

Helen Simone Chiaranda

**VOLATILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX EM
AMBIENTES SUBSUPERFICIAIS CONTAMINADOS
COM GASOLINA E ETANOL: COMPARAÇÃO ENTRE
CONCENTRAÇÕES MEDIDAS E SIMULADAS**

Florianópolis - SC

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

HELEN SIMONE CHIARANDA

**VOLATILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX EM
AMBIENTES SUBSUPERFICIAIS CONTAMINADOS
COM GASOLINA E ETANOL: COMPARAÇÃO ENTRE
CONCENTRAÇÕES MEDIDAS E SIMULADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial para obtenção do título
de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henry X. Corseuil

FLORIANÓPOLIS

2006

Chiaranda, Helen Simone

Volatilização dos Compostos BTEX em Ambientes Subsuperficiais Contaminados com Gasolina e Etanol: Comparação entre Concentrações Medidas e Simuladas.

Helen Simone Chiaranda – Florianópolis, 2006.

xi, 95f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Título em inglês: BTEX Volatilization in Subsurface Environments Contaminated with Ethanol-Blended Gasoline: Comparison between Measured and Simulated Concentrations.

1. Volatilização. 2. BTEX. 3. Subsuperfície. 4. Gasolina. 5. Etanol.

TERMO DE APROVAÇÃO

“Volatilização dos compostos BTEX em ambientes subsuperficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas”

HELEN SIMONE CHIARANDA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:

Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.

Prof. Sebastião Roberto Soares, Dr.

Prof^ª. Lúcia de Toledo Câmara Neder, Dr^ª.

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
Abril/2006.

“É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas a graça das graças é não desistir nunca”.
(Dom Helder Câmara)

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho só foi possível graças ao auxílio de algumas pessoas. Desta forma, agradeço:

Ao Professor Henry, pela orientação, amizade e, principalmente, pela confiança depositada em mim para a realização deste trabalho;

A toda equipe REMAS, sem exceções, principalmente à Marilda, ao Marcio, à Ana Hilda, ao Carlos, ao Alexandre e, em especial, à amiga Deise, pela imensa paciência e colaboração nos momentos em que mais precisei;

Ao Gilson e ao Waldir pela atenção e responsabilidade com que se dedicaram à realização das coletas e análises das amostras de campo;

Finalmente, agradeço a minha família: meus pais, Christiane e Roberto, meus avós, Tana e Ângelo, a minha irmã Ariane e ao meu namorado Telles, pois sem o apoio e compreensão deles, a concretização deste objetivo se tornaria mais difícil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Caracterização dos contaminantes	5
2.2. Distribuição dos contaminantes na subsuperfície	11
2.2.1. Modelo conceitual de volatilização	13
2.2.2. Fatores que interferem na volatilização	15
2.2.3. Interferência do etanol na volatilização	17
2.2.4. Risco associado à inalação de vapores	20
2.3. O uso de modelos para a previsão do transporte e destino das concentrações dos vapores do solo	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Identificação da área de estudo	25
3.1.1. Caracterização geológica e hidrogeológica da área	26
3.1.2. Caracterização geoquímica e hidroquímica do aquífero	29
3.2. Fonte de contaminação	31
3.3. Monitoramento dos vapores	32
3.3.1. Coleta das amostras	34
3.3.2. Análises químicas / procedimentos analíticos	36
3.4. Taxa de atenuação dos vapores	37
3.5. Modelo matemático RISC 4.0	38
3.6. Metodologia de avaliação de risco	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1. Resultados de campo	47
4.1.1. Fatores de interferência na variação das concentrações dos vapores no solo	51
4.1.2. Comparação das concentrações na fase de vapor e na fase dissolvida	55

4.1.3. Coeficiente de atenuação dos vapores no solo.	57
4.2. Resultados das simulações.....	59
4.3. Comparação entre resultados de campo e simulados	62
4.4. Avaliação do risco	64
5. CONCLUSÕES	71
6. RECOMENDAÇÕES.....	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICES	81
ANEXOS.....	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Migração de vapores para locais fechados próximos à fonte de contaminação. ..	1
FIGURA 2.1 – Representação da migração do LNAPL na subsuperfície.	12
FIGURA 2.2 – Modelo conceitual de migração dos gases do solo em locais contaminados com hidrocarbonetos leves de petróleo.	14
FIGURA 2.3 – Dados medidos de PVR para diferentes teores de etanol na gasolina.	19
FIGURA 2.4 – Efeito do teor de etanol e da temperatura na pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol.	20
FIGURA 2.5 – Conceito de exposição.	21
FIGURA 2.6 – Cenários de exposição para a rota inalação de vapores.	22
FIGURA 3.1 – Localização da área experimental.	25
FIGURA 3.2 – Localização dos poços de monitoramento e da área do experimento.	26
FIGURA 3.3 – Sentido preferencial do fluxo da água subterrânea na área de estudo (o sentido do fluxo ocorre da maior linha equipotencial para a menor).	27
FIGURA 3.4 – Precipitação mensal na área da Fazenda Ressacada.	29
FIGURA 3.5 – A) Local da fonte de contaminação; B) Colocação da lona e brita na área.	31
FIGURA 3.6 – Localização dos poços de monitoramento na área experimental.	32
FIGURA 3.7 – Corte e disposição dos poços de monitoramento no solo da área experimental.	33
FIGURA 3.8 – A) Instalação de um poço de monitoramento de vapores na área experimental; B) Detalhe do poço B com seus diferentes níveis de amostragem; C) Detalhe da rolha de látex utilizada para vedação; D) Detalhe das ranhuras que possibilitam a entrada dos vapores do solo para dentro do cano de PVC.	34
FIGURA 3.9 – Procedimento de coleta de amostra de vapor no ponto B1.	36
FIGURA 4.1 – Distribuição horizontal e vertical dos BTEX na área experimental.	48
FIGURA 4.2 – Concentrações dos BTEX obtidas durante monitoramento em campo.	50
FIGURA 4.3 – Temperaturas medidas durante as coletas e as médias mensais obtidas na estação da UFSC.	53
FIGURA 4.4 – Precipitação em mm entre as campanhas de amostragem.	54
FIGURA 4.5 – Concentrações dissolvidas dos BTEX: A) na fonte. B) no P4.	56

FIGURA 4.6 – Distribuição dos poços de monitoramento da água subterrânea (PMs), dos poços de injeção de nitrato (PIs) e de monitoramento de vapores (PMVs).....	56
FIGURA 4.7 – Curvas para determinação do coeficiente de atenuação dos vapores de BTEX no solo.	58
FIGURA 4.8 – Cenário de simulação de vapor do modelo RISC 4.0.....	60
FIGURA 4.9 – Concentrações de BTEX simuladas no modelo RISC 4.0: A) no ponto B1. B) no ponto B3.	61
FIGURA 4.10 – Comparações entre os gráficos de variação das concentrações de BTEX no tempo para valores medidos e simulados.	63
FIGURA 4.11 – Cenários de exposição visando a inalação do ar contaminado: A) em ambiente fechado. B) em ambiente aberto.	65
FIGURA 4.12 – Comparação entre as concentrações de cada BTEX nos diferentes poços de monitoramento em campo e a concentração genérica dos mesmos compostos nos gases do solo que oferece risco de 10^{-5} e índice de perigo igual a 1 no caso de inalação em ambiente fechado.....	66
FIGURA 4.13 – Comparação entre as concentrações de cada BTEX simuladas no modelo RISC 4.0 e a concentração genérica dos mesmos compostos nos gases do solo que oferece risco de 10^{-5} e índice de perigo igual a 1 no caso de inalação em ambiente fechado.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Frações molares dos compostos BTEX na gasolina.....	6
TABELA 2.2 – Principais propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e HPAs.....	8
TABELA 2.3 – Tabela de especificações da gasolina brasileira.....	9
TABELA 2.4 – Propriedades físico-químicas da gasolina e do etanol.....	11
TABELA 2.5 – Resumo das principais características dos modelos estudados por Hers et al. (2002).....	24
TABELA 3.1 – Resultados de umidade e porosidade total.....	28
TABELA 3.2 – Resultados da análise do teor de matéria orgânica no solo.....	29
TABELA 3.3 – Resultados da análise de nutrientes no solo.....	30
TABELA 3.4 – Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.....	30
TABELA 3.5 – Frequência e volumes das coletas.....	35
TABELA 3.6 – Concentrações dos BTEX no ar confinado e nos gases do solo correspondentes a Fatores de Risco iguais a 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} e Índices de Perigo iguais a 1.....	45
TABELA 4.1 – Concentrações dos BTEX obtidas durante monitoramento em campo.....	49
TABELA 4.2 – Concentrações máximas e mínimas dos BTEX detectadas em cada ponto de monitoramento.....	51
TABELA 4.3 – Coeficientes de atenuação e tempos de meia-vida determinados.....	58
TABELA 4.4 – Principais dados de entrada para a simulação dos vapores no RISC 4.0.....	60
TABELA 4.5 – Resultados das simulações dos vapores no RISC 4.0.....	61
TABELA 4.6 – Máximas e mínimas concentrações detectadas em campo e simuladas para os BTEX.....	62
TABELA 4.7 – Classificação da USEPA segundo evidências de carcinogenicidade dos compostos.....	65
TABELA 4.8 – Concentrações simuladas e de risco para os BTEX.....	67
TABELA 4.9 – Concentrações medidas e simuladas dos gases de BTEX no solo e os riscos oferecidos no caso de inalação destes contaminantes em ambiente fechado ou aberto, calculados pelo modelo RISC 4.0.....	69

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas com hidrocarbonetos do petróleo tende a liberar vapores que migram da subsuperfície para o ar, expondo, principalmente, o ser humano à inalação de compostos que podem oferecer riscos a sua saúde. Na tentativa de prever estes riscos, as agências de proteção ambiental, como a EPA (*Environmental Protection Agency*), nos Estados Unidos, e os órgãos ambientais no Brasil, têm exigido a simulação desta rota de exposição durante os processos de avaliação de riscos. Os modelos matemáticos comumente utilizados neste tipo de avaliação, porém, costumam apresentar, para esta rota de exposição, valores com ordens de grandeza de 10 a 1000 vezes superiores aos valores medidos. Isso acontece porque os modelos não consideram processos que geralmente são difíceis de quantificar, como o transporte pela franja capilar e a biodegradação, e não levam em conta a presença de vapores na zona vadosa de outras fontes ou mesmo através do transporte lateral de vapor (i.e., nuvens de vapor). Sabendo-se ainda que, no Brasil, a gasolina comercializada possui 20 a 25% de etanol em sua constituição e que este fator favorece a volatilização dos principais hidrocarbonetos voláteis deste produto, este trabalho teve como objetivo avaliar as diferenças entre valores simulados e valores reais medidos em campo. Desta forma, em abril de 2005, foram construídos poços para o monitoramento dos vapores através da zona não saturada do solo provenientes de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira em uma área experimental de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. Esses poços foram alocados junto à fonte de contaminação e amostrados/analizados segundo o método TO-17 da USEPA. Para a simulação de vapores a partir de dados da fonte foi utilizado o modelo matemático RISC 4.0. As comparações realizadas para os pontos junto à fonte revelaram diferenças de até seis ordens de grandeza maior para os valores simulados. Estas discrepâncias sugerem que valores medidos devem ser preferidos a valores simulados para vapores quando se pretende avaliar o risco que a rota de exposição inalação pode causar à saúde humana e ao meio ambiente.

ABSTRACT

Soil and groundwater contamination by petroleum hydrocarbons may release vapors that migrate from the subsurface to the air exposing mainly human beings to inhale compounds which may pose risks to their health. In the attempt to prevent such risks, environmental protection agencies, e.g. the Environmental Protection Agency in the United States and Brazilian environmental agencies, require the simulation of this exposure pathway during risk assessment processes. However, the mathematical models generally used in this kind of assessment usually present, for this exposure path, values ranging from 10 to 1,000 times greater than the measured values. This is due to the fact that such models do not take into account the processes that are usually difficult to quantify (e.g., the transport through the capillary fringe and biodegradation) and the presence of vapors in the vadose zone of other sources or even vapor lateral transport (i.e., vapor clouds). Taking into consideration that the Brazilian gasoline is amended with 20 to 25% ethanol, which favors the volatilization of the most volatile hydrocarbons of gasoline, this work aims at evaluating the differences between simulation values and field-measured values. Therefore, in April 2005, wells were built to monitor vapors through the unsaturated zone of a field with a controlled spill at an experimental area which belongs to the Universidade Federal de Santa Catarina. Those wells were installed next to the contamination source and sampled according to USEPA Method TO-17. The mathematical model RISC 4.0 was used for vapor simulation using the data from the source. The comparisons carried out for the wells next to the source revealed differences up to six orders of magnitude greater for the simulated values. This discrepancies suggest that vapor measured values must be preferred to simulated values when risks that the inhalation exposure pathway may pose to human health and the environment are being evaluated.

1. INTRODUÇÃO

Em locais onde o solo ou a água subterrânea foram contaminados com substâncias químicas, como é o caso de contaminações provenientes dos derivados de petróleo, há grande probabilidade dos contaminantes volatilizarem e migrarem da fonte de contaminação, na subsuperfície, em direção ao ar atmosférico ou confinado em locais como garagens, porões e edificações (Figura 1.1). Esse movimento migratório se dá, principalmente, devido ao processo difusivo de transporte do vapor por entre os poros do solo. No caso de derivados de petróleo, por exemplo, os vapores formados, por serem mais densos que o ar, se espalharão ao longo da superfície atingida e poderão se acumular a concentrações que oferecem riscos em curto prazo (tais como explosões ou efeitos agudos à saúde humana) ou incômodos devido à geração de odores (JOHNSON, 2002).



FIGURA 1.1 – Migração de vapores para locais fechados próximos à fonte de contaminação.

Inicialmente, os estudos com vapores do solo eram destinados, exclusivamente, à identificação de fontes de contaminação, no solo ou na água subterrânea, principalmente por compostos orgânicos voláteis (COV; em inglês, VOC – *Volatile Organic Compounds*), já que eram considerados estudos que envolviam métodos de coleta e análise rápidos e baratos. Estes métodos, porém, não eram regulamentados pelos órgãos ambientais. No início dos anos 90, o Conselho Regional de Controle da Qualidade da Água de Los Angeles (*L.A. Water Board - Los Angeles Regional Water Quality Control Board*), sob contratação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (a *USEPA – United States Environmental Protection Agency*), elaborou um conjunto de diretrizes analíticas para investigações de gases do solo com o intuito de validar dados de campo. Em 2001, diante das lacunas que ainda existiam em relação às metodologias de coleta das amostras e, especialmente, da crescente ênfase atribuída aos riscos à saúde humana resultantes da intrusão de vapores em edificações, o Departamento de Saúde Ambiental do município de San Diego (*DEH – San Diego County Department of Environmental Health*) elaborou o primeiro conjunto de diretrizes para amostragem de gases do solo, visando a aplicação em metodologias de avaliação de riscos (HARTMAN, 2002).

A partir disso, além da USEPA, nos Estados Unidos, muitas outras Agências Regulatórias, como a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), no Estado de São Paulo, passaram a requisitar a inclusão da rota de exposição *inalação de vapores* provenientes de solos contaminados nas avaliações dos riscos que a exposição a certos compostos pode causar à saúde humana, principalmente, em locais fechados. A inalação de altas concentrações dos vapores da gasolina, por exemplo, pode deprimir o sistema nervoso central, causando sensações de embriaguez, inconsciência e até levar à morte (ACGIH, 2001).

Com o avanço da computação científica, o desenvolvimento de modelos de simulação do transporte e transformação de contaminantes no meio ambiente tornou-se bastante representativo das condições reais de campo e, assim, passaram a ser amplamente utilizados em avaliações de risco à saúde humana e ao meio ambiente. Existe, porém, uma significativa incerteza associada à simulação da rota de transporte de vapor do solo para locais fechados e, conseqüentemente, a necessidade de uma análise mais detalhada dos processos e fatores fundamentais que afetam esta rota e de

testes dos modelos através da comparação com dados de campo. Hartman (2002) relata que a preferência pelo uso de valores reais de vapores do solo, em lugar de valores calculados por modelos, tem sido recomendada, uma vez que erros da ordem de 10 a 1000 vezes têm sido documentados. A razão para isto, segundo Hartman (2002), é que os valores medidos consideram os processos que são difíceis de quantificar com os modelos matemáticos atuais, como a volatilização a partir da água subterrânea, o transporte pela franja capilar, a biodegradação e a presença de vapores de fontes outras que não as previstas no cenário de contaminação.

Vários são os fatores que interferem na volatilidade de um composto presente numa mistura química. Dentre eles, os principais são suas características físico-químicas, como a pressão de vapor e a constante da Lei de Henry (USEPA, 1997). No Brasil, a adição de etanol à gasolina comercialmente distribuída faz com que essa tendência à volatilização aumente ainda mais, uma vez que a gasolina tem sua pressão de vapor aumentada na presença de etanol (PUMPHREY et al., 2000; CRUZ et al., 2003). Os modelos matemáticos convencionais de simulação, entretanto, não consideram a influência deste efeito na volatilização dos principais compostos da gasolina, tornando-se ainda mais inadequados para prever as reais concentrações dos compostos voláteis através da zona não saturada do solo.

Desta forma, sabendo-se das exigências requisitadas pelos órgãos ambientais e das limitações oferecidas pelos modelos matemáticos comumente utilizados em avaliações de risco, este estudo avaliou a volatilização dos hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes subsuperficiais contaminados com gasolina e etanol e comparou os resultados obtidos em campo aos resultados gerados através de simulações matemáticas com modelos usualmente empregados para a rota de exposição inalação de vapores. Para tanto, foram instalados poços de monitoramento de vapores em uma área experimental com liberação controlada de 100L de gasolina com 25% de etanol com o objetivo de:

- ✓ Monitorar a concentração dos hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis na subsuperfície da área experimental, provenientes do derramamento controlado de gasolina com etanol.

- ✓ Determinar a taxa de atenuação da volatilização dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) na zona não saturada do solo.
- ✓ Simular as concentrações dos vapores de BTEX com o modelo Risc 4.0.
- ✓ Avaliar a discrepância entre valores simulados de concentração para vapores e os valores medidos em campo.
- ✓ Avaliar o risco que a rota de exposição inalação oferece à saúde humana para os casos em que são utilizados valores medidos e simulados resultantes de derramamentos subsuperficiais de gasolina com etanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Caracterização dos contaminantes

Os compostos contaminantes encontrados em áreas impactadas estão relacionados à composição dos produtos que foram liberados e provocaram a contaminação do local. Cerca de 90% da composição do petróleo, por exemplo, é constituída por uma complexa mistura de hidrocarbonetos; os demais componentes do petróleo são compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (ZÍLIO e PINTO, 2002; SOUZA, 2004). Já a composição da gasolina, um produto do refinamento do petróleo, pode variar de acordo com a composição do petróleo da qual foi destilada, com o método de refinamento e com os aditivos nela inseridos (API, 2001). Em geral, este derivado é constituído de hidrocarbonetos aromáticos (compostos por cadeias de 4 a 12 átomos de carbono (ATSDR, 1995)), parafinas, olefinas e naftênicos nas proporções de 33,1; 52,8; 9,3 e 4,7 % em volume, respectivamente.

No caso das áreas impactadas por derramamentos de derivados de petróleo, os riscos à saúde humana decorrem da toxicidade e da mobilidade de seus constituintes no meio ambiente. Desta forma, o primeiro passo, em caso de contaminação, é a análise das propriedades físico-químicas de cada composto, as quais irão determinar as concentrações, o destino e o transporte dos contaminantes no solo, na água ou no ar. Os hidrocarbonetos aromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros *orto*, *para* e *meta* xilenos) são os compostos de maior importância do ponto de vista ambiental. Além da toxicidade, estes compostos são tidos como os de maior mobilidade no meio ambiente, podendo ser rapidamente transportados através do solo e da água subterrânea devido a sua volatilidade e solubilidade, respectivamente (AFCEE, 1998). Em geral, os compostos BTEX fazem parte da constituição da gasolina brasileira nas proporções apresentadas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Frações molares dos compostos BTEX na gasolina.

Hidrocarboneto	Fração molar
Benzeno	$7,80 \times 10^{-3}$
Tolueno	$4,20 \times 10^{-2}$
Etilbenzeno	$1,70 \times 10^{-2}$
Orto-xileno	$1,11 \times 10^{-2}$

FONTE: CORSEUIL et al. (2004).

Além dos hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX, 16 compostos policíclicos aromáticos (HPA ou PAH – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) são considerados importantes pela ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e pela USEPA nas avaliações de risco toxicológico. São eles: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, ideno(123-cd)pireno, fenantreno e pireno. Dentre os mais de 100 HPA existentes, estes 16 foram escolhidos porque são os mais freqüentemente identificados em locais contaminados e com as maiores concentrações, são suspeitos de serem os mais prejudiciais à saúde e são os que possuem maior potencial para exposição ao ser humano do que os demais (ATSDR, 2006).

As propriedades físico-químicas que mais exercem influência sobre a mobilidade dos hidrocarbonetos são a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de partição entre os meios, como a constante da Lei de Henry e os coeficientes de partição octanol/água e carbono orgânico/água (SCHWARZENBACH et al., 1993). A massa molecular se relaciona à densidade e à solubilidade dos compostos orgânicos em água: quanto maior a massa molecular, maior será a densidade relativa do composto (relação entre a densidade do composto e a densidade da água), no entanto, principalmente no caso dos compostos monoaromáticos, as densidades relativas permanecem menores que a densidade da água e, desta forma, os compostos tendem a flotar no topo do lençol freático; já a solubilidade do composto orgânico na água, em geral, diminui com o aumento do comprimento das cadeias de carbono. A solubilidade representa a máxima

concentração de um composto dissolvido na água, a uma dada temperatura, e é considerada um parâmetro importante, pois influencia a distribuição do contaminante na subsuperfície: moléculas altamente solúveis são rapidamente distribuídas na água subterrânea e tendem a ser menos volatilizadas (WIEDEMEIER et al., 1999). A pressão de vapor e a constante da Lei de Henry são duas medidas da tendência de um sólido ou líquido se volatilizarem e são importantes para estimar a liberação do composto para a fase de vapor (SCHWARZENBACH et al., 1993). Elas serão discutidas mais detalhadamente no item 2.2.2.

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é definido como a razão da concentração de um composto orgânico dissolvido entre o octanol e a água, em equilíbrio. Desta forma, o K_{ow} descreve a tendência de partição de um composto entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. Quanto maior esta relação, maior a hidrofobicidade do composto. O K_{oc} (coeficiente de partição carbono orgânico/água) é uma medida do potencial de sorção, ou seja, do potencial de um contaminante orgânico se adsorver à matéria orgânica presente no solo. Este coeficiente é importante no conhecimento da mobilidade de um composto orgânico na matriz sólida de um aquífero, pois quanto menor seu valor, maior é o potencial de lixiviação do contaminante do solo para a água (BEDIENT et al., 1994). A Tabela 2.2 mostra algumas propriedades físico-químicas importantes dos BTEX e HPAs citados. Percebe-se que, em comparação com os compostos BTEX, os policíclicos aromáticos possuem baixa mobilidade no meio ambiente, tanto em relação à fase aquosa, pois possuem baixas solubilidades, quanto em relação à volatilização, pois apresentam baixos valores de pressão de vapor e constante da Lei de Henry.

TABELA 2.2 – Principais propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e HPA.

Hydrocarbonetos	Fórmula	PE (°C)	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Densidade relativa	Solubilidade em água (25°C) (mg.L ⁻¹)	Pressão de Vapor (atm)	Constante da Lei de Henry (adimensional)	Log Kow (25°C)	Koc	Difusividade em ar (cm ² .s ⁻¹)	Difusividade em água (cm ² .s ⁻¹)
Benzeno	C ₆ H ₆	80,1	78,1	0,877	1780,0	1,25×10 ⁻¹	2,25×10 ⁻¹	2,13	8,12×10 ⁺¹	8,80×10 ⁻²	9,80×10 ⁻⁶
Tolueno	C ₇ H ₈	110,6	92,1	0,867	515,0	3,75×10 ⁻²	2,74×10 ⁻¹	2,69	2,34×10 ⁺²	8,70×10 ⁻²	8,60×10 ⁻⁶
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	136,2	106,2	0,867	152,0	1,25×10 ⁻²	3,58×10 ⁻¹	3,13	5,37×10 ⁺²	7,50×10 ⁻²	7,80×10 ⁻⁶
p-Xileno	C ₈ H ₁₀	138,0	106,2	0,861	215,0	1,15×10 ⁻²	2,33×10 ⁻¹	3,18	5,90×10 ⁺²	-	-
m-Xileno	C ₈ H ₁₀	139,0	106,2	0,884	160,0	1,09×10 ⁻²	2,95×10 ⁻¹	3,20	6,12×10 ⁺²	7,00×10 ⁻²	7,80×10 ⁻⁶
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	144,0	106,2	0,880	220,0	1,15×10 ⁻²	2,28×10 ⁻¹	3,15	5,57×10 ⁺²	8,70×10 ⁻²	1,00×10 ⁻⁵
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	218,0	128,2	1,030	31,0	3,63×10 ⁻⁴	1,74×10 ⁻²	3,37	8,44×10 ⁺²	5,90×10 ⁻²	7,50×10 ⁻⁶
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	270,0	152,2	0,890	16,1	4,09×10 ⁻⁵	3,39×10 ⁻³	4,00	2,77×10 ⁺³	4,40×10 ⁻²	7,53×10 ⁻⁶
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	277,5	154,2	1,190	3,8	1,50×10 ⁻⁵	4,91×10 ⁻³	3,92	2,38×10 ⁺³	4,21×10 ⁻²	7,69×10 ⁻⁶
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	295,0	166,2	1,202	1,9	7,06×10 ⁻⁶	3,19×10 ⁻³	4,18	3,90×10 ⁺³	3,60×10 ⁻²	7,88×10 ⁻⁶
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	339,0	178,2	1,030	1,1	1,12×10 ⁻⁶	1,31×10 ⁻³	4,57	8,14×10 ⁺³	3,30×10 ⁻²	7,47×10 ⁻⁶
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	340,0	178,2	1,283	4,5×10 ⁻²	7,68×10 ⁻⁷	1,60×10 ⁻³	4,54	7,69×10 ⁺³	3,24×10 ⁻²	7,74×10 ⁻⁶
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	375,0	202,3	1,252	2,6×10 ⁻¹	8,61×10 ⁻⁸	4,17×10 ⁻⁴	5,22	2,78×10 ⁺⁴	3,02×10 ⁻²	6,35×10 ⁻⁶
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	360,0	202,3	1,271	1,3×10 ⁻¹	1,17×10 ⁻⁷	3,71×10 ⁻⁴	5,18	2,57×10 ⁺⁴	2,70×10 ⁻²	7,24×10 ⁻⁶
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	435,0	228,3	1,254	1,1×10 ⁻²	5,98×10 ⁻⁹	2,34×10 ⁻⁴	5,91	1,02×10 ⁺⁵	5,10×10 ⁻²	9,00×10 ⁻⁶
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	448,0	228,3	1,274	1,5×10 ⁻³	1,06×10 ⁻⁹	1,80×10 ⁻⁴	5,79	8,14×10 ⁺⁴	2,48×10 ⁻²	6,21×10 ⁻⁶
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	481,0	252,3	-	1,5×10 ⁻³	6,67×10 ⁻⁸	-	5,80	8,30×10 ⁺⁴	2,26×10 ⁻²	5,56×10 ⁻⁶
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	481,0	252,3	-	8,0×10 ⁻⁴	4,07×10 ⁻¹¹	6,46×10 ⁻⁶	6,00	1,21×10 ⁺⁵	2,26×10 ⁻²	5,56×10 ⁻⁶
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	495,0	252,3	-	3,8×10 ⁻³	2,10×10 ⁻¹⁰	1,86×10 ⁻⁵	6,04	1,31×10 ⁺⁵	4,30×10 ⁻²	9,00×10 ⁻⁶
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	536,0	276,3	-	6,2×10 ⁻²	1,00×10 ⁻⁹	2,07×10 ⁻¹¹	7,00	8,00×10 ⁺⁵	2,30×10 ⁻²	4,41×10 ⁻⁶
Benzo(ghi)perileno	C ₂₂ H ₁₂	525,0	268,4	-	3,0×10 ⁻⁴	2,22×10 ⁻¹⁰	3,03×10 ⁻⁵	6,50	3,11×10 ⁺⁵	4,90×10 ⁻²	5,56×10 ⁻⁶
Dibenzo(ah)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	524,0	278,4	1,280	5,0×10 ⁻⁴	1,33×10 ⁻⁸	3,07×10 ⁻⁶	6,75	4,99×10 ⁺⁵	2,00×10 ⁻²	5,24×10 ⁻⁶

Nota: PE: Ponto de ebulição.

