenção estabelecidos. De qualquer forma, como foi observada a presença desses compostos nas amostras de água subterrânea de alguns poços, realizou-se uma avaliação do risco associado a estes PAH quantificados na água subterrânea. Não foi elaborado um mapa com as linhas de isoconcentração pelo fato destas ocorrências de SVOC serem pontuais. Foi elaborada uma análise de risco – TIER 1 para os compostos quantificados (Anexo 07). Segundo a análise de risco realizada, os teores dos compostos de interesse quantificados pelas análises químicas são inferiores aos NABR para todos os cenários considerados. Portanto, considerando-se uma análise de risco – TIER 1, os compostos orgânicos semi-voláteis presentes na água subterrânea de todos os poços amostrados na área do aterro não representam risco à saúde humana, sendo que as concentrações quantificadas encontram-se muito abaixo da meta estabelecida para todos os cenários avaliados.

3.5. GARANTIA E CONTROLE DA QUALIDADE (QA/QC)

No processo de investigação de áreas contaminadas, o controle de qualidade das atividades de campo e análises químicas é necessário para verificar a conformidade dos resultados com os padrões e normas pertinentes. Como as tomadas de decisão são baseadas nos resultados analíticos, é importante a credibilidade e confiança nos resultados obtidos. Desta forma, para a investigação da área em questão, preocupou-se desde o início do trabalho com o processo de aquisição de dados primários: amostragem de água subterrânea e análises químicas, conforme apresentado nos itens a seguir.

3.5.1. Procedimentos de descontaminação

Dentre os diversos equipamentos utilizados nos trabalhos de campo desenvolvidos na área, a maioria deles é utilizada com certa frequência, ou seja, não são descartados após o uso. Assim, a limpeza do equipamento é necessária para evitar contaminações de outras áreas (áreas onde o equipamento foi utilizado anteriormente) e/ou interferências de locais mais contaminados para locais menos contaminados da área avaliada.

Para isto, foi estabelecido como procedimento interno da CPEA, que todos os equipamentos de perfuração, coleta de solo, coleta de água ou equipamentos utilizados em ensaios, por exemplo, tarugo, quando não descartáveis devem ser lavados com sabão neutro e água mineral três vezes e enxaguado com água destilada antes do próximo uso.

3.5.2 Branco de campo

O branco de campo é uma amostra de água destilada ou mineral colocada em um frasco de coleta, transportada até o local do poço de monitoramento, manuseada como se fosse uma amostra e retornada ao laboratório para análise.

Para o trabalho de investigação da Deicmar (CPEA-723) foi considerado uma amostra de água destilada para os inorgânicos e água mineral para os orgânicos como branco de campo na campanha realizada em Fevereiro de 2009. A amostra foi encaminhada ao laboratório com a nomenclatura PB-01 conforme cadeia de custódia e laudo analítico apresentado no **Anexo 6**. As análises químicas realizadas para o branco de campo foram: metais e semi-metais, PCB e HPA na água.

3.5.3. Controle de Qualidade dos Resultados Analíticos

Com o intuito de obter resultados fidedignos para as amostras do projeto CPEA-723, o laboratório contratado aplicou um Programa de Qualidade Assegurada/Controle de Qualidade, por meio de atividades que demonstram exatidão (proximidade do valor verdadeiro) e precisão (reprodutibilidade dos resultados). Os seguintes controles de qualidade foram realizados:

- a. Branco do Método: é uma amostra de água destilada processada junto com o lote de amostras reais, passando por todas as etapas analíticas. O branco do método é fundamental para monitorar interferência analítica causada por uma possível contaminação proveniente do laboratório, que poderia induzir a resultados falsos positivos nas amostras reais; esta contaminação pode ser proveniente da manipulação das amostras, dos reagentes utilizados (solventes, ácidos), vidraria, do ambiente de laboratório, equipamento analítico, etc. O valor encontrado para o branco do método deve ser menor que o limite de quantificação praticável.
- b. Amostras de controle laboratorial (LCS – laboratory control sample) – são brancos fortificados com uma quantidade conhecida de analitos-alvo. O desempenho de uma técnica analítica é avaliado pelos resultados de LCS. Se não se obtém resultados aceitáveis de LCS (dentro dos critérios de qualidade do laboratório), significa que os resultados das amostras reais são questionáveis e uma ação corretiva deve ser tomada imediatamente. LCS é usado para testar a exatidão do método.
- c. Amostras MS/MSD (matrix spike/matrix spike duplicate) – uma amostra “matrix spike” (MS) é uma alíquota de uma amostra real, na qual é adicionada uma quantidade conhecida de analito-alvo; são analisadas para acessar o efeito ou exatidão da matriz da amostra nos resultados analíticos. “Matrix spike duplicate” (MSD) é uma segunda alíquota da mesma amostra utilizada como matrix Spike. Os resultados de MSD são comparados com os resultados de MS para obter precisão. Neste trabalho, o laboratório preparou MS/MSD para as amostras de água subterrânea do PM-04;

Com a realização de ensaios químicos nas amostras de qualidade descritas acima, viabilizou-se o monitoramento da precisão e exatidão analíticas do laboratório contratado, bem como avaliação de possível interferência nos resultados por manipulação, transporte, preparação e análise das amostras.

A precisão pode ser definida como a concordância entre medidas de uma mesma amostra obtidas em um mesmo dia, nas mesmas condições de rotina (repetitividade) ou em dias diferentes, com condições variáveis, tais como analista, temperatura, calibração (reprodutibilidade). Esta foi obtida pela realização de análises de amostras MS/MSD.

Já a exatidão é definida como o grau de concordância de um valor medido com o valor verdadeiro. Esta foi obtida pela realização de análises de amostras LCS e matrix spike.

E finalmente, pôde-se confirmar que não houve interferência na qualidade dos resultados obtidos nas amostras pela realização dos ensaios em provas de branco (de método).

3.5.4. Avaliação dos Resultados Obtidos nas Amostras de Controle de Qualidade

Branco do método

Foi utilizada água destilada (para similar amostra de água) como amostra de branco do método, sendo que estas foram processadas juntamente com as amostras reais. A amostra de água foi preparada pelos mesmos métodos aplicados às amostras reais. Os resultados analíticos das amostras de água referentes ao branco do método encontram-se nos laudos analíticos (**Anexo 6**):

- Água subterrânea (ID 0902021)
 - PCB: página 39 de 50;
 - HPA: página 48 de 50;
 - Mercúrio dissolvido: página 30 de 50;
 - Metais dissolvidos: página 10 de 50;
 - Fe total: página 19 de 50.

- Água subterrânea (ID 0902033)
 - PCB: página 28 de 35;
 - HPA: página 34 de 35;
 - Mercúrio dissolvido: página 22 de 35;
 - Metais dissolvidos: página 08 de 35;
 - Fe total: página 14 de 35.

Todos os resultados obtidos estiveram abaixo do limite de quantificação do laboratório, comprovando que não houve qualquer tipo de contaminação oriunda de procedimentos de manipulação, preparação e análise das amostras.

Branco de campo

Foi utilizada água mineral (para HPA e PCB) e destilada (para metais e semi-metais) como amostra de branco de campo, sendo a mesma transportada até o local de amostragem e posteriormente enviada ao laboratório, juntamente com as amostras reais. Conforme apresentado na **Tabela 8**, todos os resultados de PCB, HPA e metais e semi-metais analisados na amostra PB-01 estiveram abaixo do limite de quantificação do laboratório, comprovando que não houve qualquer

tipo de contaminação oriunda de procedimentos de amostragem, manipulação da amostra, envio para o laboratório, preparação e análise das amostras.

Tabela 8 - Resultados analíticos do branco de campo.