FONTE: TPHCWG, 1997.

As especificações da gasolina comercializada no Brasil são regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), de acordo com o Regulamento Técnico 05/2001 de sua Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001. Estas especificações podem ser conferidas na Tabela 2.3. Conforme o Artigo 2º desta Portaria, as gasolinas automotivas são classificadas em duas categorias: (i) *gasolina A* - a produzida no País, importada ou formulada pelos agentes econômicos autorizados, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico; e (ii) *gasolina C* - aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível (AEAC), nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico.

TABELA 2.3 – Tabela de especificações da gasolina brasileira

Característica	Unidade	Especificação Gasolina Comum		Método	
		Tipo A	Tipo C	ABNT	ASTM
Cor	—	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	—	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)	% vol	1 máx (5)	(6)	NBR 13992	
Massa Específica a 20°C	kg/m ³			NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação				NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0		
90% evaporado, máx. (7)	°C	190,0	190,0		
PFE (ponto final de ebulição) máx.	°C	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	% vol	2,0	2,0		
Pressão de vapor a 37,8 °C (8)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Enxofre, máx. (9)	% massa	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (9)	%vol	1,2	1,0	—	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	—	D 3237
Aditivos (10)	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos: (9) (11)	%vol			MB 424	D 1319
Aromáticos, máx.		57	45		
Olefinicos, máx.		38	30		

- Notas:
- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
 - (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
 - (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
 - (4) Límpido e isento de impurezas.
 - (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
 - (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
 - (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
 - (8) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
 - (9) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
 - (10) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.
 - (11) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

A gasolina automotiva tipo C, comercialmente disponível nos postos de abastecimento do Brasil, diferencia-se das gasolinas utilizadas em outros países por conter álcool etílico anidro em sua constituição. Durante a realização deste estudo, a proporção de AEAC misturado à gasolina era de 25% em volume, conforme Portaria Nº 554, de 27 de maio de 2003 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003). A partir de 1º de março deste ano (2006), no entanto, entrou em vigor a Resolução Nº 35, do mesmo Ministério, que reduz a quantidade do álcool na mistura de 25% para 20% em volume (BRASIL, 2006). A presença do etanol na composição da gasolina, entre outros efeitos, provoca o aumento das perdas por volatilização em decorrência do aumento da pressão de vapor da gasolina em relação ao produto puro. A Tabela 2.4 mostra importantes propriedades físico-químicas da gasolina pura e do etanol.

TABELA 2.4 – Propriedades físico-químicas da gasolina e do etanol

Propriedade	Gasolina	Etanol
Massa molecular (g/mol)	100 – 105	46
Densidade (g/cm ³)	0,72 – 0,74	0,79
Ponto de Ebulição (°C)	30 – 260 ^(a)	78,5
Solubilidade em água (mg/L)	100 – 200	infinita
Pressão de vapor a 25°C (mmHg)	413 – 775 ^(b)	49 – 56,5
Constante da Lei de Henry (adimensional)	—	2,52×10 ⁻⁴

FONTE: GOVERNORS' ETHANOL COALITION, 1999. (a) API, 2001.
(b) API, 1993.

O álcool etílico anidro é usado como aditivo na gasolina comercial brasileira desde 1931, inicialmente na proporção de 5% em volume. A proporção de álcool variou ao longo dos anos de acordo com as políticas energéticas adotadas pelo governo e também com o valor do álcool no mercado internacional (SILVA et al., 2005). Os compostos aditivos são usados para aumentar a octanagem das gasolinas automotivas e, como a composição da gasolina influencia na emissão de compostos orgânicos para a atmosfera, a adição de compostos oxigenados diminui a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos em volume e proporciona, conseqüentemente, a redução da emissão destes compostos e também de CO e NO_x para o ambiente (CRUZ et al., 2003).

2.2. Distribuição dos contaminantes na subsuperfície

Quando há um vazamento de derivado de petróleo na subsuperfície, seja pelo rompimento de um tanque de armazenamento subterrâneo ou de uma tubulação que esteja enterrada, o produto entra em contato com o ambiente e tende a se propagar por suas diferentes fases, contaminando as zonas vadosa (zona não saturada e a região da franja capilar) e saturada do solo. No caso de um derramamento de gasolina, o seu transporte através do meio poroso constituirá um fluxo multi-fases (Figura 2.1). Num primeiro momento, o LNAPL (*light nonaqueous-phase liquid*), ou seja, o produto puro, por ser constituído, em sua maioria, de compostos com densidades relativas menores que a água e baixas solubilidades, migrará através da zona não saturada como

uma fase separada, sob a influência dominante da gravidade, preenchendo espaços intersticiais e deixando resíduos por onde for passando. Uma vez que o LNAPL alcance o nível da água subterrânea, ele formará uma mancha flutuante de produto livre na região da franja capilar, e começará a se espalhar lateralmente e a se mover na direção em que o gradiente hidráulico é decrescente, deixando massas residuais nos poros do solo devido às pressões capilares e às forças interfaciais. Durante todo esse movimento, o LNAPL está tanto em contato com a água subterrânea quanto com o ar que preenche os poros do solo (*soil gas*), favorecendo a ocorrência de dois outros processos que contribuem para o transporte dos contaminantes através da subsuperfície, respectivamente: a dissolução e a volatilização (KIM e CORAPCIOGLU, 2003).

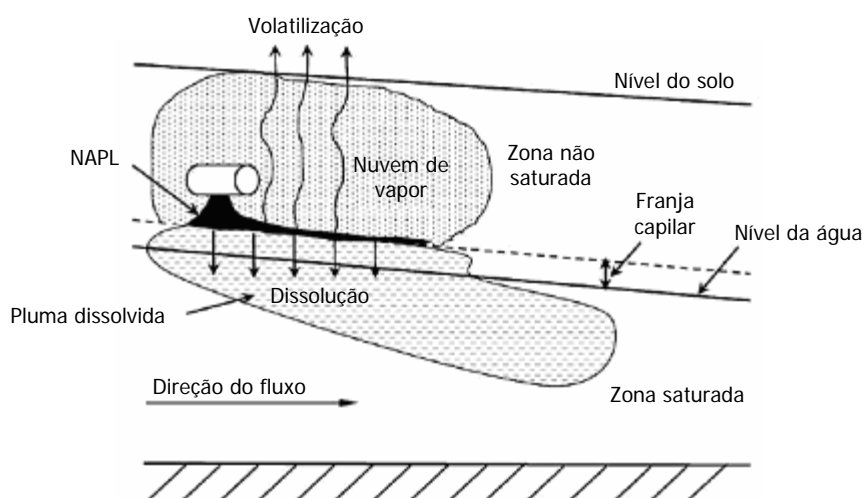


FIGURA 2.1 – Representação da migração do LNAPL na subsuperfície.
 FONTE: Adaptado de Kim e Corapcioglu (2003).

A adição de etanol à gasolina, no entanto, faz com que as principais propriedades que governam a distribuição da gasolina na subsuperfície sejam afetadas. Quando a gasolina com etanol é derramada na zona não saturada do solo, a natureza hidrofílica do etanol faz com que este particione para a água contida nos interstícios do solo, ficando retido nesta região devido às forças capilares. A presença do etanol na zona não saturada reduz a tensão interfacial LNAPL-água, promovendo, desta forma, a migração do LNAPL no solo até que ele alcance a franja capilar e, ali, passe a se acumular. Em quantidades acima de 10% em volume da mistura, o etanol aumenta sua saturação na água, diminuindo a tensão superficial e a capacidade das forças capilares

em retê-lo na zona não saturada. Assim, o álcool também começa a migrar pela zona não saturada até alcançar a mancha de LNAPL, aumentando a solubilidade do produto puro em água (efeito conhecido como co-solvência) (POWERS e McDOWELL, 2003).

2.2.1. Modelo conceitual de volatilização

A volatilização é o primeiro mecanismo direto de partição dos contaminantes da fase NAPL (*nonaqueous-phase liquid*) para a fase de gás no solo. Uma vez volatilizados, os contaminantes se moverão através da zona não saturada por processos de difusão e advecção (KIM e CORAPCIOGLU, 2003). Compostos que estão dissolvidos na água subterrânea também podem volatilizar para o ar do solo, mas alguns fatores dificultam esse processo, tais como o gradiente hidráulico descendente no nível do lençol (RIVETT, 1995) e o lento transporte do vapor através da franja capilar (MCCARTHY e JOHNSON, 1992). Chiang et al. (1989) demonstraram que menos de 5% da massa de BTEX dissolvida é perdida para a fase gasosa do solo na zona saturada. Por causa disto, o impacto da volatilização na redução do contaminante dissolvido pode ser, geralmente, desprezado (WIEDEMEIER et al., 1999).

De maneira geral, o modelo conceitual de migração dos gases do solo em locais contaminados com derivados de petróleo pode ser visualizado na Figura 2.2. Os vapores orgânicos volatilizam do solo ou água contaminados e migram, destas regiões de altas concentrações, para regiões com menores concentrações dessas substâncias, como a atmosfera, canais e porões. Essa migração ao longo da zona não saturada, principalmente em locais próximos à fonte, é resultante do processo *difusivo* de transporte. No entanto, as flutuações da pressão atmosférica também podem contribuir para o espalhamento do vapor dependendo da espessura e da composição da zona vadosa. Próximo às edificações, ou outros espaços, um significativo fluxo *advectivo* de transporte do vapor pode existir devido às diferenças de pressão resultantes da variação de temperatura e das interações com o vento (API, 2005).

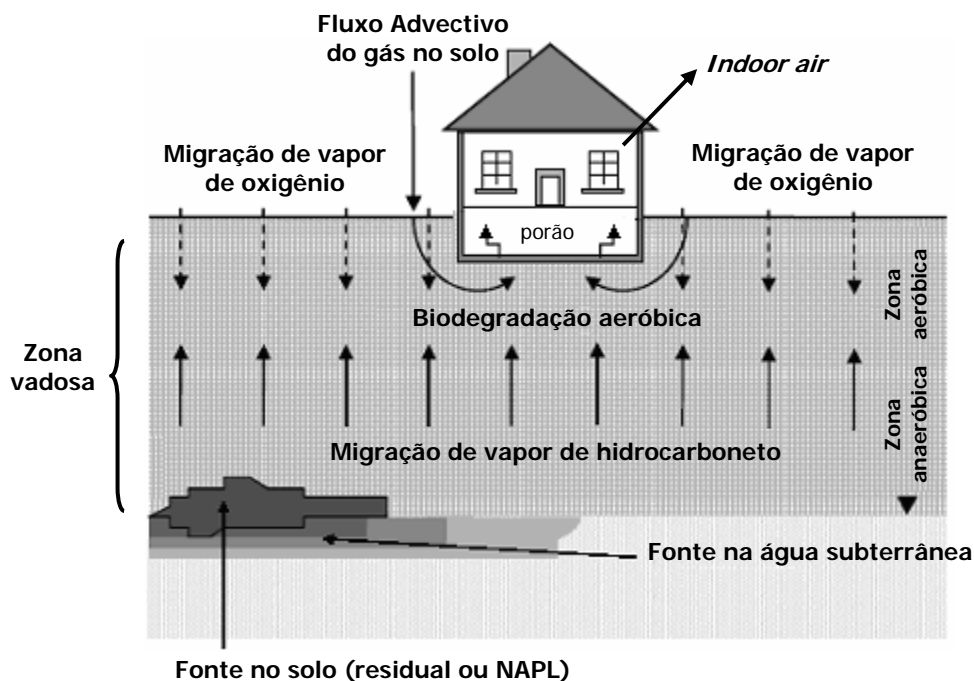


FIGURA 2.2 – Modelo conceitual de migração dos gases do solo em locais contaminados com hidrocarbonetos leves de petróleo.
 FONTE: Adaptado de API (2005).

Os processos que causam o transporte dos vapores de hidrocarbonetos também podem trazer oxigênio da atmosfera para a subsuperfície. Desta forma, assim como os hidrocarbonetos no solo ou na água, os vapores também podem ser atenuados via biodegradação aeróbica ou anaeróbica. Em regiões de biodegradação aeróbica ativa (como mostra a Figura 2.2), o oxigênio que se move da atmosfera para a subsuperfície será consumido parcial ou completamente quando encontrar os vapores orgânicos que estão “subindo” da região da fonte, formando dióxido de carbono (CO_2). Em alguns casos, esse “encontro” pode gerar zonas anaeróbicas na subsuperfície próxima ou imediatamente acima da fonte (API, 2005).

Desta forma, de acordo com o modelo conceitual discutido, espera-se que (API, 2005):

- As maiores concentrações de vapores dos compostos de interesse sejam encontradas próximas da fonte;
- Tais concentrações diminuem com a distância da fonte, tanto vertical quanto lateralmente. Entretanto, sabe-se que os vapores de hidrocarbonetos podem ficar aprisionados abaixo de camadas de solos finos ou camadas muito úmidas, o que afetaria suas distribuições;

- A composição dos vapores na fonte reflita a composição do contaminante puro e as propriedades químicas de seus componentes.

2.2.2. Fatores que interferem na volatilização

Os parâmetros que controlam a volatilização dos contaminantes através da zona vadosa são, principalmente, as propriedades físicas e químicas do contaminante. Sabendo que os derivados do petróleo, tais como a gasolina, tratam-se de misturas complexas de centenas de compostos, cada um com um grau de volatilidade diferente, é necessário, primeiramente, avaliar o potencial de cada um de seus constituintes em estar presente na fase de vapor ou não (USEPA, 1997).

A primeira propriedade físico-química a ser avaliada em um constituinte dos derivados do petróleo é a *pressão de vapor*, P^o . Esta é uma das mais importantes características que determinam se um hidrocarboneto específico pode ser detectado como um gás na região da fonte ou não (USEPA, 1997). A pressão de vapor de um composto é a medida de sua tendência à evaporação, ou, mais precisamente, é a pressão que o vapor exerce quando em equilíbrio com suas formas puras, líquida ou sólida. De maneira geral, quanto maior a pressão de vapor de um composto, mais rapidamente ele particionará para a fase de vapor (SCHWARZENBACH, 1993). No caso de misturas líquidas, como a gasolina, a pressão de um constituinte i pode ser definida através da Lei de Raoult:

$$P_i = x_i \cdot P_i^o \text{ líquido puro} \quad (2.1)$$

em que:

$$\begin{aligned} P_i &= \text{pressão parcial do constituinte } i \text{ na mistura líquida [atm];} \\ x_i &= \text{fração molar de } i \text{ na mistura, ou seja, a razão entre o} \\ &\quad \text{número de moles de } i \text{ e o número total de moles presentes} \\ &\quad \text{na mistura;} \\ P_i^o \text{ líquido puro} &= \text{pressão de vapor do constituinte } i \text{ em equilíbrio com sua} \\ &\quad \text{forma líquida pura [atm].} \end{aligned}$$

Outra propriedade físico-química a ser avaliada é a *constante da Lei de Henry*, K_H , que mede a tendência de partição de um composto dissolvido em água para a fase de vapor. Esta constante pode ser usada para estimar a probabilidade de um constituinte dissolvido na umidade do solo ou na água subterrânea em particionar para o ar presente nos poros do solo (USEPA, 1997). Esta constante é obtida dividindo-se a pressão parcial de equilíbrio de um composto no ar pela concentração de equilíbrio do mesmo composto na água, conforme mostra a Equação 2.2 (SCHWARZENBACH, 1993):

$$K_H = \frac{\text{pressão parcial no ar [atm]}}{\text{concentração na água [mol.m}^{-3}\text{]}} \quad (2.2)$$

A constante da Lei de Henry é geralmente expressa de forma adimensional. Para isto, basta dividi-la pela constante universal dos gases, R ($R = 8,2 \times 10^{-5} \text{ atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), e pela temperatura, T (em graus Kelvin):

$$K_H [a \text{ dimensional}] = \frac{K_H [\text{atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]}{R [\text{atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] T [\text{K}]} \quad (2.3)$$

A USEPA (1996) define compostos orgânicos voláteis como sendo aqueles cujas constantes da Lei de Henry possuam valores maiores que $10^{-5} \text{ atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (ou $K_H > 4,1 \times 10^{-4}$ a 25°C) e cujas massas moleculares sejam menores que 200 g.mol^{-1} . Ainda segundo esta agência, compostos com tendência à volatilização são aqueles que possuem pressão de vapor maior ou igual a 10^{-7} mm Hg (ou $\geq 1,32 \times 10^{-10} \text{ atm}$). Observando a Tabela 2.2, percebe-se que, dos compostos apresentados, aqueles com maior tendência à volatilizarem são os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX, pois são os que apresentam menores massas moleculares, maiores pressões de vapor e constantes da Lei de Henry. Dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, o naftaleno seria o único que talvez merecesse atenção por apresentar propriedades parecidas com as dos BTEX, capazes de favorecer seu particionamento para a fase gasosa.

Além destes fatores, a geologia do local e os processos biológicos são parâmetros que controlam o movimento dos contaminantes através da zona vadosa. O

fator geológico mais importante é a *permeabilidade* do solo. Esta é uma medida da facilidade relativa com a qual o solo permite a passagem de gases ou líquidos e está intrinsecamente relacionada ao tamanho dos grãos e à umidade presente no solo: solos com grãos pequenos e, conseqüentemente, poros pequenos, são menos permeáveis; o mesmo acontece com a presença de altos teores de umidade, uma vez que a umidade contida nos poros do solo pode inibir ou até mesmo bloquear a passagem do vapor. Além destes, caminhos preferenciais, existência de camadas impermeáveis ao longo da zona vadosa e altas porcentagens de matéria orgânica são fatores que também influenciam a migração dos vapores do solo. Já o fator *biodegradação* pode reduzir a detecção dos contaminantes nos vapores do solo (USEPA, 1997).

2.2.3. Interferência do etanol na volatilização

A volatilidade de um combustível é expressa por uma série de características, como curvas de destilação, pressão de vapor, entalpia de vaporização e, com menor frequência, razão vapor/líquido (SILVA et al., 2005). No caso da gasolina, que é constituída de centenas de compostos, cada um com um ponto de ebulição interferindo no dos demais quando misturados, a volatilidade de sua composição é geralmente baseada nas propriedades da curva de destilação e da pressão de vapor Reid (SILVA et al., 2005), definidas a partir de dois métodos da ASTM, respectivamente:

- D86-05 (*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*);
- D323-99a (*Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)*) e suas modificações (tais como os métodos D4953, D5191 e o D6378).

A curva de destilação dá uma idéia da volatilidade da gasolina ao longo da série de destilação e pode ser representada, basicamente, por três pontos: T10, T50 e T90, que representam as temperaturas, em °C, nas quais 10, 50 e 90% do volume inicial da gasolina é evaporado. Estas temperaturas caracterizam a volatilidade das frações leve, média e pesada do combustível, respectivamente. Além destes pontos, o

método da ASTM também especifica o ponto PFE, ou seja, a temperatura em que ocorre o Ponto Final de Ebulição do combustível (ASTM, 2005).

O Método ASTM D323, ou Método Reid, determina a denominada *pressão de vapor Reid* (PVR), que é a pressão de vapor obtida a 37,8 °C (100 °F), em kPa, para uma mistura de compostos (ASTM, 2005). Este parâmetro é um bom indicador da volatilidade da fração mais leve da gasolina, i.e., a maioria dos compostos voláteis (SILVA et al., 2005). Embora o termo pressão de vapor tenha sido definido para substâncias puras, sua utilização para misturas é aceita, se for considerada a pressão de equilíbrio na temperatura de ebulição do líquido. Nestes casos, não só a temperatura, mas também a composição influenciará na pressão de equilíbrio (API, 1992).

Os compostos oxigenados adicionados à gasolina alteram sua volatilidade de forma diferenciada. A presença de etanol na composição da gasolina aumenta sua pressão de vapor e, conseqüentemente, a tendência a perdas por evaporação. Pumphrey et al. (2000) e Cruz et al. (2003) realizaram medições da pressão de vapor Reid a partir de misturas de gasolina e etanol abrangendo uma ampla faixa de teores do álcool (0 a 100%). Os dados obtidos podem ser vistos na Figura 2.3. As curvas apresentam o mesmo perfil (Pumphrey et al. (2000) obtiveram valores mais elevados da pressão de vapor pelo fato das gasolinas tipo A utilizadas serem de composição diferente) e revelam que o etanol, em teores na faixa de 0 a 10%vol, aumenta a PVR da gasolina. Para teores de etanol na mistura acima dessa faixa (>10%vol), a pressão de vapor passa a diminuir gradativamente, chegando a apresentar valores menores que a pressão de vapor da gasolina sem a adição de etanol somente para teores do álcool na mistura acima de 55%vol.

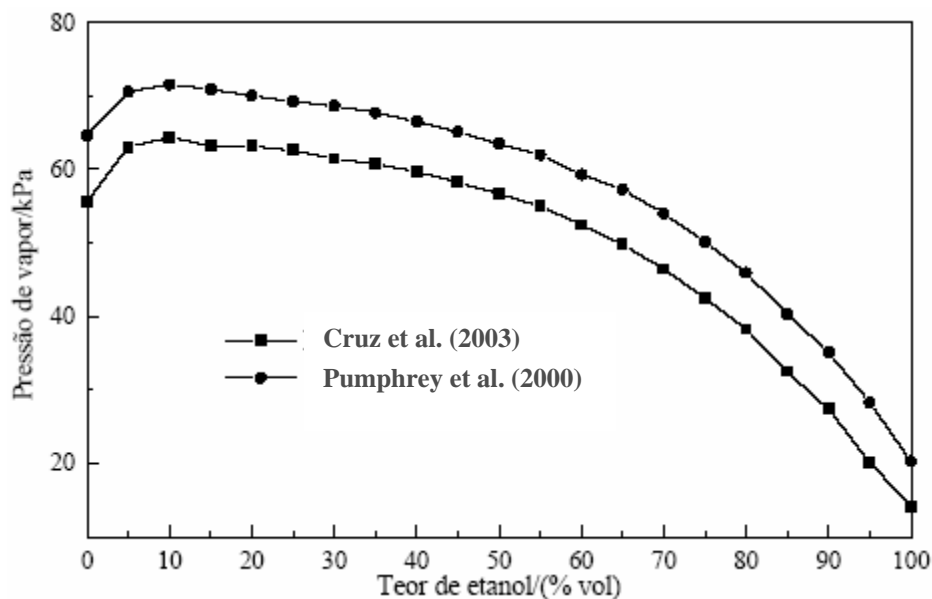


FIGURA 2.3 – Dados medidos de PVR para diferentes teores de etanol na gasolina.
 FONTE: Adaptado de Cruz et al. (2003).

A Figura 2.3 revela, ainda, que a presença de 25%vol de etanol na gasolina aumenta em, aproximadamente, 10% a pressão de vapor da mistura (que passou de 56 para 62 kPa, aproximadamente) e, conseqüentemente, as emissões de compostos orgânicos voláteis tendem a aumentar da mesma forma. Segundo Cruz et al. (2003), esse fenômeno pode ser explicado pela alteração das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos da gasolina causada pela presença do etanol: para pequenas quantidades de etanol adicionadas à gasolina A (até 10%vol), todas as moléculas de etanol estão cercadas de moléculas de hidrocarbonetos. A presença do etanol, desta forma, provoca o rompimento das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos, facilitando sua evaporação e, conseqüentemente, aumentando a pressão de vapor da mistura. Para teores maiores de etanol, as moléculas do álcool estão presentes em quantidades suficientes para interagirem entre si e, como essas interações são mais fortes do que as interações entre as moléculas dos hidrocarbonetos, devido à maior polaridade do etanol, a pressão de vapor da mistura passa a diminuir.

Cruz et al. (2003) mostraram também que o efeito da presença do etanol sobre a pressão de vapor torna-se mais pronunciado à medida que há aumento da temperatura, como mostra a Figura 2.4.

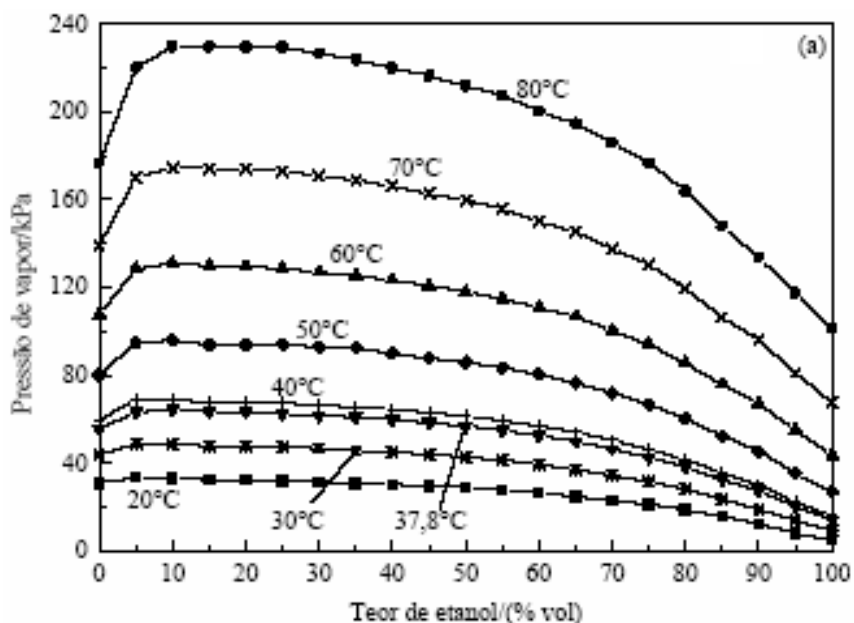


FIGURA 2.4 – Efeito do teor de etanol e da temperatura na pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol.
 FONTE: Cruz et al. (2003).

2.2.4. Risco associado à inalação de vapores

O risco é a probabilidade de ocorrência de um efeito adverso à saúde humana, ou ao meio ambiente, quando se considera a possível exposição a uma circunstância de perigo. A avaliação do risco é um processo que busca chegar a uma medida numérica dessa possibilidade de efeitos adversos. Seu objetivo é subsidiar as decisões do gerenciamento, determinando a necessidade de remediação do local. Os resultados servem de orientação para estabelecer as concentrações que devem ser alcançadas na área (PEDROZO et al., 2002).

Nas avaliações de risco, os acidentes com contaminantes costumam ser definidos através de um modelo conceitual de exposição, que é caracterizado em termos de uma *fonte de contaminação*, *mecanismos de transporte* e *receptores*, conforme mostra a Figura 2.5. A fonte de contaminação representa o ponto de origem do derramamento (geralmente, é o local onde são encontradas as mais altas concentrações dos contaminantes). Os mecanismos de transporte representam a transferência de massa dos contaminantes através do solo, água ou ar, para uma posição relativa ao receptor. O receptor é um indivíduo, população ou ponto (um poço de abastecimento de água, lago, mangue ou rio) que representa a exposição ao risco,

ou seja, a exposição direta ou indireta a substâncias químicas que têm potencial de causar efeitos adversos à saúde. A existência do risco está condicionada à presença destes três elementos. Desta forma, a remoção ou tratamento da fonte de contaminação, a interrupção do transporte dos contaminantes ao receptor ou o controle das atividades no ponto de exposição, implicam na eliminação do risco (ASTM, 1995).



FIGURA 2.5 – Conceito de exposição.
FONTE: ASTM (1995).

No caso da exposição ao risco ocorrer via inalação de vapores, cinco são os principais cenários envolvidos:

- 1º) Inalação de vapores e partículas no ar ambiente (*outdoor air*) provenientes de contaminação do solo superficial (Figura 2.6 A);
- 2º) Inalação de vapores no ar ambiente (*outdoor air*) provenientes de contaminação do solo subsuperficial (Figura 2.6 B);
- 3º) Inalação de vapores em ambiente fechado (*indoor air*) provenientes de contaminação do solo subsuperficial (Figura 2.6 C);
- 4º) Inalação de vapores no ar ambiente (*outdoor air*) provenientes de contaminação da água subterrânea (Figura 2.6 D);
- 5º) Inalação de vapores em ambiente fechado (*indoor air*) provenientes de contaminação da água subterrânea (Figura 2.6 E);

Os sintomas da exposição aguda aos gases volatilizados da gasolina, por exemplo, são caracterizados por uma gama de efeitos neurológicos, que progredem em severidade com o aumento da dose e o tempo de exposição. Os voláteis da gasolina atuam como depressores do sistema nervoso central. Considera-se exposição aguda a inalação de concentrações dos vapores totais presentes na gasolina em torno de 7,6 mg.L⁻¹ durante uma hora ou mais. Os principais efeitos são: irritação das mucosas e vias respiratórias, vertigem, dor de cabeça, euforia, vista embaçada, náuseas,

entorpecimento, sonolência, anestesia, hemorragias nasal e interna, coma e morte por asfixia ou paradas cardio-respiratórias. A exposição crônica dos vapores da gasolina ($1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ por dia) também é associada a efeitos neurológicos e pode provocar vômitos, diarreias, insônia e anemia (ATSDR, 1995).

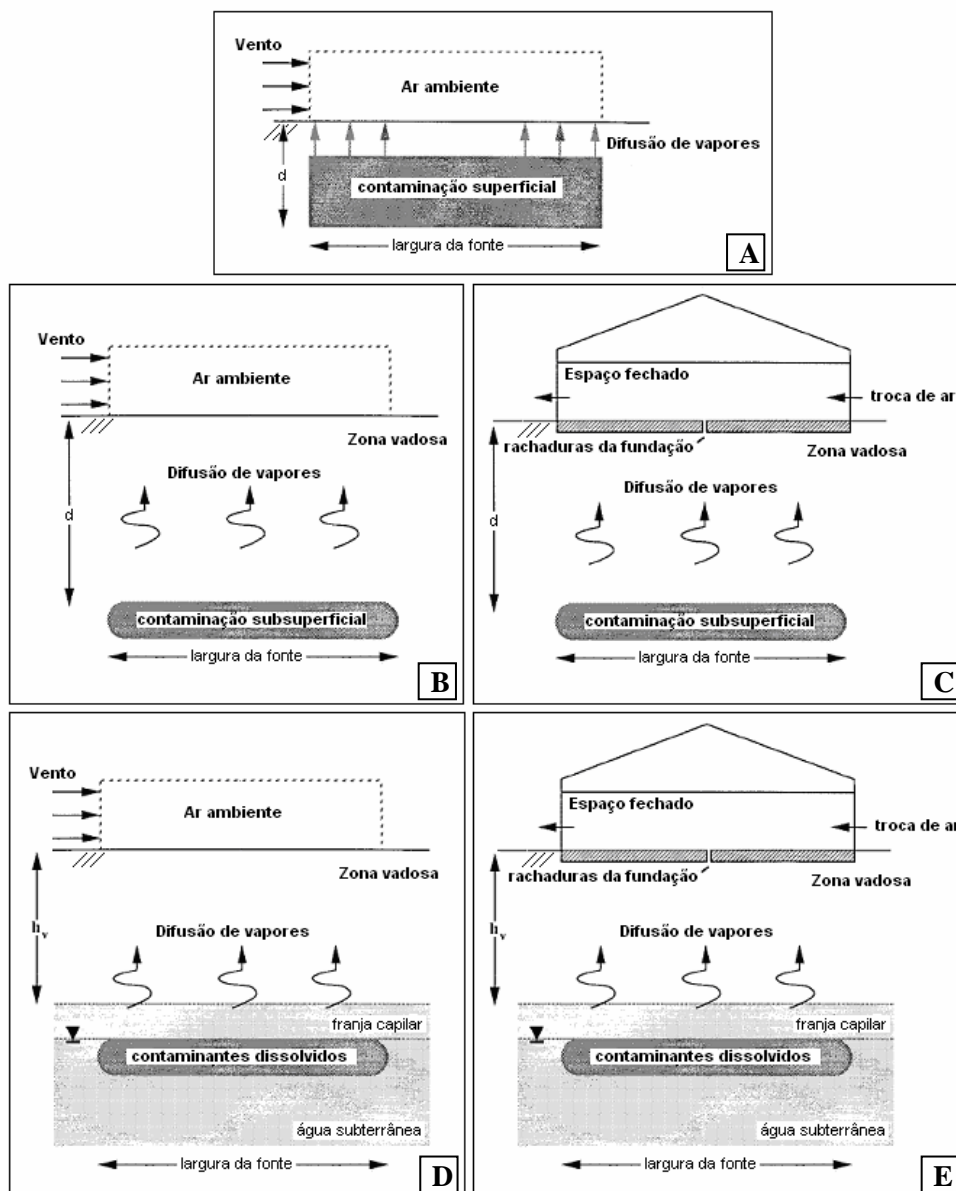


FIGURA 2.6 – Cenários de exposição para a rota inalatória de vapores.
 FONTE: Adaptado de ASTM (1995).

2.3. O uso de modelos para a previsão do transporte e destino das concentrações dos vapores do solo

A crescente implementação das metodologias de avaliação de riscos a locais contaminados por compostos químicos fez crescer o interesse pela rota intrusão de vapores do solo em edificações, já que esta é uma rota potencial (em se tratando de risco) nos locais contaminados subsuperficialmente, principalmente, por compostos orgânicos voláteis. Durante a última década, vários modelos matemáticos para simulação desta rota foram desenvolvidos e seus usos tornaram-se comuns na tentativa de prever a qualidade do ar em locais fechados (*indoor air*) e o risco oferecido à saúde pelos vapores do solo. Os modelos matemáticos comumente usados para esta rota são relativamente simples e incorporam soluções analíticas ou semi-analíticas para o transporte do vapor em estado estacionário e em uma dimensão. A maioria dos modelos segue a estrutura heurística proposta por Johnson e Ettinger (1991), que envolve uma solução para a difusão química no solo (entre a fonte e a edificação) e outra para a região próxima às fundações das edificações, em que ocorre difusão e, em alguns casos, advecção (HERS et al., 2002).

Hers et al. (2002) estudaram e compararam dez modelos analíticos ou semi-analíticos para a rota transporte de vapores do solo para o ar em recinto fechado e resumiram suas principais características conforme a Tabela 2.5. Além de seguirem a estrutura de Johnson e Ettinger (1991) para o transporte de vapores na camada subsuperficial do solo, a maioria utiliza um modelo simples de “caixa” para calcular as concentrações no ar em ambiente fechado, que considera uma mistura instantânea e uniforme das substâncias químicas dentro da edificação. Alguns modelos incluem biodegradação e/ou decaimento da fonte de contaminação (como é o caso do modelo de Johnson Modificado), sorção e transporte transiente de vapor. Os modelos RISC e GSI permitem a estimativa dos riscos à saúde humana e o cálculo dos critérios de remediação baseados no risco a partir das concentrações aceitáveis no ar.

O uso do modelo que considera a biodegradação dos vapores na zona vadosa, no entanto, não é tão amplo quanto o uso do modelo de J-E. O modelo com biodegradação divide a zona não saturada do solo em três camadas e considera que somente a camada central possui as condições necessárias para que a biodegradação ocorra (por isso também é conhecido como “*modelo da camada dominante*”). Desta

forma, os parâmetros a serem estimados se tornam mais complexos e passíveis de erros, como a concentração do composto na fase de vapor no topo de cada camada e a altura de cada camada, o que pode levar a uma infinidade de resultados, conforme o parâmetro adotado.

TABELA 2.5 – Resumo das principais características dos modelos estudados por Hers et al. (2002)

Nome do Modelo	Referência	Difusão	Multi camadas ¹	Biodegradação	Advecção no solo ²	Advecção na laje	Diminuição da fonte	Comentários
Johnson-Ettinger	Johnson & Ettinger (91)	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim	Equações matemáticas
GSI (Tier 2 RBCA Tool Kit)	ASTM (95)	Sim	Não	Não	Não	Não ⁴	Sim	Planilha eletrônica (disponível comercialmente)
SVIM	Hers et al. (97)	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Planilha eletrônica
Unocal	Daugherty (91 e 97), Ryrie et al. (98)	Sim	Não	Sim	Não	Não	Não	Planilha eletrônica; modificação do modelo da OCHCA (Orange County Health Care Agency) (California)
Johnson Modificado	Johnson et al (98)	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não	Equações matemáticas, nomográficos.
RISC	Johnson & Ettinger (91); Johnson et al (98)	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não	Modelo baseado no sistema Windows (disponível comercialmente)
VAPEX4	N/A	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Modelo computacional (disponível comercialmente)
Ferguson	Ferguson et al. (95)	Sim ³	-	-	-	Sim	Sim	Modelo em planilha eletrônica
Ferguson Modificado	Krylov e Ferguson (98)	Sim ³	-	-	-	Sim	Sim	Modelo em planilha eletrônica
VOLASOIL	Waitz et al. (96)	Sim	Não	Não	Sim	Sim	Não	Modelo baseado no sistema Windows (disponível comercialmente)
Jury	Jury et al (90)	Sim	Não	Sim	Não	-	Sim	Equações matemáticas

(1) Camadas com conteúdo variável de umidade. (2) Transporte advectivo da fase de vapor no solo. (3) Difusão através do solo não incluída. (4) O *GSI RBCA Tool Kit for Chemical Releases* (1999) abandona o *Tier 2 Tool Kit* da ASTM e inclui a advecção através da laje de fundação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi realizado, na Fazenda Experimental Ressacada, um derramamento subsuperficial controlado de 100L de gasolina comercial brasileira (com 25% de etanol) para que valores medidos de vapores pudessem ser obtidos. Para a simulação da volatilização destes compostos, a partir da fonte, foi utilizado o modelo matemático RISC 4.0 (SPENCE e WALDEN, 2001).

3.1. Identificação da área de estudo

A área em que este estudo foi desenvolvido está localizada na Fazenda Experimental Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, ao sul da cidade de Florianópolis/SC, no bairro da Tapera, próxima ao Aeroporto Internacional Hercílio Luz. O experimento (em detalhe na Figura 3.1), que teve a supervisão do Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, ocupa uma área de 240 m², com 30 m de comprimento e 8 m de largura, em uma região plana com uma cota média de 0,93 m em relação ao nível do mar.

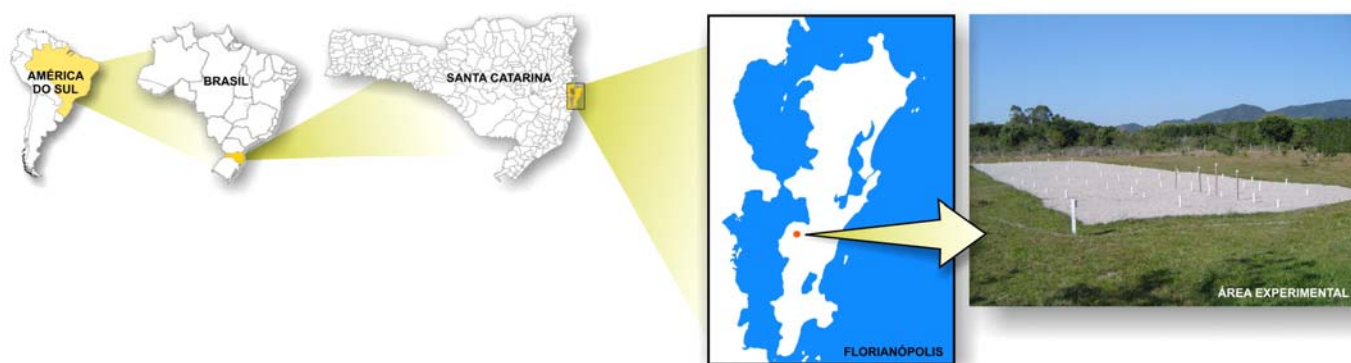


FIGURA 3.1 – Localização da área experimental.

3.1.1. Caracterização geológica e hidrogeológica da área

A geologia da área da Fazenda Ressacada é caracterizada por depósitos antigos de sedimentos marinhos arenosos, capeados por uma sedimentação mais fina de origem lagunar, além da presença de mangues na periferia desta região (ESTEVES, 2002). O relevo é plano, com declividades que variam de 0 a 3%.

Para a determinação da condutividade hidráulica e do fluxo advectivo da água subterrânea na área de estudo, o Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS) da UFSC locou oito poços de monitoramento ao redor da área experimental (PE1, PE2, PE3, PM1, PM2, PM3, PM4 e PM5) (Figura 3.2).

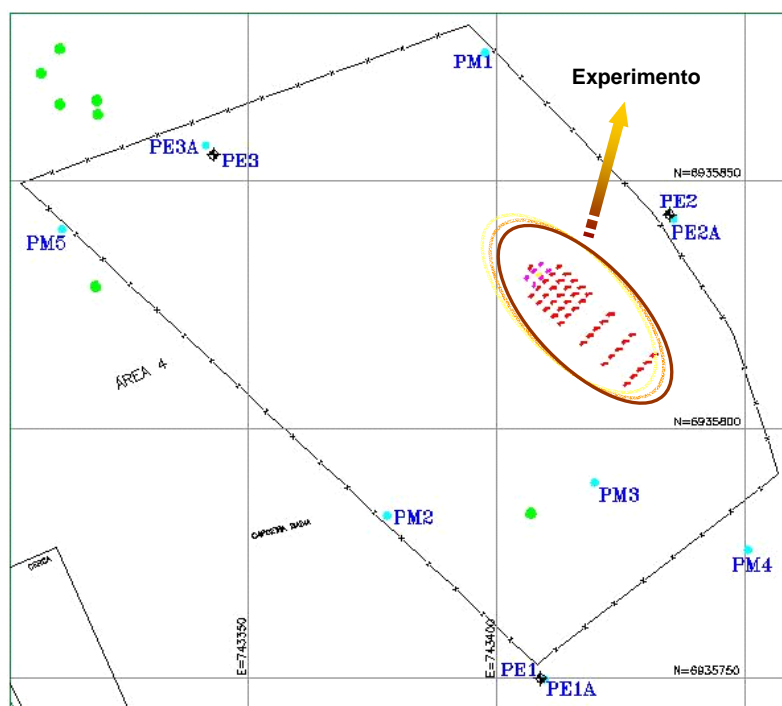


FIGURA 3.2 – Localização dos poços de monitoramento e da área do experimento.

A condutividade hidráulica, K , foi determinada através de ensaios de carga em níveis variados e de recuperação de poços em cinco pontos da área de estudo (PE2, PE3, PM1, PM3 e PM5). O ponto mais próximo da área do experimento, o PE2, indicou uma condutividade hidráulica de $4,25 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$. O monitoramento das flutuações dos níveis dos poços piezométricos permitiu a construção de mapas potenciométricos, a partir do modelo matemático bidimensional SCBR (Solução

Corretiva Baseada no Risco¹), e, depois de traçadas linhas ortogonais às linhas equipotenciais dos mapas, determinou-se a direção do fluxo da água subterrânea, como mostra a Figura 3.3. É importante ressaltar que a direção do fluxo pode sofrer variações devido a flutuações no nível piezométrico, que alteram o gradiente hidráulico. Schneider (2001) determinou variações de até 38° na direção do fluxo da água subterrânea na área experimental da Ressacada, através do monitoramento de piezômetros. A velocidade da água subterrânea também pôde ser calculada pelo modelo SCBR através dos valores de condutividade hidráulica, desta forma, os resultados obtidos indicaram uma velocidade média no local de 6,5 m.ano⁻¹. O gradiente hidráulico (dH/dL) médio do local, obtido a partir do monitoramento dos níveis do lençol freático nos piezômetros, foi de 0,6%.

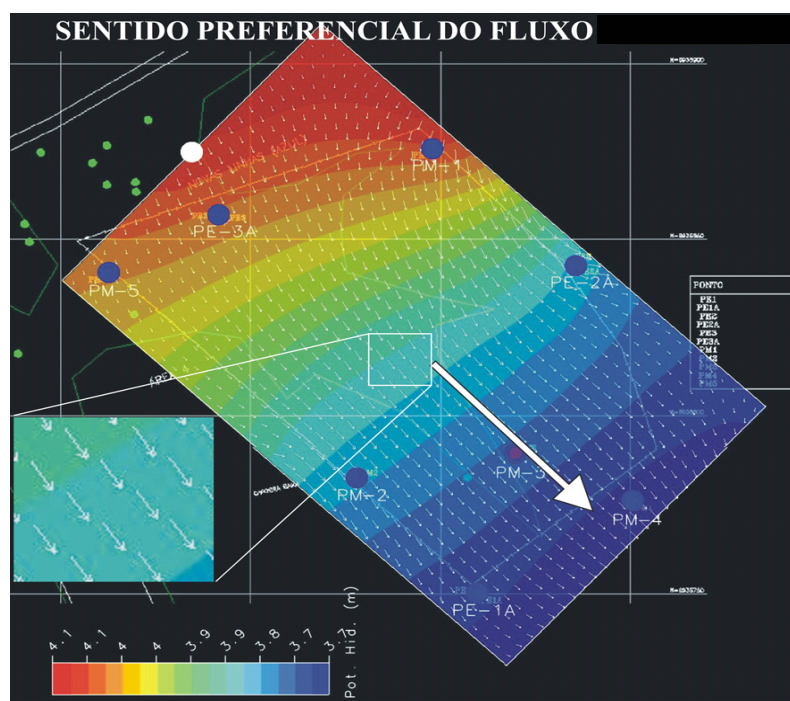


FIGURA 3.3 – Sentido preferencial do fluxo da água subterrânea na área de estudo (o sentido do fluxo ocorre da maior linha equipotencial para a menor).

¹ O SCBR é um modelo matemático que está sendo desenvolvido pelo Laboratório REMAS, com a participação da empresa ESSS, através de um projeto de pesquisa entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a PETROBRAS. O SCBR simula o transporte e transformação de compostos dissolvidos em águas subterrâneas, avalia o risco devido à exposição a esses compostos e é um dos únicos modelos que consideram a interferência do etanol na mobilidade dos hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos (UFSC, 2003).

Para a caracterização física do solo da área experimental, foram coletadas amostras no ponto PE2 (Figura 3.2), por ser o ponto mais próximo da área do experimento, e realizados ensaios no Laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina. Através de análise granulométrica, o solo foi caracterizado como areia fina, com cerca de 5% de silte, na camada que vai da superfície até 75 cm de profundidade. Após esta profundidade até 100 cm, o solo passou a apresentar uma maior proporção de argila ($\pm 8\%$) e silte ($\pm 7\%$) (Anexo A). Ensaios de porosidade total e umidade também foram realizados. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 3.1 abaixo.

TABELA 3.1 – Resultados de umidade e porosidade total.

Profundidade¹ (cm)	Amostra n°	Umidade (%)	Umidade Média (%)	Porosidade (%)	Porosidade Média (%)
40 - 50	6	6,70	6,95	45,26	45,43
	8	7,20		45,59	
65 - 75	1	9,00	8,05	39,81	40,65
	9	7,10		41,48	
90 - 100	5	20,10	19,00	38,31	37,12
	4	17,89		35,92	

¹ Em relação ao nível do terreno.

Outro parâmetro importante considerado foi a pluviometria, principal responsável pela recarga do aquífero e, conseqüentemente, pelas alterações hidrogeoquímicas e no sentido preferencial do fluxo da água subterrânea. As flutuações sazonais que ocorrem no nível do lençol freático, devido aos períodos de precipitação, podem espalhar verticalmente o contaminante e deixar retidos glóbulos de produto puro tanto na zona saturada quanto na zona vadosa do solo (VOUDRIAS et al., 1994; YANG et al., 1995). Os dados de precipitação da área experimental foram fornecidos pelo Ajardinado Meteorológico do Destacamento de Proteção ao Vôo, da Base Aérea de Florianópolis, localizado no Aeroporto Internacional Hercílio Luz (Figura 3.4). A precipitação total no ano de 2005 foi de, aproximadamente, 1.776 mm.

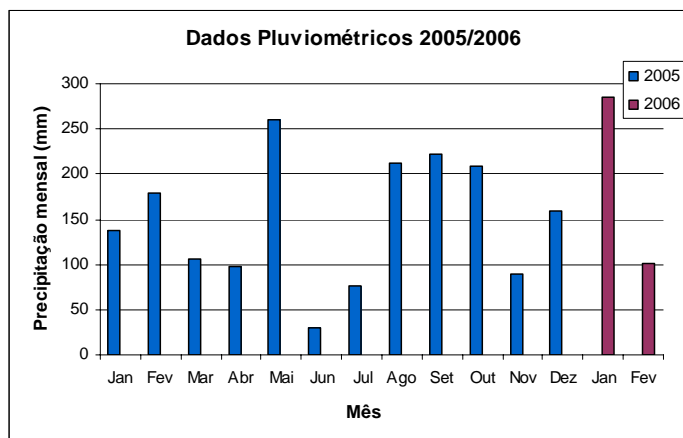


FIGURA 3.4 – Precipitação mensal na área da Fazenda Ressacada.

3.1.2. Caracterização geoquímica e hidroquímica do aquífero

Antes da liberação da gasolina na área de estudo, uma caracterização geoquímica do aquífero foi realizada para a determinação da presença de carbono orgânico e da concentração de nutrientes no solo. O teor de carbono orgânico no solo é um parâmetro importante para a determinação da sorção e do retardo dos contaminantes no aquífero; já o conhecimento das concentrações de nutrientes é importante, pois estes são indispensáveis ao crescimento e desenvolvimento dos microorganismos necessários à biodegradação dos contaminantes. As amostras de solo foram coletadas em diferentes profundidades no ponto PE2 e enviadas ao Laboratório Físico-Químico e Biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC), que determinou o teor de matéria orgânica e os nutrientes no solo. Segundo JARAMILLO (1996), pode-se fazer uma conversão de matéria orgânica a carbono orgânico, dividindo-se o percentual da matéria orgânica por 1,72. Os resultados mostraram baixo conteúdo de carbono orgânico e baixas concentrações de nutrientes no solo nativo (Tabelas 3.2 e 3.3). Os resultados completos e as metodologias empregadas nessas análises são mostrados no Anexo B.

TABELA 3.2 – Resultados da análise do teor de matéria orgânica no solo.

Profundidade (m)	Matéria Orgânica (%)	Carbono Orgânico (%C)
0,00-0,20	2,10	1,22
0,20-0,50	2,10	1,22
0,50-1,70	1,30	0,76

TABELA 3.3 – Resultados da análise de nutrientes no solo.

Parâmetro	Profundidade (m)		
	0,00-0,20	0,20-0,50	0,50-1,70
Textura (arg. %)	7,0	8,0	15,0
pH	5,1	4,8	4,8
Índice SMP	5,4	5,2	5,1
Fósforo (ppm)	4,3	2,8	1,3
Potássio (ppm)	33,0	10,0	9,0
Alumínio (cmolc.L ⁻¹)	0,7	0,9	1,6
Cálcio (cmolc.L ⁻¹)	0,6	0,3	0,3
Magnésio (cmolc.L ⁻¹)	0,2	0,1	0,1
Sódio (ppm)	17,0	9,0	14,0

Além do solo, amostras de água subterrânea também foram coletadas para a determinação dos parâmetros geoquímicos de referência do local (*background*), cujas mudanças são importantes na avaliação quantitativa da biodegradação na área de estudo. Estas amostras foram coletadas em um poço de monitoramento situado a 28 metros da fonte. Foram analisados ferro (II), cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, metano, pH, potencial de oxidação-redução e alcalinidade. Destes, os parâmetros temperatura, pH, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido foram analisados em campo e os demais, em laboratório. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.

Parâmetros	Valores
Temperatura	24 – 25°C
pH	4,04 – 4,16
Potencial de oxidação-redução	+ 517 – + 524mV
Oxigênio dissolvido	2,3 – 5,2mg.L ⁻¹
Nitrato	0,57 – 1,61mg.L ⁻¹
Sulfato	2,87 – 4,44mg.L ⁻¹
Ferro (II)	< 0,1mg.L ⁻¹
Fosfato	< 0,01mg.L ⁻¹
Metano	< 0,01mg.L ⁻¹

3.2. Fonte de contaminação

No dia 22 de dezembro de 2004 foram liberados 100 litros de gasolina comum (com 25% de etanol) em uma área de 1,0 m de comprimento x 1,0 m de largura x 1,0 m de profundidade, junto ao lençol freático, que varia de 1,00 a 2,00 metros de profundidade. A gasolina utilizada foi adquirida no Posto BR do bairro Pantanal da cidade de Florianópolis. No dia da liberação a temperatura local era de, aproximadamente, 22°C, o vento era fraco com direção leste/sudeste (dados obtidos no *site* do CIRAM), o céu estava encoberto e com chuva moderada horas antes da liberação dos produtos. Após a liberação dos 100 litros do combustível, a fonte foi rapidamente coberta com o solo nativo (Figura 3.5 A). A área do experimento foi, então, coberta com lona plástica especial de 200 μ de espessura e sobre ela foram colocados pedriscos de 5 mm de diâmetro (Figura 3.5 B). Esta proteção teve como finalidade a simulação de um derrame proveniente de um tanque de armazenamento subterrâneo em uma área como a de um posto de abastecimento automotivo e, conseqüentemente, a diminuição da influência direta da infiltração da água da chuva na área.