Parâmetros	PM-01-B
Metais Dissolvidos (ug/L)	
Alumínio (Al)	<100
Antimônio (Sb)	<5,0
Arsênio (As)	<10,0
Bário (Ba)	<200
Boro (B)	<500
Cádmio (Cd)	<5,0
Chumbo (Pb)	<10,0
Cobalto (Co)	<5,0
Cobre (Cu)	<200
Cromo (Cr)	<20,0
Ferro (Fe)	<300
Ferro (Fe) - TOTAL	<300
Manganês (Mn)	<100
Merúrio (Hg)	<1,0
Molibdênio (Mo)	<50,0
Níquel (Ni)	<20,0
Prata (Ag)	<50,0
Selênio (Se)	<10,0
Vanádio (V)	<10,0
Zinco (Zn)	<200
PCBs (ug/L)	
2,4,4-triclorobifenil	<0,005
2,2,5,5-tetraclorobifenil	<0,005
2,2,4,5,5-pentaclorobifenil	<0,005
2,3,4,4,5-pentaclorobifenil	<0,005
2,2,3,4,4,5-hexaclorobifenil	<0,005
2,2,4,4,5,5-hexaclorobifenil	<0,005
2,2,3,4,4,5,5-heptaclorobifenil	<0,005
PCB Total	<0,005
HPAs (ug/L)	
Acenaftileno	<0,20
Acenafteno	<0,20
2-metilnaftaleno	<0,20
Pireno	<0,20
Fluoreno	<0,20
Benzo (b) fluoranteno	<0,10
Dibenzo (a,h) antraceno	<0,10
Naftaleno	<0,20
Antraceno	<0,20
Fenantreno	<0,20
Fluoranteno	<0,20
Benzo (a) antraceno	<0,20

Criseno	<0,20
Benzo (a) pireno	<0,10
Benzo (g,h,i) perileno	<0,10
Benzo(k) Fluoranteno	<0,10
Indeno (1,2,3-cd)pireno	<0,10

Amostra de controle laboratorial (LCS)

À água destilada adicionou-se quantidade conhecida de analitos-alvo. Estas amostras foram processadas e analisadas juntamente com as amostras reais, assim como o branco do método. Todos os resultados obtidos estiveram dentro dos limites de controle de qualidade do laboratório, os quais são estabelecidos a partir de análise crítica das cartas-controle, comprovando, assim, a exatidão dos métodos analíticos empregados pelo laboratório.

Amostras MS/MSD

Foram eleitas as amostras de água superficial para preparação das amostras MS/MSD (matrix spike/matrix spike duplicate). Estas amostras foram analisadas para: PCB, HPA, metais e semi-metais.

Na **Tabela 9** são apresentados os resultados obtidos para precisão, a partir do desvio-padrão relativo, e de exatidão, a partir da recuperação, na amostra PM-04. Usou-se como referência não somente os intervalos estabelecidos pelo laboratório, como também no documento US EPA Contract Laboratory Program – National Functional Guidelines for Superfund Organic Methods Data Review (2005), comprovando a qualidade analítica e fidedignidade dos resultados.