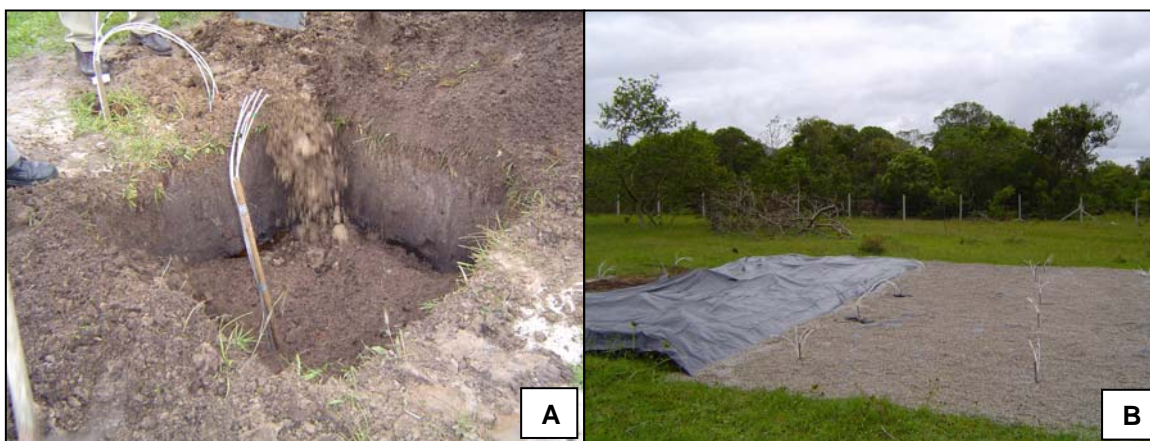


FIGURA 3.5 – A) Local da fonte de contaminação; B) Colocação da lona e brita na área.

Este experimento foi inicialmente elaborado para se avaliar a biorremediação ativa da gasolina brasileira através da adição de nitrato e tem servido de base para o monitoramento dos vapores liberados na zona vadosa. Desta forma, antes da liberação da gasolina, 500 gramas de brometo de potássio (KBr) foram previamente dissolvidos

em 13 litros de água da própria área e liberados na região da fonte. O KBr foi utilizado como traçador, devido a sua característica conservativa, para estimar a taxa de biodegradação e os parâmetros de transporte (advecção, dispersão, retardo) em uma pluma de contaminação (SCHREIBER & BARH, 2002). Além disso, o volume de gasolina comum utilizado neste experimento foi o mesmo do trabalho de Fernandes (2002), intitulado *Atenuação Natural da Contaminação de Aquífero Submetido a Derramamento de Gasolina*, a fim de se estabelecer uma comparação entre a metodologia de biorremediação ativa e a de atenuação natural no comportamento dos BTEX e do etanol.

3.3. Monitoramento dos vapores

Em abril de 2005 foram construídos quatro poços para o monitoramento dos vapores. Estes poços foram instalados junto à fonte de contaminação no sentido do escoamento da água subterrânea, como pode ser observado na Figura 3.6. O poço A está situado 0,5 m à montante do centro da fonte, enquanto os demais estão situados à jusante desta.

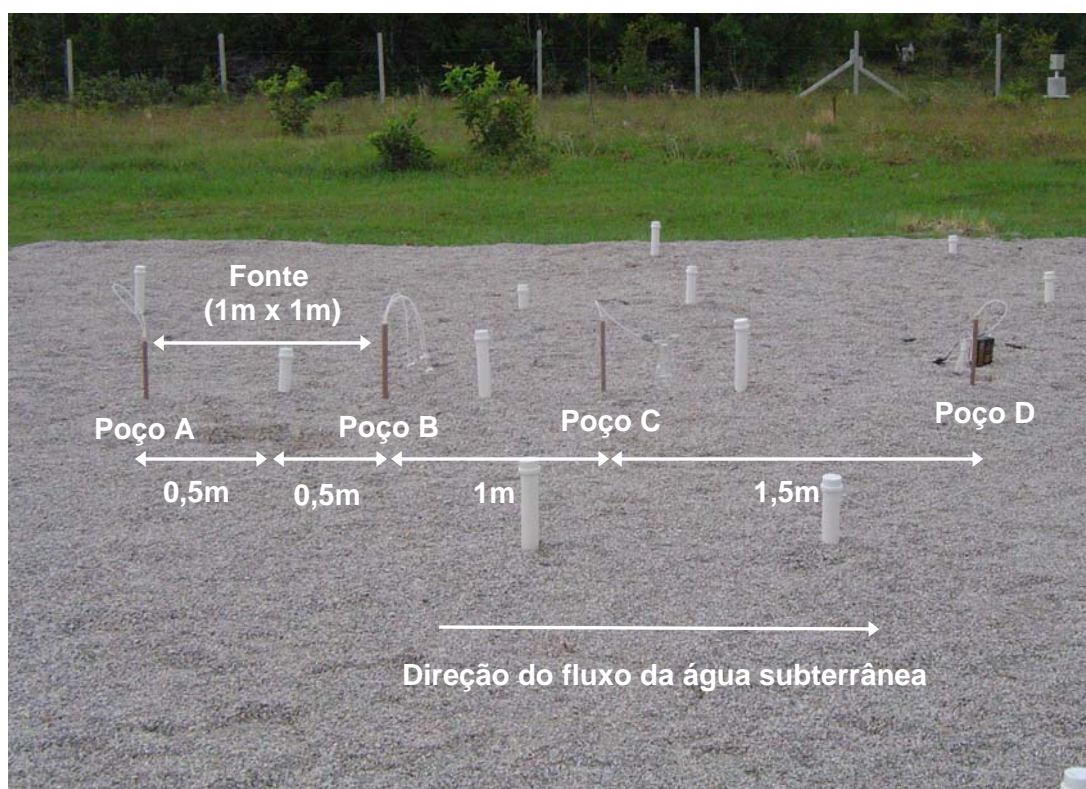


FIGURA 3.6 – Localização dos poços de monitoramento na área experimental.

Os poços foram construídos de acordo com a *Advisory – Active Soil Gas Investigations* da Agência de Proteção Ambiental da Califórnia (CEPA, 2003). Para a confecção dos poços foram utilizados canos de PVC, rolhas de látex e mangueiras de PEBD (polietileno de baixa densidade). O poço B, por apresentar três diferentes níveis de amostragem (a 0,50 m, 0,75 m e 1,00 m de profundidade), tem diâmetro externo de 25 mm; os poços A, C e D possuem apenas um nível de amostragem (a 0,50 m da superfície) e diâmetro externo de 20 mm. As mangueiras de PEBD têm diâmetro externo de $\frac{3}{16}$ ” (4,76 mm) e são utilizadas para o bombeamento dos gases. As rolhas de látex foram utilizadas como material de vedação entre os diferentes níveis de amostragem, no caso do poço B, e no topo de todos os poços para que não houvesse influência do ar atmosférico no transporte dos gases do solo. A Figura 3.7 mostra o interior dos poços em corte e a distribuição deles na zona vadosa da área. A Figura 3.8 revela alguns detalhes construtivos.

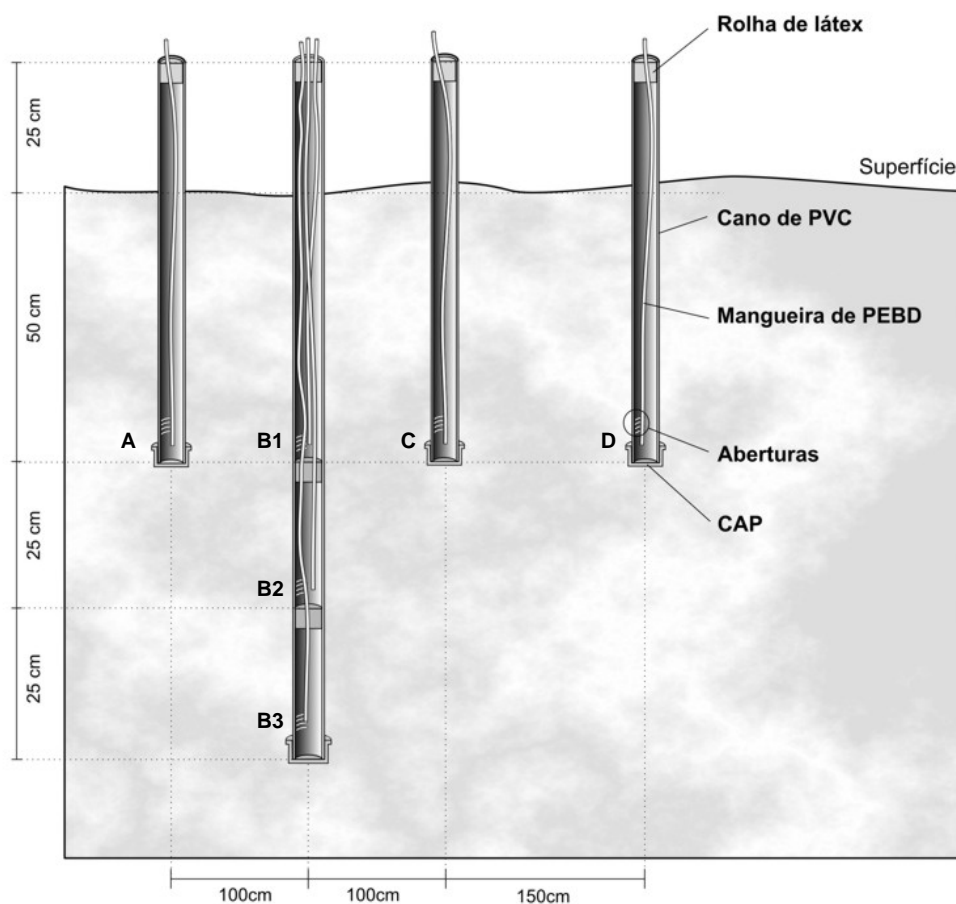


FIGURA 3.7 – Corte e disposição dos poços de monitoramento no solo da área experimental.

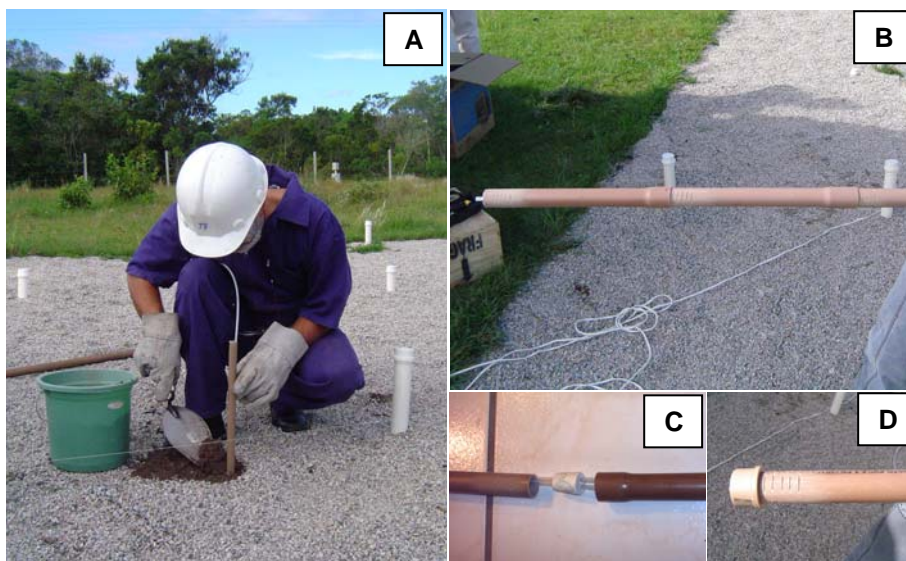


FIGURA 3.8 – A) Instalação de um poço de monitoramento de vapores na área experimental; B) Detalhe do poço B com seus diferentes níveis de amostragem; C) Detalhe da rolha de látex utilizada para vedação; D) Detalhe das ranhuras que possibilitam a entrada dos vapores do solo para dentro do cano de PVC.

3.3.1. Coleta das amostras

A metodologia para a coleta dos gases empregada neste estudo combinou os métodos ativo e passivo de amostragem²: os gases foram succionados da zona vadosa do solo por uma bomba a vácuo para dentro de cartuchos com material adsorvente. Conforme o método TO-17 da USEPA (1999) (*Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*), esta seqüência de amostragem caracteriza-se por ser um processo de adsorção dinâmica de coleta.

Foram realizadas dez campanhas de amostragem e análise dos vapores do solo. A primeira campanha aconteceu no dia 27 de maio de 2005, 22 semanas após a liberação da gasolina na fonte. Para o bombeamento dos gases da zona vadosa para dentro dos cartuchos foram revezadas duas bombas a vácuo da marca *SKC*, modelo *224-PCXR8*, previamente reguladas com um calibrador eletrônico *DC-Lite* (marca *Drycal*) para que as vazões requeridas pudessem ser atendidas. O método TO-17 recomenda que, na amostragem, sejam utilizadas vazões maiores que $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, de modo a reduzir erros devido ao ingresso dos COV (compostos orgânicos voláteis) via

² As principais características destes dois métodos de amostragem de vapores são mostradas no Apêndice A.

difusão molecular, e vazões menores que $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, para que perdas de COV por arraste sejam evitadas. As vazões e os tempos de amostragem foram estabelecidos em função do volume de amostra desejado. De acordo com a norma TO-17, o volume mínimo que deve ser amostrado é de 300 mL, que é suficiente para garantir limites de detecção adequados ($< 0,5 \text{ ppbv}$ por analito) nas análises que utilizam detecção por espectrometria de massas. Além disso, no caso de amostragem em solo, vazões elevadas podem provocar a sucção de gases distantes do ponto de amostragem desejado, pois o volume de ar contido nos interstícios do solo é relativamente pequeno. A periodicidade das campanhas e os volumes coletados são mostrados na Tabela 3.5. Os horários e as condições climáticas no momento das coletas podem ser conferidos no Apêndice B.

TABELA 3.5 – Freqüência e volumes das coletas.

Coleta	Data da coleta	Mês de referência	Tempo transcorrido após liberação da gasolina		Vazão de amostragem ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Tempo de amostragem (min)	Volume amostrado (mL)
			Dias	Semanas			
1a.	27/05/05	Mai/05	156	22	30	10	300
2a.	22/06/05	Jun/05	182	26	30	10	300
3a.	20/07/05	Jul/05	210	30	$50 - 100^{(1)(2)}$	10 – 30	1000 – 1500
4a.	17/08/05	Ago/05	238	34	$50 - 100^{(1)(2)}$	10 – 20	500 – 1000
5a.	16/09/05	Set/05	268	38	50	6	300
6a.	14/10/05	Out/05	296	42	50	6	300
7a.	15/11/05	Nov/05	328	47	50	6	300
8a.	14/12/05	Dez/05	357	51	50	6	300
9a.	09/01/06	Jan/06	383	55	50	6	300
10a.	07/02/06	Fev/06	412	59	50	6	300

Notas: (1) Nas 3ª e 4ª campanhas de coleta foram utilizadas vazões mais elevadas com o intuito de verificar se o volume amostrado era suficiente para carrear os contaminantes por todo o sistema até o cartucho adsorvente. (2) As vazões variaram entre 50 e $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ conforme o grau de compactação do cartucho.

Os cartuchos contendo o suporte adsorvente são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA) acoplados a um cromatógrafo gasoso. Os cartuchos utilizados nesta campanha de coleta foram fornecidos pela *Supelco*, construídos em aço inoxidável. O material adsorvente utilizado neste caso, para amostragem específica de compostos orgânicos voláteis, foi o *Carbotrap*TM, constituído de carvão ativado. Este material foi escolhido por ser capaz de suportar uma temperatura máxima de 400°C e amostrar uma ampla faixa de COV, incluindo cetonas, álcoois e aldeídos (com ponto de ebulição $> 75^\circ \text{C}$), e compostos polares

dentro dessa faixa de volatilidade. Sabendo que o carvão ativado adsorve significativamente menos compostos voláteis com o aumento da umidade relativa do solo (WERNER, 1985), foi acoplado ao sistema um frasco Erlenmeyer com a finalidade de condensar a umidade eventualmente presente na corrente gasosa, evitando que ela atingisse o leito adsorvente. Para cada ponto amostral foi utilizado um Erlenmeyer diferente. A Figura 3.9 mostra o procedimento de amostragem.

Campanhas anteriores, denominadas “testes”, foram realizadas para que fossem determinadas as melhores condições de amostragem e análise. Foram através destas campanhas que decisões como a de dispensar o cartucho *back up* ou “cartucho de trás” (conforme sugere a norma) foram tomadas, já que o primeiro leito adsorvente se mostrou suficiente para a retenção dos compostos.

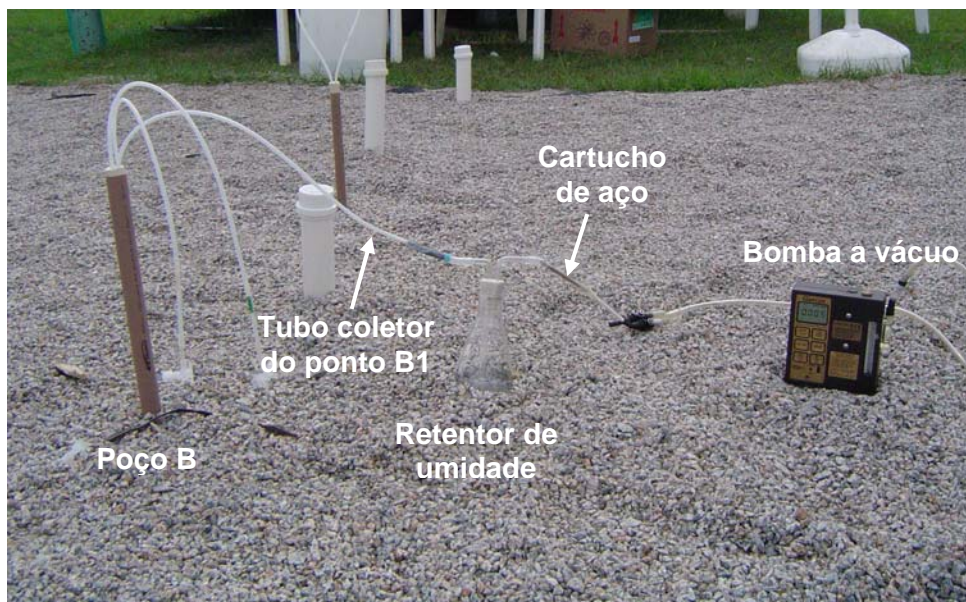


FIGURA 3.9 – Procedimento de coleta de amostra de vapor no ponto B1.

3.3.2. Análises químicas / procedimentos analíticos

Para a qualificação dos compostos e quantificação dos BTEX, o método mais recomendado segundo a USEPA (1999) é a cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massas. Neste trabalho, tanto a coleta das amostras quanto suas análises, foram realizadas pelo Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQAr) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, que utilizou um

equipamento de dessorção térmica automática da marca *Perkin Elmer*, modelo *Turbo Matrix*, para dessorver os compostos retidos nos cartuchos de amostragem. Em seguida, os compostos foram enviados a um cromatógrafo gasoso da marca *Perkin Elmer*, modelo *Autosystem XL*, para que fossem separados em sua coluna cromatográfica com a seguinte especificação: capilar, apolar, com filme líquido PE 5MS (5% fenil-metilpolisiloxano), com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,25 µm de espessura de filme. Uma vez separados, os compostos foram ionizados por impacto de elétrons e quantificados num espectômetro de massas da marca *Perkin Elmer*, modelo *Turbo Mass*. Mais informações sobre os métodos de análise estão disponíveis no Anexo C.

3.4. Taxa de atenuação dos vapores

A concentração dos contaminantes nos vapores do solo pode ser atenuada por diversos fatores. Além dos processos difusivo e advectivo, eles podem particionar para a umidade existente no solo, diluir quando há precipitação, ficar adsorvidos na fase orgânica, ou mesmo, aprisionados por barreiras geológicas. Dentre os vários mecanismos de atenuação também está a biodegradação, mas para que ela possa ocorrer, os vapores dos COV devem estar dissolvidos na fase aquosa do solo, ou melhor, na umidade contida na zona não saturada, pois é nesta fase que se encontram os microorganismos responsáveis pela degradação dos compostos (HÖHENER et al., 2003). Assim, a taxa de biodegradação é assumida como sendo igual a do composto na fase dissolvida.

No caso dos BTEX, a biodegradação ocorre segundo uma cinética de primeira ordem. Desta forma, utilizou-se a mesma equação de variação da concentração no tempo segundo esta cinética para a quantificação da taxa em que ocorrem os processos de atenuação na zona vadosa do solo na área experimental. No entanto, a constante que originalmente apenas quantificava a cinética de biodegradação, agora quantifica todos os processos que contribuem para a diminuição das concentrações dos vapores no solo. A Equação 3.1 mostra como se dá essa variação de concentração.

$$\frac{dc}{dt} = -\eta \cdot c^1, \quad (3.1)$$

em que:

- c = concentração do composto [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$];
 t = tempo [dias];
 η = coeficiente de atenuação dos vapores do solo [dias^{-1}].

A solução desta equação para uma concentração inicial c_o e um tempo inicial t_o igual a zero, fica:

$$c = c_o \cdot e^{-\eta \cdot t} \quad (3.2)$$

A partir desta equação também é possível determinar a meia-vida do composto, ou seja, o tempo necessário para que o valor da concentração inicial chegue à metade ($c = 0,5 \cdot c_o$). Resolvendo a Equação 3.2 para esta condição, a meia vida pode ser obtida através de:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\eta} \quad (3.3)$$

3.5. Modelo matemático RISC 4.0

O modelo matemático *RISC 4.0 – Risk-Integrated Software for Clean-ups*, foi desenvolvido pela *British Petroleum Oil* para a simulação dos riscos reais e potenciais que locais contaminados oferecem à saúde humana e ao meio ambiente. O RISC 4.0 é um modelo analítico, unidimensional, desenvolvido para sistema operacional Windows. Este modelo é utilizado para simular o destino e transporte dos contaminantes nas zonas vadosa e saturada do solo, estimar o potencial de impactos adversos à saúde humana (carcinogênicos e não-carcinogênicos) através de até 14 maneiras de exposição ao contaminante, estimar os níveis desejados de remoção dos contaminantes baseados no risco e avaliar os impactos ecológicos potenciais à água superficial e aos sedimentos (SPENCE e WALDEN, 2001). Os modelos de transporte e transformação empregados no RISC 4.0 seguem as orientações estabelecidas na norma americana ASTM E1739-95 (*Risk-Based Corrective Action* ou Ação Corretiva

Baseada no Risco) e são amplamente utilizados por empresas de consultoria na realização de avaliações de risco. O modelo conceitual de volatilização proposto por esta metodologia, e utilizado no RISC, é baseado no equilíbrio linear de partição dos compostos na matriz do solo entre as fases adsorvida, dissolvida e de vapor (Lei de Raoult). Além desta condição, o modelo também considera a concentração dos compostos na subsuperfície como sendo constante, a ocorrência de difusão em estado estacionário entre as fases líquida e de vapor, e que não existem perdas durante o processo difusivo (ou seja, não há biodegradação). Além do RISC, o modelo de volatilização citado também é utilizado por outros softwares comumente utilizados em avaliações de risco, como é o caso do *RBCA Tool Kit*. Mais informações sobre o software RISC 4.0 podem ser obtidas no site <http://www.groundwatersoftware.com/software/risk/risc/risc.htm>.

A escolha do modelo matemático RISC 4.0 para a simulação da volatilização dos compostos BTEX a partir da fonte se deu por ele ser um dos modelos mais utilizados em avaliações de risco, principalmente, por calcular o valor do risco. Nesse trabalho, o modelo RISC 4.0 foi utilizado, especificamente, para simular o transporte dos vapores de BTEX através da zona vadosa do solo e calcular as concentrações dos contaminantes em um determinado ponto receptor. Os pontos receptores estão localizados abaixo da superfície e, desta forma, não seria necessário simular as concentrações no ar ambiente. Entretanto, para que o processo de simulação possa ser realizado, as concentrações no ar ambiente precisam ser determinadas e, assim, a rota de exposição “inalação em ambiente interno” (*indoor air*) foi utilizada. Esta rota foi escolhida por ser mais conservadora que a rota inalação em ambiente aberto (*outdoor air*), pois a questão da ventilação natural pode ser considerada um importante mecanismo de atenuação para os vapores provenientes da zona não saturada do solo (MENDONZA e McALARY, 1990).

Para a simulação do transporte de contaminantes gasosos na zona vadosa do solo, o RISC 4.0 utiliza o modelo de Johnson e Ettinger (1991). Considerando o cenário de exposição inalação em ambiente fechado dos vapores provenientes de contaminação subsuperficial do solo, este modelo assume que, distante de edificação, ou seja, fora da região de influência do fluxo por gradiente de pressão, o transporte do contaminante é apenas *difusivo* e pode ser descrito através da Lei de Fick:

$$E = \frac{A_B (C_{vf} - C_{vs}) D_{ef}}{L_T}, \quad (3.4)$$

em que:

- E = taxa do transporte de massa em direção à edificação [g.s^{-1}];
- A_B = área da seção transversal da fundação disponível para o fluxo de vapor [cm^2];
- C_{vf} = concentração de vapor na fonte [g.cm^{-3}];
- C_{vs} = concentração de vapor no solo bem próxima à fundação da edificação [g.cm^{-3}];
- D_{ef} = coeficiente de difusão efetivo na zona vadosa [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$];
- L_T = distância da fonte até a fundação [cm].

O coeficiente de difusão efetivo na zona vadosa do solo, acima da fonte, é calculado usando-se a relação de Millington-Quirk (SPENCE e WALDEN, 2001 *apud* MILLINGTON e QUIRK, 1961):

$$D_{ef} = D_{ar} \left(\frac{\theta_{a_v}^{10/3}}{\theta_{T_v}^2} \right) + D_w \frac{1}{K_H} \left(\frac{\theta_{w_v}^{10/3}}{\theta_{T_v}^2} \right), \quad (3.5)$$

em que:

- D_{ar} = coeficiente de difusão molecular de um composto no ar [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$];
- D_w = coeficiente de difusão molecular de um composto na água [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$];
- θ_{a_v} = conteúdo de ar na zona vadosa [$\text{cm}^3 \text{ ar} / \text{cm}^3 \text{ solo}$];
- θ_{w_v} = conteúdo de água na zona vadosa [$\text{cm}^3 \text{ ar} / \text{cm}^3 \text{ solo}$];
- θ_{T_v} = porosidade total na zona vadosa [$\text{cm}^3 \text{ poros} / \text{cm}^3 \text{ solo}$];
- K_H = constante da Lei de Henry para um composto [$\text{mg.L}^{-1} \text{ vapor} / \text{mg.L}^{-1} \text{ água}$].

Os coeficientes de difusão D_{ar} e D_w representam a taxa de distribuição de um contaminante no ar ou na água, respectivamente, como resultado da difusão molecular. Ressalta-se que a difusividade não varia significativamente de um composto para outro, apresentando valores, geralmente, na ordem de 10^{-2} para o ar e 10^{-6} para a água.

Adjacente à fundação de uma edificação, o transporte dos contaminantes, através das rachaduras existentes na base da edificação, pode ocorrer por difusão apenas ou por uma combinação dos mecanismos advectivo e difusivo. O transporte *advectivo* será calculado a partir da área total das rachaduras no concreto da fundação, da diferença de pressão existente entre a atmosfera e a edificação, e da geometria da fundação. Desta forma, a taxa volumétrica de vapor do solo para a edificação, Q_{solo} , será calculada a partir de Johnson e Ettinger (1991), que consideram as rachaduras por onde haverá o fluxo de vapor como sendo um único cilindro de comprimento x_{rach} [cm] e raio r_{rach} [cm], localizado a uma profundidade z_{rach} [cm] abaixo da superfície:

$$Q_{solo} = \frac{2\pi \Delta P k_v x_{rach}}{\mu \ln\left(\frac{2 z_{rach}}{r_{rach}}\right)}, \quad \text{com } \frac{r_{rach}}{z_{rach}} \ll 1 \quad (3.6)$$

em que:

- Q_{solo} = taxa volumétrica do gás do solo para a edificação [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$];
- ΔP = gradiente de pressão entre a edificação e a atmosfera [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$];
- k_v = permeabilidade do solo ao fluxo de vapor³ [cm^2];
- μ = viscosidade do vapor [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$].

A Equação 3.7 representa a solução, em estado estacionário e em uma dimensão, da combinação dos transportes advectivo e difusivo dos vapores através das rachaduras da fundação:

$$E = Q_{solo} C_{vs} - \frac{Q_{solo} (C_{vs} - C_{indoor})}{\left[1 - \exp\left(\frac{Q_{solo} L_{rach}}{D_{rach} A_{rach}}\right)\right]}, \quad (3.7)$$

³ Para permeabilidades intrínsecas menores que $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ (exemplo dos solos de areia bem fina), a vazão dos gases do solo através das rachaduras da fundação torna-se tão lenta que o mecanismo de transporte dominante passa a ser a difusão.

em que:

- E = taxa de entrada do contaminante na edificação [g.s^{-1}];
 C_{indoor} = concentração do ar no interior da edificação (*indoor air*) [g.cm^{-3}];
 L_{rach} = espessura da fundação [cm];
 D_{rach} = coeficiente de difusão efetivo nas rachaduras da fundação [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$];
 A_{rach} = área das rachaduras ou aberturas através das quais os vapores entrarão na edificação [cm^2].

É importante salientar que, em estado estacionário, assume-se que as Equações 3.4 e 3.7 são iguais e, desta forma, é possível determinar a concentração de vapor no solo bem próxima à fundação da edificação, C_{vs} , apenas rearranjando a igualdade obtida. No entanto, essa variável ficará em função de outra desconhecida, a C_{indoor} , que poderá ser estimada a partir de uma equação de balanço de massa que assume que não há outras fontes de contaminação dentro da edificação e que o ar ali está completamente misturado:

$$C_{indoor} = \frac{C_{indoor}^* \left[\exp\left(\frac{Q_{solo} L_{rach}}{D_{rach} A_{rach}}\right) \right]}{\left\{ \exp\left(\frac{Q_{solo} L_{rach}}{D_{rach} A_{rach}}\right) + \left(\frac{D_{ef} A_B}{Q_B L_T}\right) + \left(\frac{D_{ef} A_B}{Q_{solo} L_T}\right) \left[\exp\left(\frac{Q_{solo} L_{rach}}{D_{rach} A_{rach}}\right) - 1 \right] \right\}}, \quad (3.8)$$

em que:

- Q_B = taxa de ventilação da edificação (calculada a partir do número de trocas de ar por dia no volume da edificação) [$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$];
 C_{indoor}^* = concentração do vapor no interior da edificação para o caso em que vapores se difundem a partir da fonte através de solo descoberto na fundação [g.cm^{-3}].

Esta nova variável, C_{indoor}^* , pode ser estimada a partir da Equação 3.9:

$$C_{indoor}^* = \frac{D_{ef} A_B C_{vf}}{Q_B L_T} \quad (3.9)$$

Ressalta-se, portanto, que este modelo estima as concentrações na subsuperfície em estado estacionário, o que significa dizer que as concentrações estimadas não variarão seus valores com o passar do tempo. Isso mostra que o modelo não considera fatores de atenuação na zona não saturada do solo e que, desta forma, os valores de concentração dos vapores próximos à fonte e os valores próximos à edificação não variam com o tempo, no entanto, são diferentes por causa do processo de transporte difusivo no sentido vertical em direção à edificação.

Para a estimativa da concentração de vapor na região da fonte, a partir de valores de concentração total do contaminante no solo, há a necessidade de se saber se há fase residual de hidrocarbonetos (NAPL) presente ou não. Neste caso específico, como a fase residual está presente, a Lei de Raoult é usada com a fração molar do componente:

$$C_{vf} = \frac{x_i P_v^i MM_i}{RT}, \quad (3.10)$$

em que:

- x_i = fração molar do componente i na mistura de hidrocarbonetos [mol/mol];
- P_v^i = pressão de vapor do componente i puro [atm];
- MM_i = massa molecular do componente i [g.mol⁻¹];
- R = constante universal dos gases [cm³.atm.mol⁻¹.K⁻¹];
- T = temperatura absoluta [K].

Já a fração molar, x_i , pode ser calculada por:

$$x_i = \left(\frac{C_T}{C_{TPH}} \right) \left(\frac{MM_{TPH}}{MM_i} \right), \quad (3.11)$$

em que:

- C_{TPH} = concentração total da mistura de TPH no solo [mg.kg⁻¹];
- MM_{TPH} = massa molecular da mistura de TPH [g.mol⁻¹].

Pelo fato de o modelo não considerar os fatores que atenuam as concentrações dos gases na zona não saturada do solo, quando o termo “fonte” necessita ser especificado na etapa de entrada de parâmetros no modelo, a recomendação é para que valores medidos de concentração de vapores sejam preferidos à entrada de concentrações totais do contaminante no solo, pois isso eliminaria a incerteza do modelo em estimar as concentrações de vapor na fonte a partir de equações de equilíbrio de particionamento.

3.6. Metodologia de avaliação de risco

As metodologias de avaliação de risco são baseadas em princípios de toxicologia humana e no conhecimento das propriedades físico-químicas e do comportamento ambiental dos contaminantes (CETESB, 2001). Em função dos altos custos das investigações ambientais, as metodologias de avaliação de risco propõem que as investigações sejam realizadas em etapas sequenciais. Usualmente, na primeira etapa (Etapa 1), as concentrações medidas no local são comparadas com valores genéricos de concentrações (ou valores orientadores), calculados com base no risco (à saúde humana ou ao meio ambiente) para um cenário de exposição bastante conservador. Tabelas com valores de referência estão disponíveis na legislação ambiental nacional e internacional.

Para a avaliação da rota de exposição inalação de vapores a partir de valores de concentração de gases no solo, o Guia para Avaliação da Intrusão de Vapores em Ambientes Fechados a partir de Água Subterrânea e Solos (*OSWER Draft Guidance for Evaluating the Vapor Intrusion to Indoor Air Pathway from Groundwater and Soils*), da USEPA (2002), fornece as máximas concentrações dos compostos BTEX nos gases do solo que oferecem risco de câncer na ordem de 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} , e índices de perigo iguais a 1, quando inalados em ambiente fechado. Estas concentrações são mostradas na Tabela 3.6. Vale dizer, neste momento, que um produto químico é considerado suficientemente tóxico ao ser humano, quando as concentrações de seus componentes puros oferecem um aumento no risco de desenvolvimento de câncer igual ou maior que 10^{-6} (ou seja, risco de 1 pessoa em 1.000.000, ou mais, de desenvolver câncer) ou um índice de perigo (*HI – Hazard Index*), no caso de

compostos não cancerígenos, maior ou igual a 1, indicativo de que poderão ocorrer efeitos indesejáveis à população exposta aos compostos tóxicos não cancerígenos.

TABELA 3.6 – Concentrações dos BTEX no ar confinado e nos gases do solo correspondentes a Fatores de Risco iguais a 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} e Índices de Perigo iguais a 1.

Composto	Concentração em ar confinado para satisfazer o Risco (R) e o Índice de Perigo (HI) ($C_{\text{indoor air}}$)		Concentração nos gases do solo, provenientes de contaminação pouco profunda, correspondente à concentração em ar confinado. ($C_{\text{soil gas}}$) Fator de atenuação = 0,1		Concentração nos gases do solo, provenientes de contaminação profunda, correspondente à concentração em ar confinado. ($C_{\text{soil gas}}$) Fator de atenuação = 0,01	
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppbv)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppbv)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppbv)
R = 10^{-4} e HI = 1						
Benzeno	$3,1 \times 10^1$	$9,8 \times 10^0$	$3,1 \times 10^2$	$9,8 \times 10^1$	$3,1 \times 10^3$	$9,8 \times 10^2$
Tolueno	$4,0 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$4,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$4,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$
Etilbenzeno	$2,2 \times 10^2$	$5,1 \times 10^1$	$2,2 \times 10^3$	$5,1 \times 10^2$	$2,2 \times 10^4$	$5,1 \times 10^3$
m-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
o-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
p-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
R = 10^{-5} e HI = 1						
Benzeno	$3,1 \times 10^0$	$9,8 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^1$	$9,8 \times 10^0$	$3,1 \times 10^2$	$9,8 \times 10^1$
Tolueno	$4,0 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$4,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$4,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$
Etilbenzeno	$2,2 \times 10^1$	$5,1 \times 10^0$	$2,2 \times 10^2$	$5,1 \times 10^1$	$2,2 \times 10^3$	$5,1 \times 10^2$
m-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
o-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
p-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
R = 10^{-6} e HI = 1						
Benzeno	$3,1 \times 10^{-1}$	$9,8 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^0$	$9,8 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^1$	$9,8 \times 10^0$
Tolueno	$4,0 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$4,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$4,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$
Etilbenzeno	$2,2 \times 10^0$	$5,1 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^1$	$5,1 \times 10^0$	$2,2 \times 10^2$	$5,1 \times 10^1$
m-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
o-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
p-Xileno	$7,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$

FONTE: USEPA (2002).

Nas duas primeiras colunas da Tabela 3.6 estão os valores orientadores para concentrações dos contaminantes medidos no ar confinado (*indoor air*). Quando apenas as concentrações de vapores no solo estão disponíveis e não são conhecidas as concentrações no ar confinado, usa-se um fator de atenuação (F) genérico para derivar valores orientadores das concentrações de gases no solo (colunas 3 e 4, ou 5 e 6, dependendo da profundidade da contaminação). Isto é necessário, pois concentrações de vapores no solo não caracterizam uma rota de exposição já que não estão disponíveis para o receptor, ao contrário das concentrações no ar confinado. Caso os

valores de vapores utilizados para a comparação (sejam eles medidos ou simulados) superem os valores orientadores genéricos deverá ser realizada uma segunda etapa, para a qual serão requisitadas mais informações sobre o sítio contaminado de modo que sejam derivados valores orientadores mais específicos para o local. No caso das concentrações de gases do solo, se estas superarem os valores orientadores genéricos, o risco e/ou o índice de perigo deverão ser calculados para as características específicas do local.

Salienta-se, no entanto, que a USEPA escolheu como fator de risco “padrão” o nível 10^{-5} , por ser o ponto do meio da faixa de risco tida como referência para compostos carcinogênicos (que vai de 10^{-4} a 10^{-6}). Além disso, a USEPA acredita que este valor seja o nível mais alto de risco provável de ser experienciado e que a maioria dos riscos estarão abaixo deste nível devido à natureza geralmente conservativa dos cenários de exposição e dos critérios de saúde (ASTM, 1995).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho foram obtidos a partir do monitoramento de dez campanhas de amostragem de vapores dos hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX na área experimental da Fazenda Ressacada, onde foi realizado um derramamento controlado de gasolina com etanol. Também foram simuladas as concentrações de BTEX na subsuperfície através do modelo matemático RISC 4.0 para que a diferença entre valores medidos e simulados pudesse ser avaliada.

4.1. Resultados de campo

Os resultados do monitoramento de campo indicaram que as maiores concentrações dos BTEX foram encontradas próximas à fonte (pontos B1 e A) e foram diminuindo com a distância da mesma na direção horizontal (pontos C e D). No sentido vertical (pontos B1, B2 e B3), foi observado que os maiores valores de concentração foram detectados no ponto B1, o mais próximo da superfície, conseqüentemente, o mais afastado da fonte nesta direção. Neste caso, a lona de proteção descrita no item 3.2 pode ter influenciado a retenção dos vapores nesta região. A Figura 4.1 mostra a distribuição espacial das concentrações gasosas de cada composto monitorado para as dez campanhas de amostragem. É importante lembrar que a fonte tem 1,0 m de comprimento na direção horizontal e está situada a 1,0 m de profundidade em relação ao nível do terreno. Os poços A e B estão localizados em suas extremidades, ou seja, em relação ao centro da fonte, o poço A está 0,50 m à montante e o B, 0,50 m à jusante; os poços C e D estão 1,5 m e 3,0 m à jusante, respectivamente. Os pontos A, B1, C e D estão situados a 0,5 m de profundidade e os pontos B2 e B3, a 0,75 m e 1,0 m, respectivamente. Ressalta-se também que todos os resultados apresentados neste estudo consideram a influência do etanol na volatilização dos compostos da gasolina.

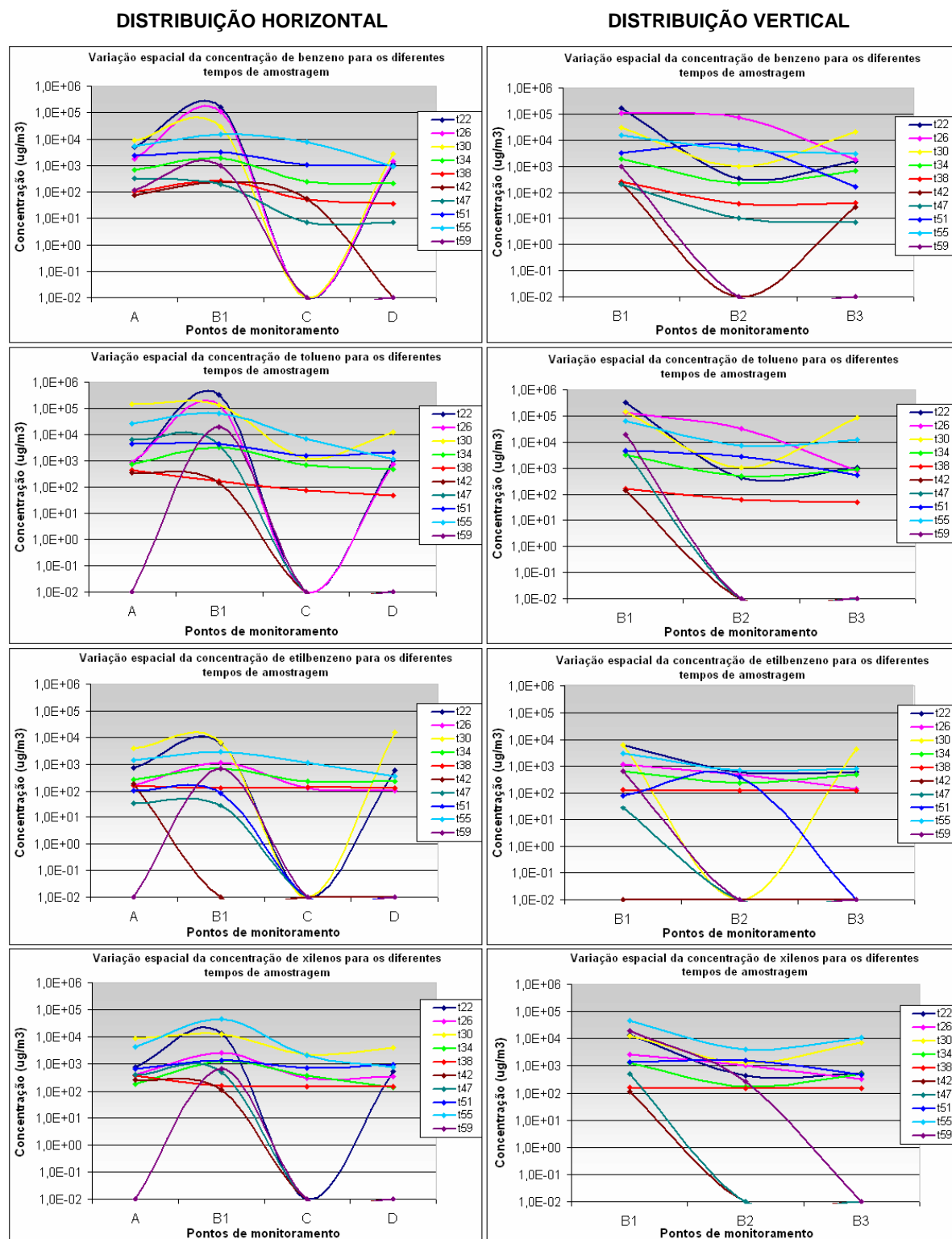


FIGURA 4.1 – Distribuição horizontal e vertical dos BTEX na área experimental.

As concentrações detectadas em cada ponto de monitoramento para as dez coletas podem ser observadas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Concentrações dos BTEX obtidas durante monitoramento em campo.

Ponto	Data Coleta	No. Coleta	Semanas ⁽¹⁾	Concentrações							
				Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Xilenos	
				($\mu\text{g.m}^{-3}$)	(ppmv) ⁽²⁾	($\mu\text{g.m}^{-3}$)	(ppmv)	($\mu\text{g.m}^{-3}$)	(ppmv)	($\mu\text{g.m}^{-3}$)	(ppmv)
A	27/05/05	1a.	22	4913,79	1,538	743,06	0,197	767,02	0,177	777,12	0,179
	22/06/05	2a.	26	1708,00	0,535	894,22	0,237	157,16	0,036	395,30	0,091
	20/07/05	3a.	30	8676,82	2,716	141766,71	37,619	3828,75	0,882	8755,93	2,017
	17/08/05	4a.	34	679,14	0,213	770,12	0,204	275,40	0,063	180,90	0,042
	16/09/05	5a.	38	97,47	0,031	428,36	0,114	157,60	0,036	367,07	0,085
	14/10/05	6a.	42	73,56	0,023	355,82	0,094	179,35	0,041	269,74	0,062
	15/11/05	7a.	47	317,12	0,099	6282,90	1,667	35,90	0,008	406,60	0,094
	14/12/05	8a.	51	2376,58	0,744	4508,82	1,196	103,63	0,024	691,77	0,159
	09/01/06	9a.	55	5390,90	1,687	25546,80	6,779	1449,10	0,334	4287,60	0,987
	07/02/06	10a.	59	113,80	0,036	⁽³⁾ N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
B1	27/05/05	1a.	22	162474,45	50,858	322828,31	85,664	6054,34	1,394	13829,48	3,185
	22/06/05	2a.	26	109050,00	34,135	134522,01	35,696	1146,43	0,264	2577,19	0,594
	20/07/05	3a.	30	29556,36	9,252	139543,10	37,029	6460,09	1,488	12496,18	2,878
	17/08/05	4a.	34	1836,86	0,575	3238,82	0,859	677,07	0,156	1251,65	0,288
	16/09/05	5a.	38	251,34	0,079	166,99	0,044	129,89	0,030	154,85	0,036
	14/10/05	6a.	42	222,63	0,070	143,55	0,038	N/D	N/D	111,87	0,028
	15/11/05	7a.	47	200,90	0,063	4241,00	1,125	27,20	0,006	517,80	0,119
	14/12/05	8a.	51	3159,56	0,989	4520,03	1,199	80,81	0,019	1342,86	0,309
	09/01/06	9a.	55	15548,90	4,867	65163,40	17,291	2930,70	0,675	45983,90	10,591
	07/02/06	10a.	59	998,30	0,312	19367,80	5,139	673,40	0,155	19673,20	4,531
B2	27/05/05	1a.	22	333,73	0,104	417,17	0,111	592,70	0,137	429,80	0,099
	22/06/05	2a.	26	71493,00	22,379	33044,01	8,768	495,75	0,114	1047,33	0,241
	20/07/05	3a.	30	1001,10	0,313	1048,03	0,278	N/D	N/D	1236,20	0,285
	17/08/05	4a.	34	212,98	0,067	507,89	0,135	230,70	0,053	165,74	0,038
	16/09/05	5a.	38	37,82	0,012	62,75	0,017	127,18	0,029	151,07	0,035
	14/10/05	6a.	42	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	15/11/05	7a.	47	10,20	0,003	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	14/12/05	8a.	51	6122,59	1,916	2787,37	0,740	395,35	0,091	1568,51	0,361
	09/01/06	9a.	55	4427,10	1,386	7232,20	1,919	709,20	0,163	4033,00	0,929
	07/02/06	10a.	59	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	261,90	0,060
B3	27/05/05	1a.	22	1487,94	0,466	1060,50	0,281	613,79	0,141	544,92	0,126
	22/06/05	2a.	26	1734,00	0,543	750,88	0,199	140,30	0,032	332,70	0,077
	20/07/05	3a.	30	21168,73	6,626	88034,28	23,360	4206,81	0,969	7097,97	1,635
	17/08/05	4a.	34	652,85	0,204	915,70	0,243	475,78	0,110	512,06	0,118
	16/09/05	5a.	38	40,67	0,013	48,85	0,013	128,13	0,030	147,84	0,034
	14/10/05	6a.	42	27,65	0,009	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	15/11/05	7a.	47	7,00	0,002	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	14/12/05	8a.	51	159,80	0,050	539,95	0,143	N/D	N/D	456,42	0,105
	09/01/06	9a.	55	2995,70	0,938	11865,40	3,149	830,30	0,191	11164,40	2,571
	07/02/06	10a.	59	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
C	27/05/05	1a.	22	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	22/06/05	2a.	26	N/D	N/D	N/D	N/D	129,13	0,030	307,20	0,071
	20/07/05	3a.	30	N/D	N/D	1206,80	0,320	N/D	N/D	2190,50	0,504
	17/08/05	4a.	34	248,55	0,078	669,02	0,178	237,46	0,055	390,11	0,090
	16/09/05	5a.	38	51,18	0,016	75,97	0,020	134,46	0,031	152,83	0,035
	14/10/05	6a.	42	55,02	0,017	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	15/11/05	7a.	47	6,90	0,002	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	14/12/05	8a.	51	1083,97	0,339	1605,23	0,426	N/D	N/D	702,34	0,162
	09/01/06	9a.	55	7992,50	2,502	7037,50	1,867	1143,30	0,263	2069,80	0,477
	07/02/06	10a.	59	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
D	27/05/05	1a.	22	1113,24	0,348	966,90	0,257	604,84	0,139	542,63	0,125
	22/06/05	2a.	26	1401,00	0,439	737,92	0,196	102,77	0,024	342,51	0,079
	20/07/05	3a.	30	2658,86	0,832	12739,04	3,380	15470,63	3,563	3936,38	0,907
	17/08/05	4a.	34	216,06	0,068	468,52	0,124	228,97	0,053	140,87	0,032
	16/09/05	5a.	38	35,39	0,011	46,06	0,012	128,80	0,030	143,25	0,033
	14/10/05	6a.	42	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	15/11/05	7a.	47	6,80	0,002	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	14/12/05	8a.	51	946,56	0,296	2128,43	0,565	N/D	N/D	966,41	0,223
	09/01/06	9a.	55	882,40	0,276	1190,50	0,316	352,90	0,081	752,20	0,173
	07/02/06	10a.	59	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

Notas: (1) Quantidade de semanas após a liberação da gasolina na fonte; (2) A conversão da concentração de massa por volume para partes por volume é baseada na Lei dos Gases Ideais e é mostrada no Apêndice C; (3) N/D significa que o composto não foi detectado.

A variação das concentrações dos compostos BTEX, ao longo do tempo, nos seis pontos de monitoramento, pode ser visualizada na Figura 4.2.

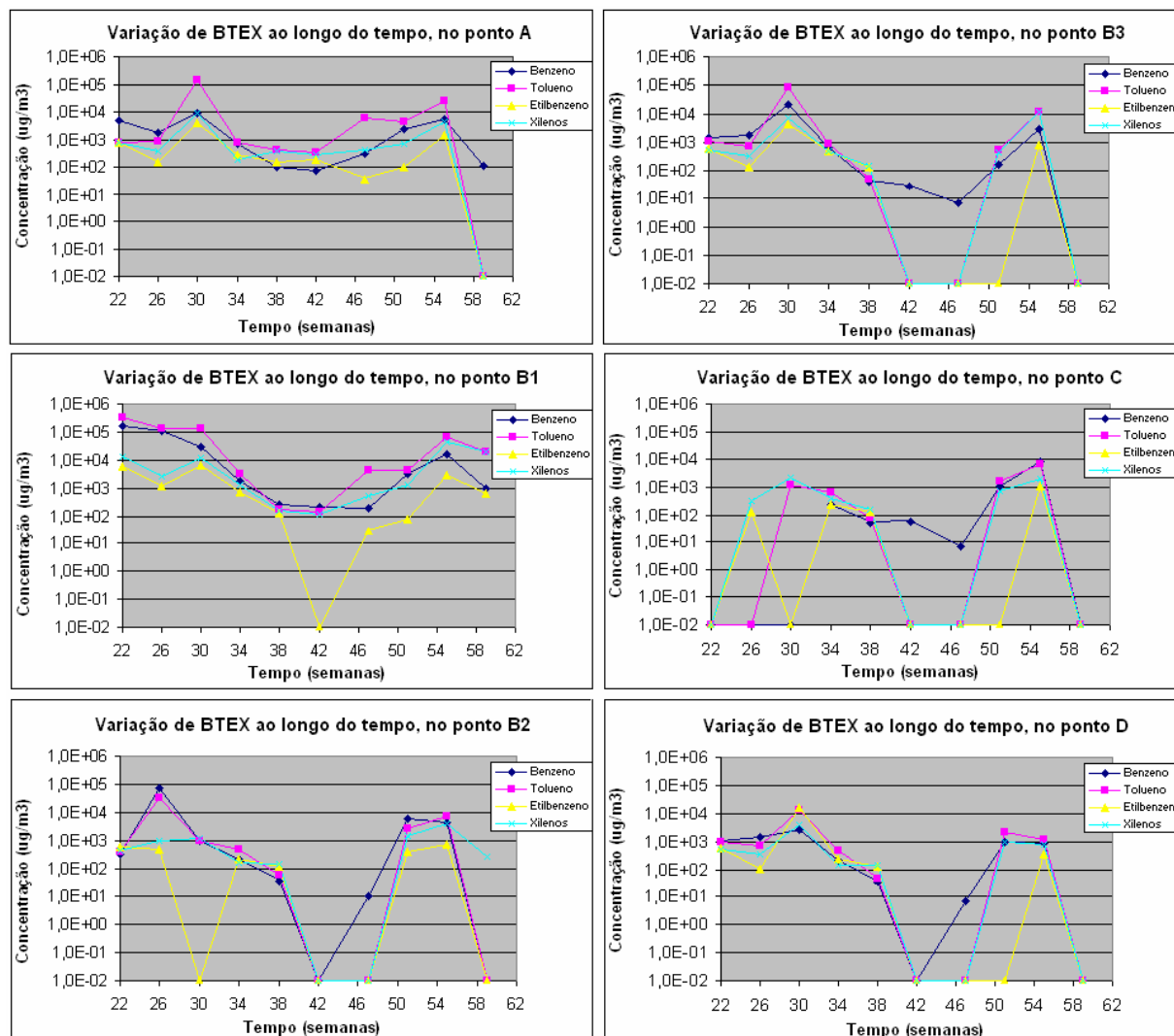


FIGURA 4.2 – Concentrações dos BTEX obtidas durante monitoramento em campo.