Tabela 9. Resultados de MS/MSD

Parâmetros	Branco do Método		Amostras de Controle de Qualidade				
	Resultado	LQ	MS	MS Rec. (%)	MSD	MSD Rec. (%)	Limite Rec. (%)
Orgânicos - Metais e semi-metais (µg/L)							
Alumínio (Al)	<100	100	3927	98	3983	100	75 - 125
Antimônio (Sb)	<5,00	5,00	409	102	418	105	75 - 125
Arsênio (As)	<10,0	10,0	336	84	366	92	75 - 125
Bário (Ba)	<200	200	4202	96	4310	98	75 - 125
Boro (B)	<500	500	2590	104	2713	109	75 - 125
Cádmio (Cd)	<5,00	5,00	96,9	97	102	101	75 - 125
Chumbo (Pb)	<10,0	10,0	201	101	210	105	75 - 125
Cobalto (Co)	<5,00	5,00	930	93	952	95	75 - 125
Cobre (Cu)	<200	200	482	96	489	98	75 - 125
Cromo (Cr)	<20,0	20,0	366	92	376	94	75 - 125
Ferro (Fe)	<300	300	34660	102	35820	106	75 - 125
Ferro (Fe) - TOTAL	<300	300	38690	103	35660	95	75 - 125
Manganês (Mn)	<100	100	1994	98	2009	99	75 - 125
Merúrio (Hg)	<1,00	1,00	1,67	84	1,73	87	75 - 125
Molibdênio (Mo)	<50,0	50,0	323	86	349	93	75 - 125
Níquel (Ni)	<20,0	20,0	935	93	955	96	75 - 125
Prata (Ag)	<50,0	50,0	363	75	374	75	75 - 125
Selênio (Se)	<10,0	10,0	490	90	532	105	75 - 125
Vanádio (V)	<10,0	10,0	937	94	960	96	75 - 125
Zinco (Zn)	<200	200	1005	101	1028	103	75 - 125
PCBs (µg/L)							
2,4,4-triclorobifenil	<0,005	0,005	0,016	80	0,017	85	30 - 150
2,2,5,5-tetraclorobifenil	<0,005	0,005	0,014	70	0,012	60	30 - 150
2,2,4,5,5-pentaclorobifenil	<0,005	0,005	0,017	85	0,018	90	30 - 150
2,3,4,4,5-pentaclorobifenil	<0,005	0,005	0,014	70	0,014	70	30 - 150
2,2,3,4,4,5-hexaclorobifenil	<0,005	0,005	0,012	60	0,013	65	30 - 150
2,2,4,4,5,5-hexaclorobifenil	<0,005	0,005	0,013	65	0,013	65	30 - 150
2,2,3,4,4,5,5-heptaclorobifenil	<0,005	0,005	0,012	60	0,012	60	30 - 150
HPAs (µg/L)							
Acenafileno	<0,20	0,20	0,39	78	0,39	78	25 - 114
Acenafeno	<0,20	0,20	0,45	73	0,48	77	26 - 114
Pireno	<0,20	0,20	0,44	72	0,48	79	26 - 137
Fluoreno	<0,20	0,20	0,45	90	0,47	94	30 - 118
Benzo (b) fluoranteno	<0,10	0,10	0,29	58	0,28	56	32 - 140
Dibenzo (a,h) antraceno	<0,10	0,10	0,19	38	0,20	40	14 - 141
Naftaleno	<0,20	0,20	0,31	62	0,32	64	23 - 110
Antraceno	<0,20	0,20	0,39	78	0,41	82	30 - 126
Fenantreno	<0,20	0,20	0,46	74	0,49	79	32 - 123
Fluoranteno	<0,20	0,20	0,51	78	0,56	86	39 - 135
Benzo (a) antraceno	<0,20	0,20	0,30	60	0,36	72	39 - 139
Criseno	<0,20	0,20	0,32	64	0,33	66	38 - 133
Benzo (a) pireno	<0,10	0,10	0,26	52	0,28	56	33 - 141
Benzo (g,h,i) perileno	<0,10	0,10	0,18	36	0,21	42	18 - 139
Benzo(k) Fluoranteno	<0,10	0,10	0,20	40	0,23	46	33 - 138
Indeno (1,2,3-cd)pireno	<0,10	0,10	0,21	42	0,24	48	21 - 124

Com os resultados obtidos para as amostras de controle de qualidade utilizadas neste projeto, pode-se validar e garantir a veracidade dos valores apresentados para as amostras de água subterrânea coletadas para o projeto CPEA-723.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente relatório mostra os dados obtidos na campanha de monitoramento realizada em Fevereiro de 2009 na Deicmar (TDP I). De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- Foram quantificados na água subterrânea acima do VI os seguintes elementos: arsênio, cobalto, ferro e manganês;
- Nenhum HPA apresentou resultados acima do valor de intervenção proposto por este estudo;
- Os PCB analisados apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação do laboratório.
- Comparando-se os dados obtidos na atual campanha com os obtidos na campanha de 2007 para metais, observa-se uma tendência em diminuição nas concentrações para os elementos cujos valores obtidos estiveram acima dos respectivos valores de intervenção.