As curvas apresentaram tendências semelhantes de comportamento ao longo do tempo. As maiores concentrações foram observadas até a 30^a semana após a liberação da gasolina na fonte. Nesta fase, os valores de concentração nos pontos A e B1 variaram suas ordens de grandeza entre 10² e 10⁵ e, nos pontos B2, B3, C e D, entre 10² e 10⁴. No período entre as 30^a e 50^a semanas, as concentrações tiveram seus valores diminuídos com o passar do tempo, apresentando valores na ordem de 10³ até 10¹ para os pontos A e B1, entre 10² e 10¹ para os pontos B2 e B3, chegando a valores na ordem de 10⁰ para os pontos C e D. A partir da 51^a semana verificou-se aumento

das concentrações em ordens de grandeza equivalentes às detectadas nas primeiras campanhas de coleta: entre 10^3 e 10^4 para os pontos A e B1 e entre 10^2 e 10^4 para os demais pontos. No último monitoramento realizado, após 59 semanas do derramamento, foram detectadas concentrações da ordem de 10^2 e 10^4 somente para os pontos A, B1 e B2. A Tabela 4.2 mostra as máximas e mínimas concentrações detectadas para cada composto, em cada ponto de monitoramento.

TABELA 4.2 – Concentrações máximas e mínimas dos BTEX detectadas em cada ponto de monitoramento.

Ponto	Composto	Concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		Coleta ⁽¹⁾ Max / Min
		Máxima	Mínima	
A	Benzeno	$8,68 \times 10^3$	$7,36 \times 10^1$	3a. / 6a.
	Tolueno	$1,42 \times 10^5$	$3,56 \times 10^2$	3a. / 6a.
	Etilbenzeno	$3,83 \times 10^3$	$3,59 \times 10^1$	3a. / 7a.
	Xilenos	$8,76 \times 10^3$	$1,81 \times 10^2$	3a. / 4a.
B1	Benzeno	$1,62 \times 10^5$	$2,01 \times 10^2$	1a. / 7a.
	Tolueno	$3,23 \times 10^5$	$1,44 \times 10^2$	1a. / 6a.
	Etilbenzeno	$6,46 \times 10^3$	$2,72 \times 10^1$	3a. / 7a.
	Xilenos	$4,60 \times 10^4$	$1,12 \times 10^2$	9a. / 6a.
B2	Benzeno	$7,15 \times 10^4$	$1,02 \times 10^1$	2a. / 7a.
	Tolueno	$3,30 \times 10^4$	$6,28 \times 10^1$	2a. / 5a.
	Etilbenzeno	$7,09 \times 10^2$	$1,27 \times 10^2$	9a. / 5a.
	Xilenos	$4,03 \times 10^3$	$1,51 \times 10^2$	9a. / 5a.
B3	Benzeno	$2,12 \times 10^4$	$7,00 \times 10^0$	3a. / 7a.
	Tolueno	$8,80 \times 10^4$	$4,89 \times 10^1$	3a. / 5a.
	Etilbenzeno	$4,21 \times 10^3$	$1,28 \times 10^2$	3a. / 5a.
	Xilenos	$1,12 \times 10^4$	$1,48 \times 10^2$	9a. / 5a.
C	Benzeno	$7,99 \times 10^3$	$6,90 \times 10^0$	9a. / 7a.
	Tolueno	$7,04 \times 10^3$	$7,60 \times 10^1$	9a. / 5a.
	Etilbenzeno	$1,14 \times 10^3$	$1,29 \times 10^2$	9a. / 2a.
	Xilenos	$2,19 \times 10^3$	$1,53 \times 10^2$	3a. / 5a.
D	Benzeno	$2,66 \times 10^3$	$6,80 \times 10^0$	3a. / 7a.
	Tolueno	$1,27 \times 10^4$	$4,61 \times 10^1$	3a. / 5a.
	Etilbenzeno	$1,55 \times 10^4$	$1,03 \times 10^2$	3a. / 2a.
	Xilenos	$3,94 \times 10^3$	$1,41 \times 10^2$	3a. / 4a.

Nota: (1) Número da coleta em que foram detectadas as máximas e mínimas concentrações.

4.1.1. Fatores de interferência na variação das concentrações dos vapores no solo.

As variações nas concentrações dos compostos BTEX na fase gasosa do solo podem ter sido influenciadas por diversos fatores. Processos como a biodegradação, a sorção e a diluição são os principais responsáveis pela atenuação dos compostos

gasosos na zona não saturada do solo. Fatores ambientais, como a temperatura e a pluviometria, também influem nestas variações de concentração, pois interferem nas principais propriedades físico-químicas que controlam a tendência à evaporação dos compostos.

Temperatura:

A pressão de vapor, por exemplo, é altamente dependente da temperatura, podendo ter seu valor alterado em mais de uma ordem de grandeza quando ocorrem mudanças na temperatura ambiente (SCHWARZENBACH, 1993). No entanto, Gasparim et al. (2005) demonstraram que a influência da radiação solar na temperatura do solo somente é significativa para os primeiros 20 cm de profundidade. A partir desta profundidade, a temperatura passa a apresentar pequenas variações e, aos 40 cm, a amplitude geotérmica é mínima durante todas as horas do dia. Isso significa que, mesmo que sejam detectadas altas temperaturas no ambiente durante o dia, as maiores amplitudes no solo serão verificadas somente até os 20 cm de profundidade. Gasparim et al. (2005) também verificaram que no verão (principalmente entre os meses de dezembro e março) a temperatura média mensal no solo é maior nas pequenas profundidades, enquanto que, no inverno (entre os meses de abril e junho), as maiores temperaturas são observadas nas maiores profundidades, fato que se explica devido à retenção de energia calorífica pelo solo.

Entre inverno e verão, porém, a temperatura média do solo varia. Johnson e Perrott (1991) estudaram o transporte de alguns vapores da gasolina no solo, em Portland, no Estado de Oregon, nos Estados Unidos, e constataram que, com a diminuição de, aproximadamente, 10°C da temperatura do solo, durante o inverno, as concentrações dos vapores também diminuíram com o tempo.

Analisando os dados de temperatura disponibilizados no *site* do Laboratório de Hidrologia (LABHIDRO) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC (Figura 4.3), notou-se que os períodos correspondentes às campanhas 7, 8, 9 e 10 (referentes aos meses de novembro/05, dezembro/05, janeiro/06 e fevereiro/06, respectivamente) foram caracterizados pelo aumento da temperatura média atmosférica em relação aos demais períodos monitorados. Destacam-se os períodos

referentes às campanhas 8 e 9 em que foram observadas altas temperaturas durante todo o dia, céu aberto e radiações extremas.

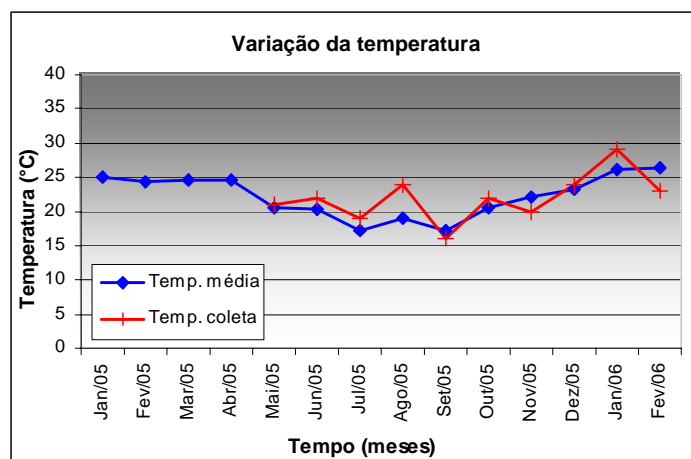


FIGURA 4.3 – Temperaturas medidas durante as coletas e as médias mensais obtidas na estação da UFSC.

Pluviometria:

Já a pluviometria tem papel importante na variação do nível do lençol freático na área do experimento. Esta variação é um fator de grande influência na volatilização dos compostos na zona não saturada do solo, pois, nos casos em que o excesso de chuva contribui para a elevação do nível da água subterrânea a ponto de encobrir a fonte de contaminação, compostos como os BTEX, com constantes da Lei de Henry menores que 1,0, preferem ficar dissolvidos a manterem-se na fase gasosa (TPHCWG, 1997). Além disso, o transporte dos gases através do meio aquoso torna-se mais difícil devido à baixa difusão molecular (em torno de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) destes compostos na água. Ao contrário, quando o nível do lençol encontra-se mais baixo que a profundidade onde foi realizada a contaminação, deixando a fonte exposta, o particionamento dos compostos para o ar do solo é favorecido.

Como não foram medidas as variações do nível do freático para o período de monitoramento, construiu-se um gráfico (Figura 4.4), a partir dos dados de pluviometria fornecidos pelo Aeroporto Hercílio Luz, com a quantidade de chuva acumulada semanalmente durante todo o período em que foram realizadas as coletas das amostras (de maio/2005 a fevereiro/2006). Neste gráfico também foram colocadas

as concentrações dos BTEX totais detectadas em cada coleta, para cada um dos pontos localizados próximos à fonte.

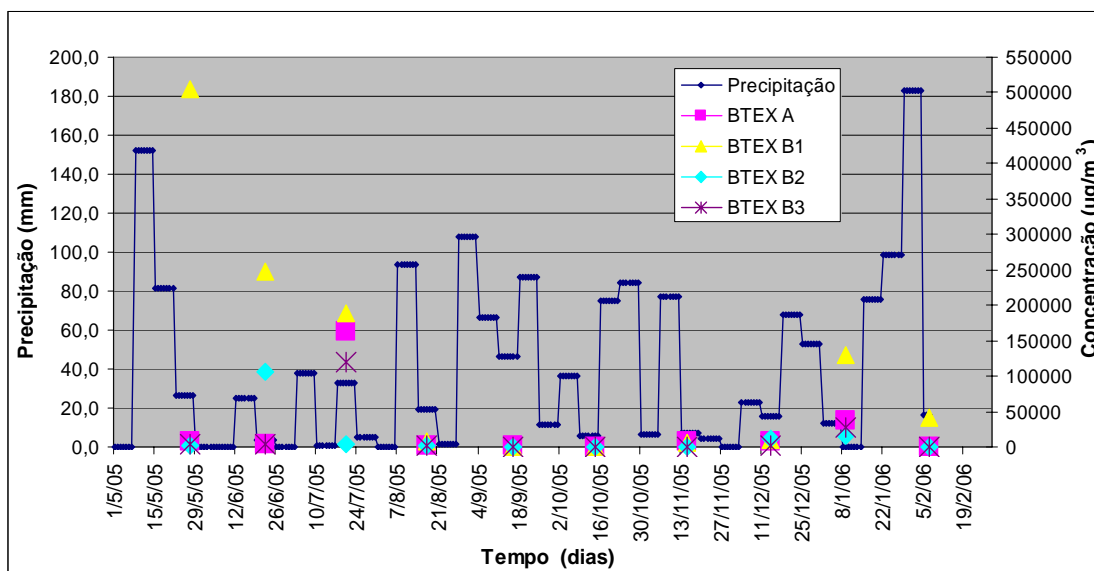


FIGURA 4.4 – Precipitação em mm entre as campanhas de amostragem.

Não foi possível estabelecer uma relação direta entre a ocorrência de chuva e as variações nas concentrações devido à ausência de dados que comprovassem a elevação do nível da água subterrânea no local, no entanto, nota-se, pela Figura 4.4, que nos períodos em que ocorreu chuva foi menor, como nos meses de junho e julho, as concentrações detectadas dos BTEX totais apresentaram valores maiores em relação aos períodos subsequentes; já o período entre os meses de agosto e outubro, em que se observou uma maior frequência de chuva, os valores das concentrações mantiveram-se próximos a zero ou então as concentrações nem foram detectadas. Constatou-se, porém, que as semanas subsequentes à 9ª campanha de coleta (realizada no dia 09/01/2006) até a data da 10ª campanha (dia 07/02/2006) foram caracterizadas por chuvas intensas (choveu o equivalente a 374 mm somente durante essas quatro semanas, principalmente nos setes dias que antecederam a última coleta, em que foi constatada uma precipitação acumulada de, aproximadamente, 200 mm). O excesso de chuva deste período fez com que o nível do lençol freático na área do experimento alcançasse valores medidos (nos dias 01 e 02 de fevereiro) próximos a 0,77 m de profundidade em relação ao nível do terreno. Foi a primeira vez que pequenos volumes de água ficaram retidos nos Erlenmeyers durante a amostragem, um

indicativo de que o nível da água subterrânea chegou a atingir os diferentes pontos de monitoramento de vapor, o que, provavelmente, pode ter favorecido o particionamento dos compostos para a fase dissolvida e, desta forma, impedido a detecção da maioria das concentrações dos vapores nesta campanha.

Ao contrário disto, nas campanhas 8 e 9 (referentes aos meses de dezembro/2005 e janeiro/2006), a baixa precipitação dos períodos que antecederam estas coletas pode ter contribuído para o rebaixamento do nível da água subterrânea na área do experimento, apesar de não se terem dados a respeito, e favorecido a exposição da fonte, o que pode ter levado a valores detectados de concentração tão altos nestas campanhas.

É importante ressaltar, porém, que, mesmo com os dados da variação do nível do lençol subterrâneo, talvez não fosse possível estabelecer uma relação direta entre este parâmetro e a variação das concentrações nos gases do solo devido à ocorrência da biodegradação dos compostos BTEX nesta fase de vapor. O ideal seria a utilização de um traçador volátil não biodegradável para a comprovação deste fenômeno.

4.1.2. Comparação das concentrações na fase de vapor e na fase dissolvida

Além da presença de vapores, a existência da fonte de contaminação também pode ser comprovada pela concentração dos compostos BTEX na fase dissolvida. A Figura 4.5 mostra as concentrações destes contaminantes dissolvidos na água subterrânea da área experimental para os mesmos períodos de amostragem dos vapores⁴. Estas concentrações foram analisadas em dois poços, escolhidos por estarem mais próximos dos poços de monitoramento de vapores (PMVs), um localizado sobre a fonte (poço F) e outro, entre os PMVs C e D, numerado como 4 (poço 4), como mostra a Figura 4.6. O nível escolhido foi o mais próximo da superfície (n = 2,3 m).

⁴ As concentrações dissolvidas foram monitoradas pela equipe do experimento da biorremediação ativa.

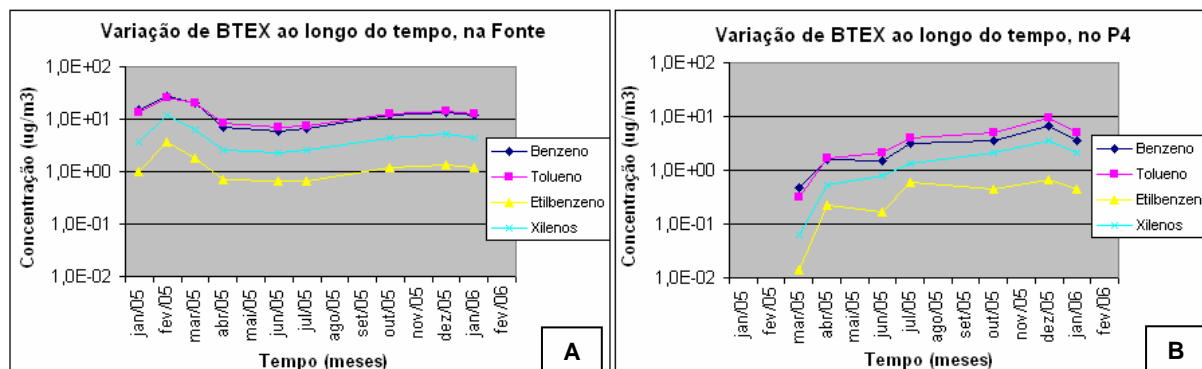


FIGURA 4.5 – Concentrações dissolvidas dos BTEX: A) na fonte. B) no P4.

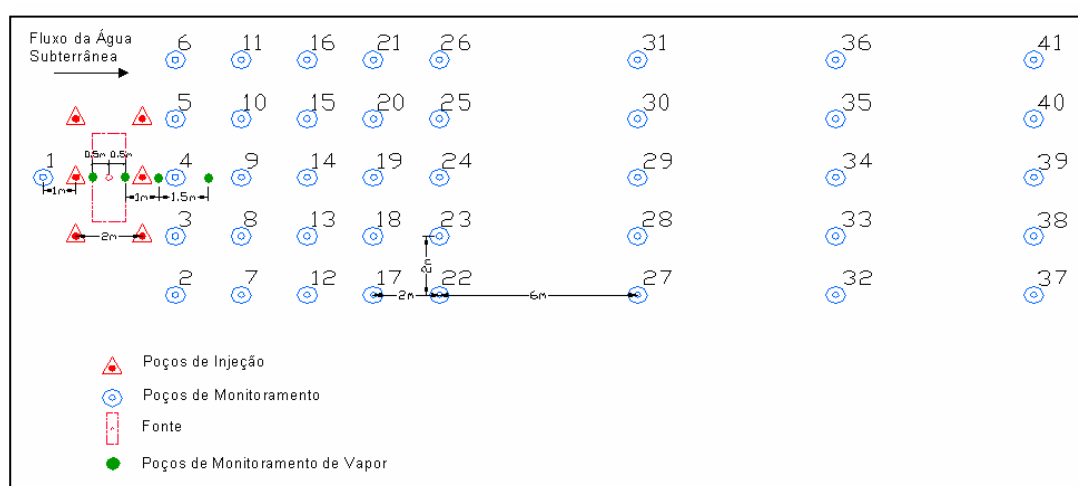


FIGURA 4.6 – Distribuição dos poços de monitoramento da água subterrânea (PMs), dos poços de injeção de nitrato (PIs) e de monitoramento de vapores (PMVs).

Observou-se que na fonte (Figura 4.5 A) as concentrações mantiveram-se praticamente constantes, sempre com as mesmas ordens de grandeza para os mesmos compostos. Já no poço P4 (Figura 4.5 B), as concentrações na água foram aumentando até o mês de julho e tenderam a uma constância nos meses seguintes. Sabe-se, no entanto, que uma comparação direta entre os valores dissolvidos e os da fase de vapor não pode ser estabelecida devido às diferenças de comportamento dos compostos nestes dois meios. A geologia do local, por exemplo, é um parâmetro que controla o movimento dos contaminantes através da zona vadosa. Como dito no item 2.2.2, a existência de camadas impermeáveis, caminhos preferenciais, matéria orgânica e umidade ao longo da zona vadosa influenciam a migração dos vapores através do solo, não representando, necessariamente, a distribuição dos contaminantes na fase dissolvida. Contudo, é possível perceber, através da análise dos gráficos das Figuras

4.5 e 4.2, que os compostos dissolvidos estão sempre presentes na região da fonte, em concentrações praticamente constantes, e que, ao contrário, as concentrações dos compostos na fase gasosa dependem muito mais da existência do produto puro e de sua interação direta com o ar do solo, conforme a variação do nível do lençol freático. Percebe-se, portanto, que a importância em se detectar as concentrações dos compostos voláteis está na localização da fonte e na determinação da concentração dos voláteis para a quantificação do risco associado à rota de exposição via inalação.

4.1.3. Coeficiente de atenuação dos vapores no solo.

Observando as curvas obtidas a partir dos resultados de campo (Figura 4.2), percebe-se que, para o período em que há decaimento das concentrações dos vapores dos compostos monoaromáticos (que vai do início do monitoramento (22^a semana) até, aproximadamente, a 47^a semana após a liberação da gasolina na fonte), a distribuição dos pontos aproxima-se de uma curva exponencial, assim como a curva da variação da concentração dos mesmos compostos, no tempo, quando dissolvidos em água e biodegradados segundo uma cinética de primeira ordem. Desta forma, partindo-se desta aproximação, utilizou-se a Equação 3.2 para a determinação do coeficiente de atenuação, η , destes contaminantes na zona vadosa do solo. O ponto escolhido para essa determinação foi o B1, pois, além de ser um dos pontos mais próximos à fonte, foi o que apresentou os maiores valores detectados de concentração. O fato de os compostos voláteis ficarem acumulados neste ponto, provavelmente por influência da lona de proteção, torna esta região uma das mais expressivas com relação à atenuação existente no local. A Figura 4.7 mostra os coeficientes obtidos a partir da aplicação da Equação 3.2 somente para o período em que houve decréscimo das concentrações, ou seja, as concentrações obtidas nas campanhas 8, 9 e 10 não foram consideradas.

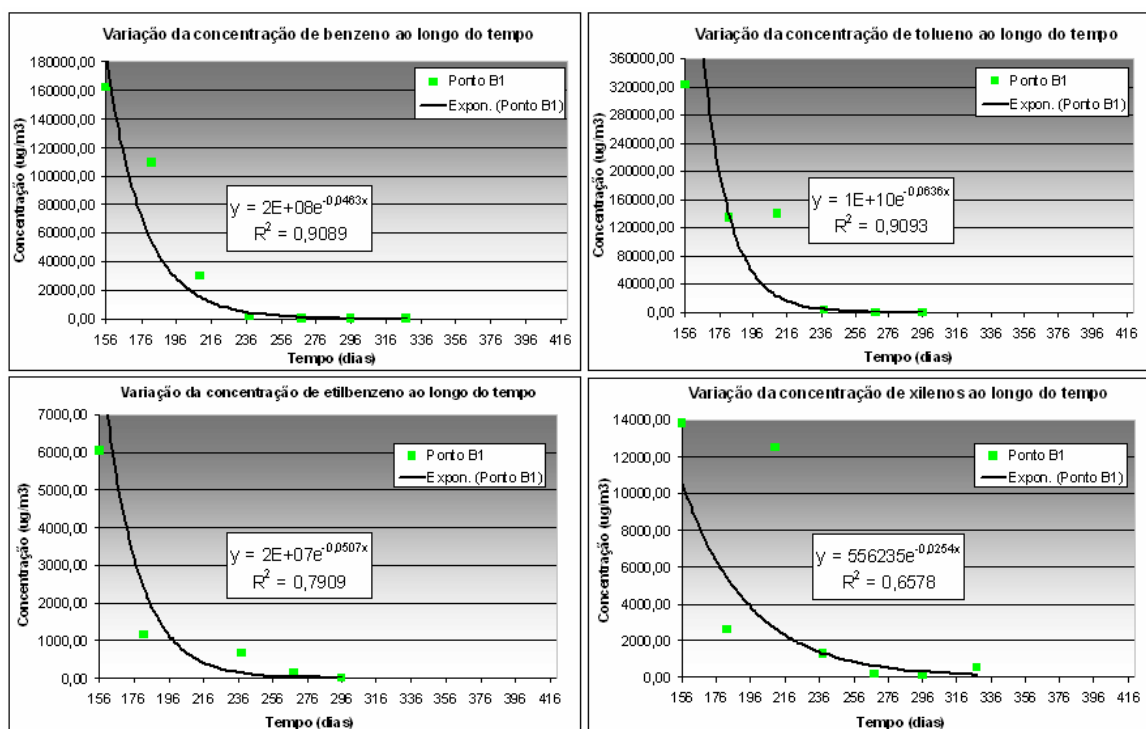


FIGURA 4.7 – Curvas para determinação do coeficiente de atenuação dos vapores de BTEX no solo.

Os valores dos coeficientes de atenuação determinados para cada composto pode ser visualizado na Tabela 4.3. Nela, também estão disponíveis os valores dos tempos de meia vida de cada composto, determinados a partir dos coeficientes de atenuação, conforme a Equação 3.3.

TABELA 4.3 – Coeficientes de atenuação e tempos de meia-vida determinados.

Composto	Coeficiente de atenuação, η [dias ⁻¹]	Tempo de meia vida [dias]
Benzeno	0,0463	14,97
Tolueno	0,0636	10,90
Etilbenzeno	0,0507	13,67
Xilenos	0,0254	27,29

As taxas de atenuação determinadas para os BTEX indicam que o tolueno e o etilbenzeno são os compostos que mais rapidamente diminuem suas concentrações na fase gasosa do solo, seguidos do benzeno e dos xilenos. No entanto, ressalta-se que estas taxas são específicas para o local de estudo e que elas podem variar conforme variem os fatores que influenciam os processos de atenuação como a concentração dos

contaminantes na fonte, a umidade existente no solo, e, principalmente, conforme as flutuações no nível do lençol freático na região da fonte.

4.2. Resultados das simulações

Para que a comparação com os valores medidos pudesse ser estabelecida, foram simuladas as concentrações dos compostos BTEX nos pontos B1 e B3 da zona não saturada do solo. Estes pontos foram escolhidos por estarem situados logo acima da fonte de contaminação, pois o modelo não simula o deslocamento lateral dos vapores. Assim como explicado no item 3.5, estes pontos estão situados abaixo da superfície e, para que haja exposição dos contaminantes ao ser humano e, conseqüentemente, risco à saúde, os vapores destas regiões precisam atingir a superfície, possibilitando a inalação dos compostos, seja em ambiente aberto ou em ambiente fechado. Desta forma, para que o processo de simulação pudesse ser concretizado, uma rota de exposição deveria ser utilizada e, então, a rota escolhida foi “inalação em ambiente interno” por ser a mais conservadora em termos de risco à saúde humana. Além disso, esta rota considera a existência de uma edificação sobre a superfície. Esta consideração é importante, pois a presença de uma camada “impermeável” sobre a fonte de contaminação diminui a influência do gradiente de pressão que governa o transporte advectivo dos vapores (predominando o transporte difusivo) e da infiltração direta da água da chuva na área, responsável pelo lixiviamento dos contaminantes. Estas duas características retratam o que realmente acontece na área do experimento já que esta foi coberta com uma lona plástica especial de 200 μ . O modelo de volatilização utilizado foi o de Johnson-Ettinger, que considera a difusão como sendo o principal processo de transporte dos vapores através da zona vadosa do solo, em estado estacionário e em uma única direção (SPENCE e WALDEN, 2001). O cenário utilizado na simulação e os principais dados de entrada podem ser visualizados na Figura 4.8 e na Tabela 4.4, respectivamente.

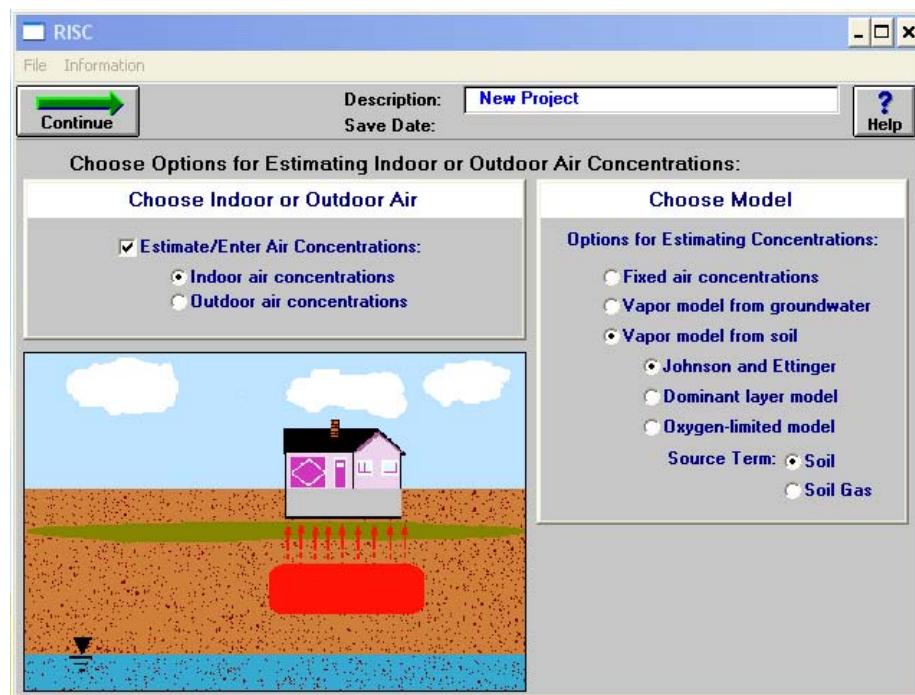


FIGURA 4.8 – Cenário de simulação de vapor do modelo RISC 4.0.

TABELA 4.4 – Principais dados de entrada para a simulação dos vapores no RISC 4.0.

Parâmetro	Valor
Compostos simulados	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos totais
Rota de exposição	Ar
Modelo de transporte do vapor ⁽¹⁾	Modelo de Johnson-Ettinger
Porosidade total	40% (medido)
Umidade na zona não saturada	8% acima de 0,75 m de profundidade e 19% na região da fonte.
Densidade do solo seco	1,70 g.cm ⁻³ (estimado para areia fina)
Fração de carbono orgânico no solo	0,8% (medido)
Fundação acima do ponto receptor	Com 0,50 m de espessura para o ponto B1 e 1,0 m para o ponto B3, ambas com porosidade e umidade iguais as do solo.
Concentração mássica de TPH na fonte	60.000 mg _{TPH} / kg _{solo} (estimado)
Concentração mássica dos BTEX na fonte	354 mg _{benzeno} / kg _{solo} (calculado ⁽²⁾); 1.963 mg _{tolueno} / kg _{solo} (calculado ⁽²⁾); 688 mg _{etilbenzeno} / kg _{solo} (calculado ⁽²⁾); 3.826 mg _{xilenos} / kg _{solo} (calculado ⁽²⁾)
Peso molecular de TPH na mistura	95,0 g/mol (para gasolina);
Tempo de simulação	1 a 10 anos.

Notas: (1) A advecção foi desconsiderada. O mecanismo de transporte predominante foi a difusão. (2) Conforme as porcentagens de cada composto na composição da gasolina comercial brasileira, calculadas por Fernandes (1997).

Os resultados de concentração encontrados, tanto a 0,50 m quanto a 1,0 m de profundidade (pontos B1 e B3, respectivamente), foram constantes durante todo o tempo de simulação, uma vez que o modelo assume que não há variação da

concentração ao longo do tempo (estado estacionário), e iguais, pois, como o processo de transporte predominante é o difusivo, a distância entre os pontos não foi suficiente para que diferenças significativas pudessem ser observadas (Figura 4.9). Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.5. As concentrações foram fornecidas pelo modelo em $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ e a conversão desta unidade para $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ aumenta em 3 ordens a grandeza dos valores de cada composto.

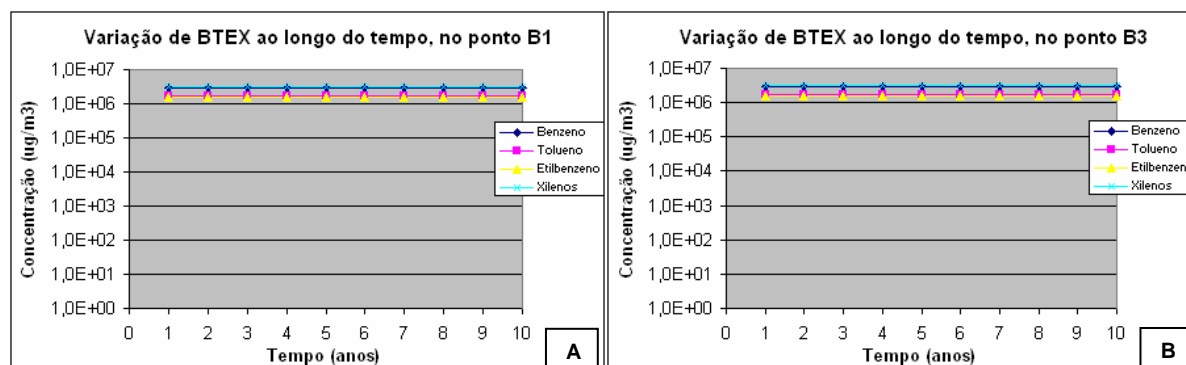


FIGURA 4.9 – Concentrações de BTEX simuladas no modelo RISC 4.0: A) no ponto B1. B) no ponto B3.

TABELA 4.5 – Resultados das simulações dos vapores no RISC 4.0.

Composto	Concentração	
	[$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
Benzeno	$2,87 \times 10^3$	$2,87 \times 10^6$
Tolueno	$1,69 \times 10^3$	$1,69 \times 10^6$
Etilbenzeno	$1,60 \times 10^3$	$1,60 \times 10^6$
Xilenos	$3,28 \times 10^3$	$3,28 \times 10^6$

Os valores simulados para as concentrações dos BTEX, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, apresentaram ordens de grandeza próximas a 10^6 . Assim como descrito no subitem 3.5.1, a estimativa das concentrações dos vapores na região da fonte foi realizada através da Lei de Raoult, a partir da fração molar de cada componente de interesse e, como o modelo não considera a diminuição da fonte de contaminação ao longo do tempo, as frações molares mantiveram-se constantes e, conseqüentemente, as concentrações dos vapores na região da fonte com o passar do tempo. Além disso, como se trata de um modelo em estado estacionário, não foram considerados os fatores

de atenuação na zona não saturada durante a simulação e, desta forma, os valores de concentração dos vapores nos pontos de interesse permaneceram constantes durante todo o período de simulação.

O modelo RISC 4.0, assim como a maioria dos modelos matemáticos utilizados em avaliações de risco, não considera a presença do etanol na gasolina, fator que aumenta a tendência à volatilização dos compostos, e também não considera o deslocamento lateral dos vapores através da zona não saturada do solo, somente o movimento vertical entre a fonte e um ponto situado diretamente acima desta.

4.3. Comparação entre resultados de campo e simulados

Analisando os valores medidos nos pontos mais próximos da região da fonte (pontos A, B1, B2 e B3), verificou-se que o maior valor foi quantificado para o tolueno, no ponto B1 ($3,23 \times 10^5 \mu\text{g.m}^{-3}$), 5 meses após a liberação da gasolina, e o menor, para o benzeno, no ponto B3 ($7,00 \times 10^0 \mu\text{g.m}^{-3}$), passados 11 meses do início da contaminação. Os maiores e menores valores de concentração obtidos em campo para cada BTEX, nos pontos citados, podem ser visualizados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Máximas e mínimas concentrações detectadas em campo e simuladas para os BTEX.

Composto	Concentrações medidas ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		Ponto Max / Min	Coleta Max / Min	Concentrações simuladas ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
	Máximas	Mínimas			
Benzeno	$1,62 \times 10^5$	$7,00 \times 10^0$	B1 / B3	1a. / 7a.	$2,87 \times 10^6$
Tolueno	$3,23 \times 10^5$	$4,89 \times 10^1$	B1 / B3	1a. / 5a.	$1,69 \times 10^6$
Etilbenzeno	$6,46 \times 10^3$	$2,72 \times 10^1$	B1 / B1	3a. / 7a.	$1,60 \times 10^6$
Xilenos	$4,60 \times 10^4$	$1,12 \times 10^2$	B1 / B1	9a. / 6a.	$3,28 \times 10^6$

Comparando-se estes valores de campo aos valores simulados de concentração pelo modelo RISC 4.0, percebe-se uma diferença que varia de 1 a 6 ordens de grandeza (Tabela 4.6). Isso significa que durante todo o período de monitoramento dos vapores, que vai de 5 a 15 meses após a geração da fonte contaminante, os valores simulados sempre se apresentaram superiores aos valores medidos.

A Figura 4.10, a seguir, revela as diferenças de comportamento, ao longo do tempo, entre as concentrações de BTEX medidas em campo e as concentrações simuladas no modelo RISC 4.0. É importante destacar que o tempo mínimo de simulação do modelo é de 1 ano e que os menores valores medidos em campo, no entanto, foram detectados entre 8 e 11 meses após a liberação do combustível na área experimental (ou seja, entre as campanhas denominadas 4 e 7). A partir deste princípio, se comparados os resultados da simulação somente com os valores de concentração medidos a partir de 12 meses do início da geração dos vapores, percebe-se que os valores simulados continuaram superiores aos medidos, mesmo tendo-se detectado altas concentrações dos compostos de interesse nas últimas campanhas de coleta (campanhas 8 e 9). Neste caso, os valores simulados apresentaram-se superiores de 2 a 4 ordens de grandeza.

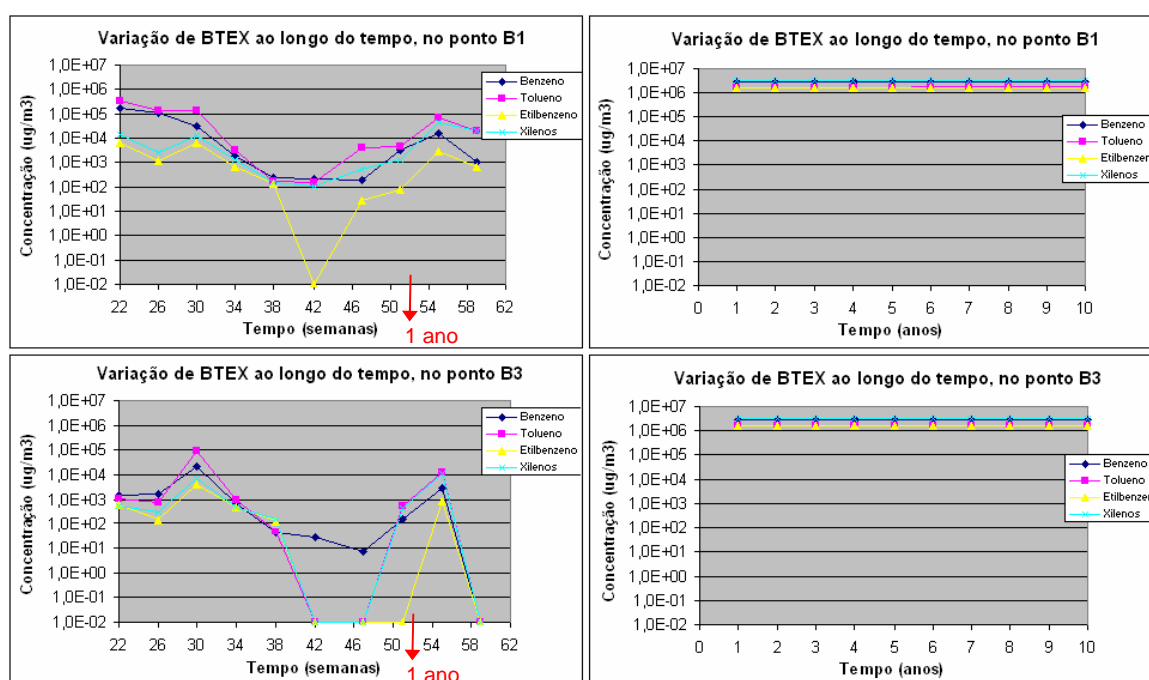


FIGURA 4.10 – Comparações entre os gráficos de variação das concentrações de BTEX no tempo para valores medidos e simulados.

A observação da Figura 4.10 revela, claramente, que o modelo matemático não considera os fatores que causam variações nas concentrações reais dos gases no solo, mantendo as concentrações calculadas sempre constantes conforme o passar do tempo. Dentre estes fatores, estão aqueles que podem contribuir para a redução das

concentrações dos contaminantes gasosos no solo, como a biodegradação, a diluição e a adsorção, já explicados no item 3.4, e, principalmente, as flutuações do nível da água subterrânea no local, que influenciam diretamente o particionamento do contaminantes do produto puro para o ar contido nos poros do solo.

Outro aspecto importante que pode ser constatado é que, apesar de não se ter os valores das concentrações dos vapores no solo logo após a liberação da gasolina com etanol na área, no início do monitoramento dos vapores, passados apenas 5 meses (ou 22 semanas) da geração da fonte contaminante, as concentrações detectadas em campo já se encontravam abaixo das concentrações de saturação definidas pela Lei de Raoult, as mesmas que permanecem constantes nos gráficos dos valores simulados. Isso acontece porque o modelo, além de realizar as simulações em estado estacionário, não considera a redução das concentrações dos contaminantes na fonte, o que reduziria as frações molares dos compostos e, conseqüentemente, as concentrações dos vapores na região da fonte.

Além de todos esses fatores, é importante ressaltar também que o modelo não considera a presença do etanol na gasolina, tornando-se ainda mais conservador, uma vez que a presença deste álcool no combustível faz com que a tendência à volatilização dos compostos aumente.

4.4. Avaliação do risco

O risco que a rota de exposição inalação de vapores oferece à saúde humana nos casos de derramamentos subsuperficiais de gasolina com etanol foi avaliado para as situações em que são utilizados valores medidos e valores simulados de concentração dos principais compostos contaminantes. Para que este tipo de avaliação possa ser realizado é necessário, primeiramente, que seja definido o cenário em que ocorrerá a exposição dos contaminantes ao ser humano. No caso de exposição via inalação, e considerando-se a área experimental objeto de estudo neste trabalho, definiu-se dois possíveis cenários de exposição para a estimativa do risco: inalação em ambiente fechado e em ambiente aberto (Figura 4.11).

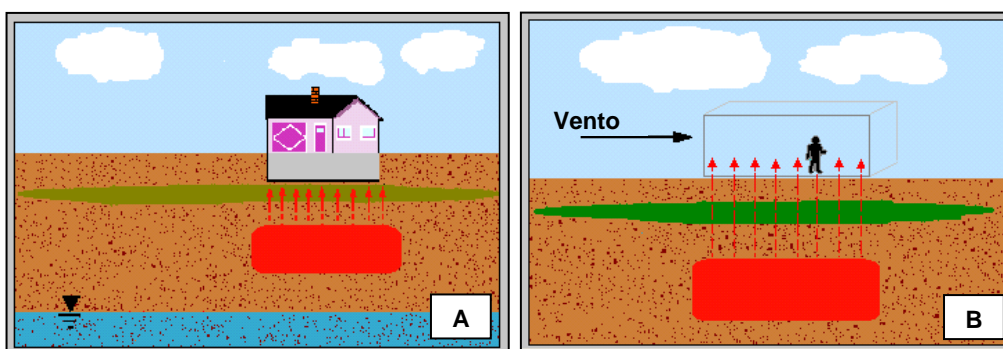


FIGURA 4.11 – Cenários de exposição visando a inalação do ar contaminado: A) em ambiente fechado. B) em ambiente aberto.

FONTE: Adaptado de SPENCE e WALDEN (2001).

O risco de efeitos adversos à saúde humana pode ser avaliado, como já dito anteriormente, através do risco de desenvolvimento de câncer, pela exposição aos compostos com disponibilidade a serem carcinogênicos, e através do índice de perigo, associado à exposição aos compostos classificados como tóxicos, no entanto, não cancerígenos. A USEPA (1986) classifica os compostos segundo seus potenciais de carcinogenicidade em humanos e animais da maneira como mostrado na Tabela 4.7 abaixo.

TABELA 4.7 – Classificação da USEPA segundo evidências de carcinogenicidade dos compostos.

Classificação	Descrição
Group A	Carcinogênico humano.
Group B1	Provável carcinogênico humano, no entanto, os dados disponíveis são limitados em relação a humanos.
Group B2	Provável carcinogênico humano, com evidências suficientes para animais e inadequadas ou inexistentes para humanos.
Group C	Possível carcinogênico humano.
Group D	Não classificável como carcinogênico humano.
Group E	Evidência de não carcinogênico para humanos.

FONTE: USEPA (1986).

Conforme as informações disponíveis no *Integrated Risk Information System (IRIS)* sobre os potenciais carcinogênicos de cada composto de interesse, o benzeno é classificado como um composto do grupo A, ou seja, comprovadamente carcinogênico

ao ser humano. Já os demais compostos em estudo (TEX) são classificados como pertencentes ao grupo D, ou seja, não carcinogênicos podendo, no entanto, causar efeitos adversos à saúde humana.

Seguindo a metodologia de avaliação de risco proposta no item 3.6, tanto as concentrações medidas no local quanto as concentrações simuladas no modelo RISC 4.0 para os vapores contaminantes na subsuperfície do solo foram comparadas aos valores genéricos de concentração apresentados na Tabela 3.6 (Etapa 1 da metodologia) para um risco de 10^{-5} quando estes vapores são inalados em ambiente fechado. As Figuras 4.12 e 4.13 a seguir mostram os resultados desta comparação. A Tabela 4.8 apresenta de forma resumida as concentrações simuladas e de risco (ou genéricas) para os BTEX.

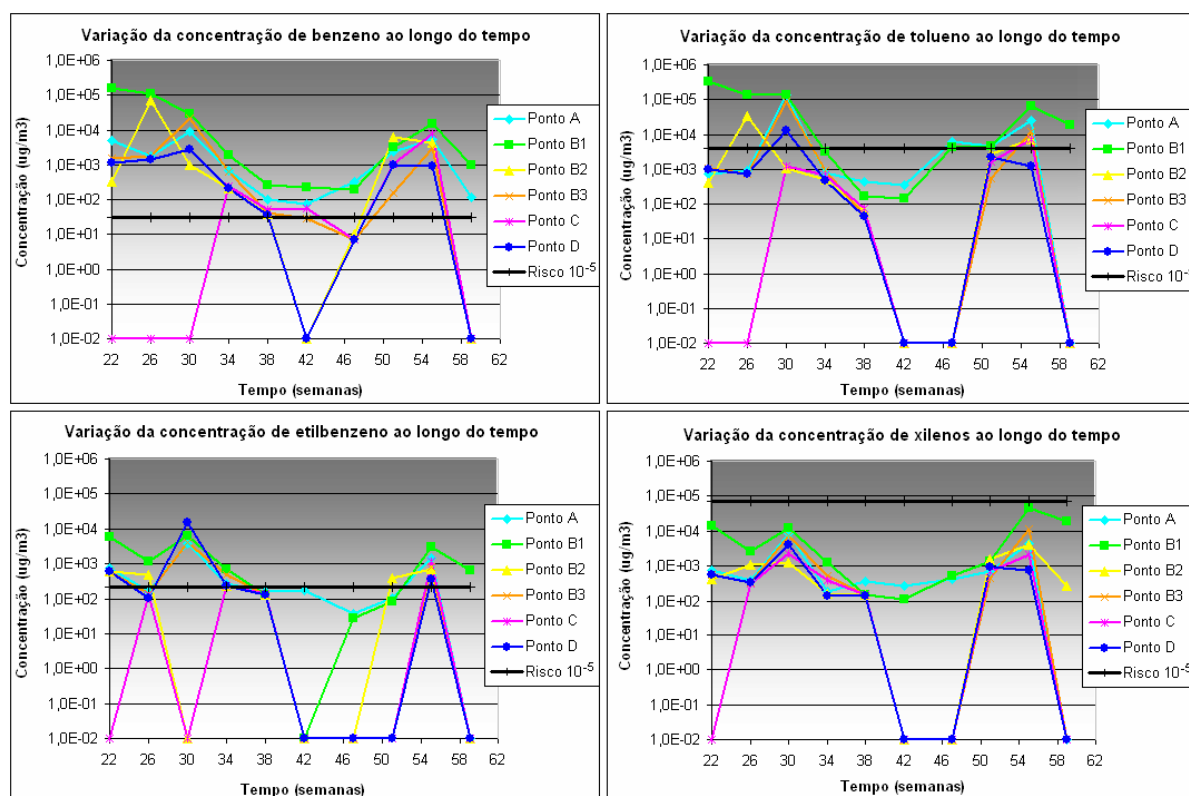


FIGURA 4.12 – Comparação entre as concentrações de cada BTEX nos diferentes poços de monitoramento em campo e a concentração genérica dos mesmos compostos nos gases do solo que oferece risco de 10^{-5} e índice de perigo igual a 1 no caso de inalação em ambiente fechado.

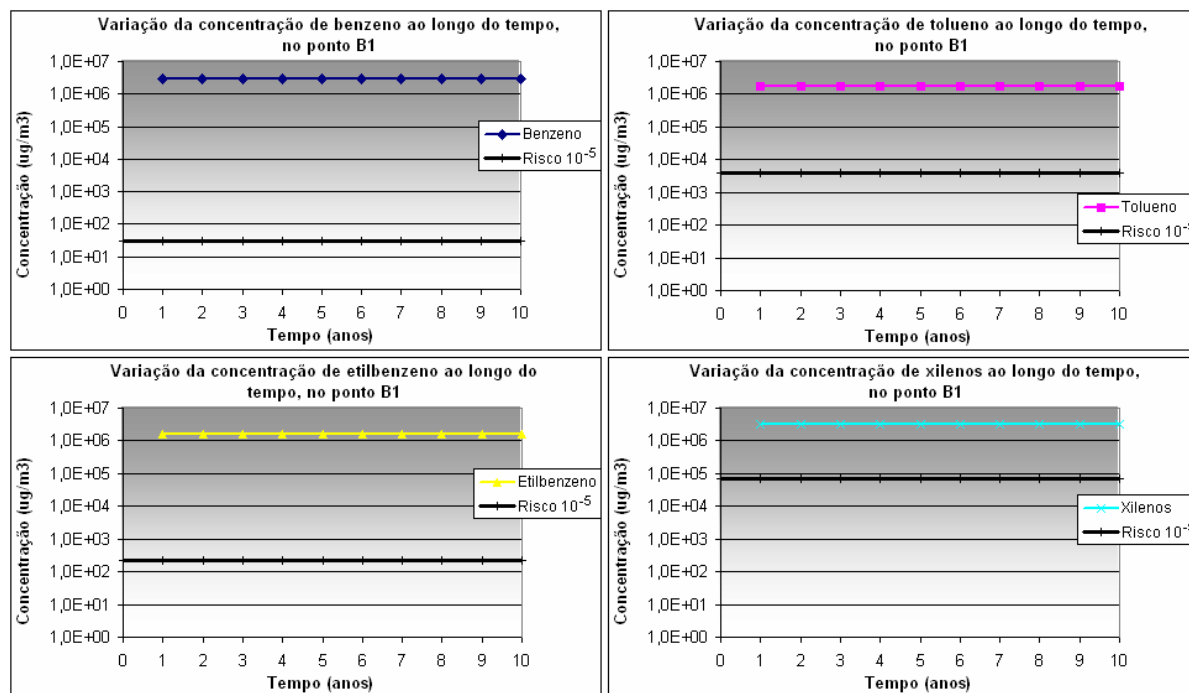


FIGURA 4.13 – Comparação entre as concentrações de cada BTEX simuladas no modelo RISC 4.0 e a concentração genérica dos mesmos compostos nos gases do solo que oferece risco de 10^{-5} e índice de perigo igual a 1 no caso de inalação em ambiente fechado.

TABELA 4.8 – Concentrações simuladas e de risco para os BTEX.

Composto	Concentração simulada ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Concentração de risco ⁽¹⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Benzeno	$2,87 \times 10^6$	$3,1 \times 10^1$
Tolueno	$1,69 \times 10^6$	$4,0 \times 10^3$
Etilbenzeno	$1,60 \times 10^6$	$2,2 \times 10^2$
Xilenos	$3,28 \times 10^6$	$7,0 \times 10^4$

Nota: (1) Risco de câncer de 10^{-5} no caso do benzeno e índice de perigo igual a 1 para os demais compostos.

Analisando a comparação estabelecida entre os valores medidos e os valores orientadores propostos na Etapa 1 (Figura 4.12), percebe-se que os xilenos foram os únicos compostos que estiveram abaixo da concentração de risco durante todo o período de monitoramento. O etilbenzeno e o tolueno apresentaram concentrações detectadas abaixo do risco apenas durante o período entre as semanas 38 e 50. O composto mais crítico em termos de risco foi o benzeno, principalmente em relação aos pontos A e B1, em que as concentrações se mantiveram sempre acima da concentração de risco. É importante ressaltar, no entanto, que, para este cenário de

contaminação experimental, o risco somente existirá se houver o manuseio ou escavação do solo contaminado do local, ou se houver alguma edificação acima da área que possa manter os gases contaminantes confinados. A comparação dos valores simulados com os valores da Tabela 3.6 (Figura 4.13) revela uma situação oposta à percebida na comparação com os valores medidos: mesmo após 1 ano do início da contaminação, os valores de concentração mantêm-se de duas a cinco ordens de grandeza superiores aos valores de risco. Isso acontece porque o modelo não considera a diminuição da fonte com o passar do tempo e nem as flutuações do nível da água subterrânea.