Diante das conclusões acima, recomenda-se continuar o monitoramento anual como proposto no CPEA-577, com a próxima campanha a ser realizada em Fevereiro de 2010.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA (1995): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WPCF, 18th edição.
- BRASIL. Resolução CONAMA no 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (no prelo). Guia de coleta e preservação de amostras, capítulo – Sedimentos.
- CETESB (2005): Valores orientadores para solo e água subterrânea. Decisão de diretoria no. 195-2005.
- CETESB (2001): Relatório sobre estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1993). Manual de preservação de amostras, 38p.
- USEPA – US Environmental Protection Agency (1983). Methods for chemical analysis of water and wastes. Publisher: Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Report Number EPA-600/4-79-020;PB84-128677.



EQUIPE TÉCNICA

Raphael Koch Turri – Eng. Civil, MSc.

Silvano de Jesus Clarimundo – Geólogo

Patrícia Ferreira Silvério – Química, Dra.

Aluisio Soares – Químico, Dr.

Sergio Ogihara – Geólogo, MSc.

Andre Vilella - Geólogo

Gabriela M A Rodrigues – Tecnóloga em Gestão Ambiental

Cristian Granzotto – Tecnólogo em Gestão Ambiental



ANEXOS



ANEXO 1

FIGURAS (MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PM E MAPA POTENCIOMÉTRICO)



ANEXO 2

DOSSIÊ FOTOGRÁFICO DOS PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA A COLETA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA



ANEXO 3

LAUDOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS *IN-SITU*



ANEXO 4

PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO E MAUTENÇÃO DA HANNA HI-9828



ANEXO 5

CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO DA CPEA EM UM EXERCÍCIO INTERLABORATORIAL



ANEXO 6

CADEIAS DE CUSTÓDIA E LAUDOS ANALÍTICOS



ANEXO 7

TIER 1 PARA OS RESULTADOS DE HPA

Parâmetros	Concentração do composto (ug/L)							Valores de referência para água subterrânea - NABR (ug/L)		
	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	Residencial	Comercial	Cenários
Acenafteno	<0,2	<0,2	<0,2	0,12	0,23	0,13	<0,2	2,13E+03	5,52E+03	Ingestão de água subterrânea
								2,30E+03	8,96E+03	Contato dérmico com a água subterrânea
								1,39E+08	1,80E+08	Inalação de vapores em ambientes aberto a partir da água subterrânea
								1,23E+06	2,94E+06	Inalação de vapores em ambientes fechado a partir da água subterrânea
Pireno	<0,2	<0,2	<0,2	0,11	<0,2	0,14	<0,2	1,06E+03	2,76E+03	Ingestão de água subterrânea
								5,40E+02	2,10E+03	Contato dérmico com a água subterrânea
								1,21E+09	1,57E+09	Inalação de vapores em ambientes aberto a partir da água subterrânea
								1,21E+07	2,90E+07	Inalação de vapores em ambientes fechado a partir da água subterrânea
Fenantreno	<0,2	<0,2	<0,2	0,12	<0,2	<0,2	<0,2	NA	NA	Ingestão de água subterrânea
								NA	NA	Contato dérmico com a água subterrânea
								NA	NA	Inalação de vapores em ambientes aberto a partir da água subterrânea
								NA	NA	Inalação de vapores em ambientes fechado a partir da água subterrânea
Fluoranteno	<0,2	<0,2	<0,2	0,15	<0,2	0,34	<0,2	1,42E+03	3,68E+03	Ingestão de água subterrânea
								2,46E+02	9,57E+02	Contato dérmico com a água subterrânea
								1,05E+09	1,36E+09	Inalação de vapores em ambientes aberto a partir da água subterrânea
								1,02E+04	2,45E+07	Inalação de vapores em ambientes fechado a partir da água subterrânea