A conclusão que se tira desta primeira etapa de avaliação é que, para os valores medidos, somente os xilenos não apresentaram concentrações no solo oferecedoras de riscos à saúde humana quando inaladas em ambiente fechado, enquanto que, para os valores simulados, todas as concentrações dos compostos BTEX ofereceram riscos, mostrando serem prejudiciais quando em contato com os seres humanos. Desta forma, foi necessária a realização de uma segunda etapa no processo de avaliação de riscos em que o modelo RISC 4.0 foi utilizado para estimar as concentrações que poderiam estar presentes numa possível edificação localizada acima do solo contaminado da área experimental (Figura 4.11 A) e, assim, para que o risco associado à inalação destas concentrações pudesse ser avaliado. Além desta rota, a exposição via inalação em ambiente aberto (Figura 4.11 B) também foi simulada nesta etapa, assim como citado no início deste item, para que o risco associado à inalação de vapores pelo manuseio ou escavação futuros do solo contaminado do local também pudesse ser investigado. Os dados de entrada utilizados nas simulações destes dois cenários de exposição foram os mesmos utilizados no item 4.2, agora, porém, com especificações da possível edificação no local e da “caixa” (*box*) necessária à simulação da inalação em ambiente aberto. Estes dados seguiram as recomendações da ASTM (1995) para a definição de valores orientadores e podem ser conferidos no Apêndice D.

Para que o cálculo dos riscos pudesse, enfim, ser concluído, foi necessária a definição dos potenciais receptores para estes dois cenários de exposição e, então, foram escolhidas, para simulação no RISC 4.0, as características de uma criança (por ser um receptor crítico no caso da exposição aos contaminantes) e de um trabalhador,

visando às obras futuras. Os resultados obtidos após a realização destas simulações podem ser visualizados na Tabela 4.9.

TABELA 4.9 – Concentrações medidas e simuladas dos gases de BTEX no solo e os riscos oferecidos no caso de inalação destes contaminantes em ambiente fechado ou aberto, calculados pelo modelo RISC 4.0.

Composto	Concentrações medidas na fonte ⁽¹⁾ (mg.m ⁻³)	Concentrações em amb. fechado ⁽²⁾ (mg.m ⁻³)	Risco de Câncer ⁽²⁾		Índice de Perigo ⁽²⁾	
			Criança	Trabalhador	Criança	Trabalhador
Benzeno	$1,24 \times 10^{-1}$	$5,17 \times 10^{-5}$	$9,40 \times 10^{-8}$	$9,70 \times 10^{-10}$	-	-
Tolueno	$9,06 \times 10^{-2}$	$3,74 \times 10^{-5}$	-	-	$4,10 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^{-7}$
Etilbenzeno	$4,23 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-5}$	-	-	$2,70 \times 10^{-4}$	$4,20 \times 10^{-6}$
Xilenos	$6,36 \times 10^{-2}$	$2,17 \times 10^{-5}$	-	-	$8,50 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-6}$
<i>Índices acumulados:</i>					$3,96 \times 10^{-4}$	$6,13 \times 10^{-6}$
Composto	Concentrações medidas na fonte ⁽¹⁾ (mg.m ⁻³)	Concentrações em amb. aberto ⁽²⁾ (mg.m ⁻³)	Risco de Câncer ⁽²⁾		Índice de Perigo ⁽²⁾	
			Criança	Trabalhador	Criança	Trabalhador
Benzeno	$1,24 \times 10^{-1}$	$5,72 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-10}$	$2,90 \times 10^{-11}$	-	-
Tolueno	$9,06 \times 10^{-2}$	$4,14 \times 10^{-7}$	-	-	$6,70 \times 10^{-8}$	$9,30 \times 10^{-9}$
Etilbenzeno	$4,23 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-7}$	-	-	$4,40 \times 10^{-7}$	$6,10 \times 10^{-8}$
Xilenos	$6,36 \times 10^{-2}$	$2,41 \times 10^{-7}$	-	-	$1,40 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-8}$
<i>Índices acumulados:</i>					$6,47 \times 10^{-7}$	$9,03 \times 10^{-8}$
Composto	Concentrações simuladas na fonte (mg.m ⁻³)	Concentrações em amb. fechado ⁽²⁾ (mg.m ⁻³)	Risco de Câncer ⁽²⁾		Índice de Perigo ⁽²⁾	
			Criança	Trabalhador	Criança	Trabalhador
Benzeno	$2,83 \times 10^3$	$1,20 \times 10^0$	$2,20 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-5}$	-	-
Tolueno	$1,69 \times 10^3$	$6,98 \times 10^{-1}$	-	-	$1,50 \times 10^0$	$2,40 \times 10^{-2}$
Etilbenzeno	$1,60 \times 10^3$	$5,70 \times 10^{-1}$	-	-	$5,00 \times 10^0$	$7,80 \times 10^{-2}$
Xilenos	$3,28 \times 10^3$	$1,12 \times 10^0$	-	-	$4,40 \times 10^0$	$6,80 \times 10^{-2}$
<i>Índices acumulados:</i>					$1,09 \times 10^1$	$1,70 \times 10^1$
Composto	Concentrações simuladas na fonte (mg.m ⁻³)	Concentrações em amb. aberto ⁽²⁾ (mg.m ⁻³)	Risco de Câncer ⁽²⁾		Índice de Perigo ⁽²⁾	
			Criança	Trabalhador	Criança	Trabalhador
Benzeno	$2,83 \times 10^3$	$1,33 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-6}$	$6,60 \times 10^{-7}$	-	-
Tolueno	$1,69 \times 10^3$	$6,31 \times 10^{-3}$	-	-	$2,50 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-4}$
Etilbenzeno	$1,60 \times 10^3$	$7,73 \times 10^{-3}$	-	-	$8,20 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$
Xilenos	$3,28 \times 10^3$	$1,24 \times 10^{-2}$	-	-	$7,20 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$
<i>Índices acumulados:</i>					$1,79 \times 10^{-2}$	$2,45 \times 10^{-3}$

Nota: (1) O modelo faz uma média geométrica a partir de todos os valores medidos fornecidos. (2) Calculadas (os) pelo modelo RISC 4.0.

Percebe-se, portanto, que as concentrações medidas dos compostos voláteis na zona não saturada do solo, se inaladas em um recinto fechado construído sobre o local da contaminação ou pelo manuseio do solo contaminado, não oferecem riscos à saúde humana, sejam eles de desenvolvimento de câncer ou de efeitos adversos. Isso porque

se encontram bem abaixo da faixa tida como referência no caso de compostos carcinogênicos (de 10^{-4} a 10^{-6}), em especial, do nível “padrão” escolhido pela USEPA, o fator de risco 10^{-5} , e também do índice de perigo para os compostos não carcinogênicos que os classifica como prejudiciais à saúde quando este índice se apresenta igual ou maior a 1,0. No entanto, quando utilizadas as concentrações simuladas dos vapores contaminantes no solo para o cálculo do risco, percebe-se que, dependendo do tipo de receptor, o risco pode existir, principalmente quando a inalação destes vapores se der em ambiente fechado. Percebe-se também que os riscos calculados a partir de valores simulados de concentração possuem ordens de grandeza iguais ou muito próximas às grandezas das faixas de referência se comparadas às diferenças de grandeza observadas com relação aos valores medidos. Se o fator “padrão” escolhido quanto ao risco de câncer tivesse sido de 10^{-6} , então a inalação de benzeno em ambiente fechado traria conseqüências danosas à saúde tanto da criança quanto do trabalhador. Pode-se considerar que este mesmo risco ainda existiria para a criança através da inalação dos compostos voláteis provenientes do solo em local aberto e ventilado.

Observa-se, portanto, que num processo de avaliação de riscos, quando se pretende estimar os riscos oferecidos à saúde humana pela inalação de compostos voláteis provenientes de contaminações na subsuperfície, o uso de concentrações simuladas em modelos matemáticos para os vapores na região não saturada do solo geralmente subestima os principais fatores que interferem nas variações destas concentrações ao longo do tempo e, conseqüentemente, superestima os riscos de efeitos prejudiciais à saúde do ser humano. O uso dos valores medidos, além de ser mais confiável por considerar os fatores que atenuam os gases no solo, a redução da fonte com o passar do tempo e as variações do nível do lençol freático, importantes para o espalhamento do NAPL, envolve baixos custos de monitoramento (desde as coletas até às análises), principalmente se comparados aos custos que são despendidos quando uma área contaminada precisa ser remediada.

5. CONCLUSÕES

O monitoramento da volatilização dos hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX na Área Experimental da Fazenda Ressacada, a partir de uma liberação controlada de gasolina comercial brasileira (com 25% de etanol em sua constituição), durante um período de dez meses, apresentou resultados de concentrações que variaram de 10^0 a $10^5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. As maiores concentrações detectadas em campo estavam próximas à fonte, um indicativo de que o principal fator responsável pela emissão de vapores contaminantes é o produto puro. A partir dos valores resultantes dos monitoramentos, constatou-se que o comportamento migratório dos vapores através da zona não saturada do solo pode ter sofrido influência de diversos fatores, principalmente da biodegradação e da pluviometria, responsável pelas variações no nível do lençol freático. As flutuações da água subterrânea são responsáveis pelo espalhamento do produto puro e podem favorecer a volatilização dos compostos conforme favoreçam o contato dos compostos com o ar presente nos interstícios do solo. Nas campanhas 8 e 9, por exemplo, a baixa precipitação do período pode ter contribuído para o rebaixamento do nível da água subterrânea na área e favorecido a exposição da fonte, o que pode ter levado à detecção de altos valores de concentração nestas campanhas. Ao contrário, nas semanas que antecederam a 10ª campanha, o excesso de chuva fez com que o nível do lençol freático na área do experimento alcançasse os diferentes pontos de monitoramento de vapor, pois pequenos volumes de água ficaram retidos nos Erlenmeyers durante a amostragem, o que pode ter favorecido o particionamento dos compostos para a fase dissolvida e, desta forma, impedido a detecção da maioria das concentrações dos vapores nesta campanha.

A comparação dos valores reais medidos em campo com valores simulados pelo modelo RISC 4.0 apresentou discrepâncias significativas. Os modelos matemáticos comumente utilizados para a simulação da rota inalação de vapores durante processos de avaliação de risco são modelos que representam o fenômeno da volatilização tal como recomendado pela norma americana ASTM E1739-95. Desta

forma, os resultados obtidos através de simulações não representam os valores reais de concentração dos vapores, pois os modelos assumem que a fonte de contaminação é infinita e não consideram as variações que estas concentrações possam sofrer ao longo do tempo devido a processos importantes como a variação do lençol freático, a redução das concentrações dos contaminantes na fonte, além daqueles que contribuem para a diminuição dos compostos nos gases do solo, como a biodegradação, a diluição e a adsorção na matéria orgânica, e daqueles que impedem o transporte difusivo dos vapores como as camadas impermeáveis ou barreiras geológicas. Concentrações da ordem de $10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$ foram obtidas para os compostos BTEX após as simulações no modelo RISC 4.0 e estas permaneceram constantes para qualquer que fosse o período de simulação. A comparação entre valores medidos e simulados apresentou diferenças que vão desde 10^1 até $10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$, com as concentrações simuladas sempre maiores às concentrações medidas.

A avaliação do risco para estes dois “grupos” de valores revelou que quando são usados valores medidos de concentração para os compostos voláteis na zona não saturada do solo, os riscos de desenvolvimento de câncer e de efeitos adversos à saúde humana se encontram bem abaixo dos valores de referência: os riscos de câncer para as características de uma criança como receptor foram de, aproximadamente, 10^{-9} para inalação em ambiente fechado e 10^{-10} para inalação em ambiente aberto. No caso de um trabalhador, esses valores foram próximos a 10^{-11} para ambos os cenários de exposição. No caso dos compostos não carcinogênicos, os TEX, os índices de perigo (ou *Hazard Index – HI*) acumulados para a criança foram de, aproximadamente, 10^{-4} e 10^{-8} para inalação em ambiente fechado e aberto, respectivamente e, para o trabalhador, estes valores encontraram-se próximos a 10^{-7} e 10^{-9} para os respectivos cenários de exposição. Quando utilizados valores simulados de concentração, os valores dos riscos de câncer e dos índices de perigo se apresentaram muito mais próximos aos valores de referência, quando não os ultrapassaram, oferecendo riscos à saúde, como pôde ser observado quando o receptor escolhido foi uma criança.

A rota inalação de vapores, principalmente em locais contaminados com derivados de petróleo, caracteriza-se por ser uma rota de extrema importância durante o processo de avaliação de riscos, mas não da forma como está sendo utilizada a partir de simulações com modelos matemáticos. Através das comparações estabelecidas

entre os diferentes valores de risco obtidos, o uso de valores simulados indica, muitas vezes, a existência de efeitos tóxicos e/ou cancerígenos à saúde humana, o que implica na necessidade de remediação de uma área que, na realidade, não precisaria ser remediada. O alto grau de conservadorismo dos modelos matemáticos comumente empregados sugere, portanto, que os valores medidos de concentração dos vapores no solo devem ser preferidos aos valores simulados quando se pretende avaliar o risco que a rota de exposição inalação pode causar à saúde humana e ao meio ambiente.

6. RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões obtidas com este estudo, recomenda-se:

- a) A continuidade do monitoramento das concentrações de vapores na área experimental para que um estudo mais aprofundado possa ser realizado a respeito dos fatores que interferem na volatilização dos compostos monoaromáticos em campo;
- b) A investigação da influência do etanol na volatilização dos compostos BTEX e, conseqüentemente, nos resultados dos processos de avaliação de riscos, através de comparações entre derramamentos controlados de gasolina realizados com e sem a adição de etanol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACGIH - AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **Documentation of Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices for 2001**. 2001, Cincinnati, OH. p.3

AFCEE – AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Handbook for Remediation of Petroleum-Contaminated Sites (A Risk-Based Strategy)**. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, April 1998, 285p.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. **Portaria ANP No. 309, de 27 de dezembro de 2001**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2006.

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Collecting and Interpreting Soil Gas Samples from the Vadose Zone**. A Practical Strategy for Assessing the Subsurface Vapor-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Sites. Regulatory Analysis and Scientific Affairs. Publication No. 4741. Washington D.C., November, 2005.

_____. **Guide for assessing and remediating petroleum hydrocarbons in soils**. Washington, D.C., USA, 1993.

_____. Petroleum HPV Testing Group. **Gasoline Blending Streams Test Plan**. 2001. 38p.

_____. **Technical Data Book**. Petroleum Refining. 5rd. ed., 1992.

ASTM - AMERICAM SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual Book of Standards**. West Conshohocken: Volume 05.01, February 2005.

_____. **E 1739-95: Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. Philadelphia, 1995.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profiles**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>>. Acesso em: Outubro de 2005.

_____. **Toxicological profile for automotive gasoline.** Sciences International, Inc. Atlanta, Georgia, June 1995.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation.** New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 542p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool – CIMA. Aprova a fixação em vinte por cento do percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. **Resolução nº 35, de 22 de fevereiro de 2006.** Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16473>>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2006.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool – CIMA. Fixa em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a Portaria nº 17, de 22 janeiro de 2003, que fixa a adição de 20%. **Portaria nº 554, de 27 de maio de 2003.** Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=338>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2006.

CEPA – CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Advisory – Active Soil Gas Investigations. California, January, 2003. 49p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001.

CHIANG, C. Y.; SALANITRO, J. P.; CHAI, E. Y.; COLTHART, J. D.; KLEIN, C. L. Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer – data analysis and computer modeling. **Ground Water.** 1989, 27(6), 823-834.

CORSEUIL, H. X., KAIPPER, B. I. A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

CRUZ, M. J. F.; CARVALHO, F. R. de; STRAGEVITCH, L. Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2, 2003, Rio de Janeiro. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.** Rio de Janeiro: IBP - Instituto Brasileiro do Petróleo, 2003.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. CIRAM – Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia. **Meteorologia.** Disponível em: <<http://ciram.epagri.rct-sc.br:8080/cms/meteoro/>> Acesso em 22 de dezembro de 2004.

ESTEVEES, M. B. **Levantamento Geofísico – Potencial Espontâneo (SP)**. Fazenda Experimental Ressacada, Florianópolis, junho de 2002. Relatório Técnico, 12p. Não Publicado.

FERNANDES, M. **Atenuação natural de aquíferos submetidos à contaminação por gasolina e etanol**, 2002. 213p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2002.

_____. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**, 1997. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997.

GASPARIM, E.; RICIERI, R. P.; SILVA, S. L.; DALLACORT, R.; GNOATTO, E. Temperatura no perfil do solo utilizando duas densidades de cobertura e solo nu. **Acta Scientiarum. Agronomy**. Maringá, v. 27, n.1, p.107-115, Jan./Mar, 2005.

GOVERNORS' ETHANOL COALITION. **The fate and transport of ethanol blended gasoline in the environment. A literature review and transport modeling**. Prepared by: Glenn Ulrich, Ph.D. Surbec-Art Environmental Inc. Lincoln, Nebraska. October 1999.

HARTMAN, B. **How to Collect Reliable Soil-Gas Data for Risk-Based Applications - Part 1: Active Soil-Gas Method**. LUSTLine Bulletin 42. October 2002.

HERS, I.; ZAPF-GILJE, R.; EVANS, D; LI, L. Comparison, Validation, and Use of Models for Predicting Indoor Air Quality from Soil and Groundwater Contamination. **Soil and Sediment Contamination**. 11(4). 491-527, 2002.

HÖHENER, P.; DUWIG, C.; PASTERIS, G.; KAUFMANN, K.; DAKHEL, N.; HARMS, H. Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.66, p.93–115, 2003.

JARAMILLO, I. R. **Fundamentos teóricos-práticos de temas selectos de la ciência del suelo. Parte 1**. Universidad Autónoma Metropolitana, México. 1996.

JOHNSON, P. C. **Identification of Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapor Intrusion Model**. American Petroleum Institute Bulletin No. 17. May, 2002.

JOHNSON, P. C.; ETTINGER, R. A. Heuristic Model for Predicting the Intrusion Rate of Contaminant Vapors into Buildings. **Environ. Sci. Technol.** 25(8). 1445–1452. 1991.

JOHNSON, R. L.; PERROTT, M. Gasoline vapor transport through a high-water-content soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.8, p.317–334, 1991.

KIM, J.; CORAPCIOGLU, M. Y. Modeling dissolution and volatilization of NAPL sources migrating on the groundwater table. **Journal of Contaminant Hydrology**, Texas, v.65, Issues 1-2, p.137-158, August 2003.

McCARTHY, K. A.; JOHNSON, R. L. Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe, **Water Resour. Res.** 1992, v.29, p.1675-1683.

MENDOZA, C. A., MCALARY, T. A. Modeling of ground-water contamination caused by organic solvent vapors. **Ground Water**, v.28(2), p.199– 206, 1990.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOZA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.12. 246p.

POWERS, S. E; McDOWELL, C. J. Infiltration and distribution of ethanol and ethanol blended gasoline in vadose zone. **Environ. Sci. Technol.** v. 37, p.1803-1810, 2003.

PUMPHREY, J. A.; BRAND, J. I.; SCHELLER, W. A. Vapour pressure measurements and predictions for alcohol–gasoline blends. **Fuel**, v.79, p.1405–1411, 2000.

RIVETT, M. O. Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents: Borden field experiments. **Ground Water**. 1995, 33(1), 84-98.

SARA, M. N. **Site Assessment and Remediation Handbook**. 2.ed. Florida: Lewis Publishers, 2003.944p.

SCHNEIDER, M. R. **Avaliação dos Métodos para Determinação da Taxa de Biodegradação de Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Etanol em Ambientes Subsuperficiais**. Florianópolis, 2001. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHREIBER, M. E.; BAHR, J. M. Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments. **Contaminant hydrology**. V.55. p. 29-56. 2002.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEM, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 1^a Ed. John Wiley & Sons, Inc. NY, 1993. 681p.

SILVA, R. da; CATALUÑA, R.; MENEZES, E. W. de; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. **Fuel**, v.84, p.951–959, 2005.

SOUZA, A. M. **Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanque**. Salvador, 2004. 163f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia.

SPENCE, L. R.; WALDEN, T. **RISC4 - Risk-Integrated Software for Clean-Ups. User's Manual**. USA: BP Oil International, October, 2001. 439p.

TPHCWG - TOTAL PETROLEUM HYDROCARBON CRITERIA WORKING GROUP. **Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations**. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. Volume 3. Amherst Scientific Publishers: July 1997.

UFSC – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. LABHIDRO - Laboratório de Hidrologia. **Estação Meteorológica – Campus Universitário**. Disponível em <<http://www.labhidro.ufsc.br/estacaom.html>>. Acesso em 01/02/2006.

_____. **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Manual do Usuário**. Florianópolis, SC, 2003.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air – Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes**. Method TO-17, 2nd edition. Cincinnati, 1999. 49p.

_____. **Hazardous Waste Clean-Up Information**. Disponível em: <http://fate.clu-in.org/soilgassurveys/soilgassurveys_main.asp>. Acesso em: abril de 2005.

_____. **Integrated Risk Information System**. IRIS Database On-line Search. Disponível em <<http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews>>. Acesso em janeiro de 2006.

_____. Office of Emergency and Remedial Response. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. EPA/540/R-95/128. Washington, DC . 1996.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Draft guidance for evaluating the vapor intrusion to indoor air pathway from groundwater and soils (Subsurface Vapor Intrusion Guidance)**. EPA/530/D-02/004. November 2002.

_____. Office of Underground Storage Tanks. **Expedited Site Assessment Tools For Underground Storage Tank Sites - A Guide For Regulators**. Washington, March 1997.

_____. Risk Assessment Forum. **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. EPA/630/R-00/004. Washington, DC. September 1986.

VOUDRIAS, E. A.; NZENGUNG, V.; C. LI. Removal of Light Nonaqueous Phase Liquids (LNAPLS) by Aquifer Flushing. **Waste Management**, v.14, n.2, p.115-126, 1994.

WERNER, M. D. The effects of relative humidity on the vapor phase adsorption of trichloroethylene by activated carbon. **Amer. Indus. Hygien. Ass. J.**, v.46, n.10: p.585-90,1985.

WIEDEMEIER, T. H., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J., WILSON, J. T. **Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1999. 167p.

YANG , X. Y.; ERICSON, L. E.; FAN, L. T. A Study of the Dissolution Rate-Limited Bioremediation of Soils Contaminated by Residual Hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v.41, n.2, p. 299-313, 1995.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Bol. Téc. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v.45, n.1, p. 21-25, jan./mar.2002.

APÊNDICES

Incorporam este item os seguintes conjuntos de documentos:

APÊNDICE A – Técnicas utilizadas para amostragem de vapores	82
APÊNDICE B – Tabelas de planejamento dos experimentos	85
APÊNDICE C – Conversão da concentração para ppmv	90
APÊNDICE D – Parâmetros de entrada para a simulação do risco	91

APÊNDICE A – Técnicas utilizadas para amostragem de vapores

Para a medição das concentrações de vapores no campo existem dois tipos básicos de levantamento de dados comumente utilizados, principalmente durante avaliações em locais impactados por combustíveis derivados do petróleo: o primeiro tipo é o *ativo*, no qual um volume de gás do solo é bombeado da zona vadosa para um dispositivo de coleção de amostras para análise. O segundo tipo é o levantamento *passivo*, no qual um material sorvente é deixado no chão de forma que os vapores dos contaminantes possam ser seletivamente adsorvidos com o passar do tempo, usando o fluxo ambiente de gás do solo (USEPA, 1997). Enquanto as amostras coletadas pelo método ativo podem ser diretamente analisadas em campo ou armazenadas em coletores para análise em laboratório, a amostragem passiva demanda a exposição do sorvente por períodos mais longos de tempo, normalmente algumas semanas (USEPA, 2005).

O método ativo de amostragem fornece resultados em unidades de concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por exemplo) e é geralmente utilizado em locais impactados com compostos orgânicos voláteis. Uma das maiores vantagens deste método é que os dados podem ser coletados em diferentes profundidades, fornecendo um perfil vertical das concentrações dos contaminantes na zona vadosa. Desta forma, as profundidades e a localização dos pontos de amostragem dependem do nível do lençol freático e da estratigrafia do local. Existem quatro tipos de recipientes comumente utilizados na amostragem ativa de vapores, cujas limitações podem ser minimizadas através da rápida análise das amostras: (i) os *canisters*, de aço inoxidável, com grande durabilidade, mas de difícil descontaminação; (ii) os frascos de vidro, que são fáceis de descontaminar, no entanto são quebráveis e passíveis de vazamentos através do septo; (iii) as bolsas plásticas tipo Tedlar[®], que são fáceis de manusear e permitem uma rápida detecção de possíveis vazamentos, mas que podem adsorver alguns contaminantes em suas paredes; e (iv) as seringas, de baixo custo, pequena durabilidade e de difícil descontaminação (USEPA, 1997).

De maneira geral, a periodicidade de aplicação da amostragem ativa possibilita não só o conhecimento de como os contaminantes gasosos estão distribuídos, mas também de como eles estão migrando através da zona vadosa do solo. A existência de

barreiras subsuperficiais e caminhos preferenciais pode fazer com que a distribuição dos gases seja significativamente diferente da distribuição dos contaminantes no solo ou na água subterrânea (USEPA, 1997). O fato de as amostras poderem ser coletadas e analisadas em tempo real possibilita a tomada de decisão emergencial em campo, no entanto, por se tratarem de medidas instantâneas, este tipo de amostragem provoca incerteza sobre a representatividade das condições de campo (HARTMAN, 2002).

Já o método de amostragem passivo é empregado, normalmente, em áreas bastante extensas onde as informações são limitadas e as fontes de contaminação ainda não foram identificadas (USEPA, 2005). Além disso, por depender mais tempo que a amostragem ativa, este método é recomendado para os casos em que o solo impede o fluxo de ar necessário para amostragem ativa, os compostos são numerosos e desconhecidos, os compostos de interesse são semivoláteis ou de baixa volatilidade, ou ainda, como ferramenta para determinar onde amostras de solo ou água subterrânea devem ser coletadas durante a avaliação de um local impactado (USEPA, 1997). Este método de amostragem fornece resultados em tempo integral, reduzindo as incertezas provocadas pelas variações temporais nas concentrações de vapores no solo, e são expressos em unidades de massa (ex.: μg), pois o volume de gases que esteve em contato com o adsorvente durante o tempo de exposição é desconhecido. Desta forma, tais valores não podem ser convertidos em concentração, nem utilizados para estimar o fluxo dos vapores (HARTMAN, 2002). Outra limitação da amostragem passiva é a dificuldade em determinar a distribuição vertical dos contaminantes, já que eles são coletados em uma única “profundidade”. E, embora a amostragem passiva seja mais sensível à detecção dos contaminantes, as heterogeneidades do solo, como camadas de argila e infiltrações de água, também afetam seus resultados (USEPA, 1997).

Como regra geral, compostos com pressões de vapor maiores que 0,5 mm Hg (ou $6,58 \times 10^{-4}$ atm) e constantes da Lei de Henry maiores que 0,1 (neste caso, se dissolvidos na umidade do solo ou na água subterrânea) são considerados detectáveis com métodos de amostragem ativa. A gasolina, por exemplo, contém hidrocarbonetos com suficientes pressões de vapor a serem amostradas com métodos ativos, ao contrário do diesel e do querosene, que contém muitos compostos semivoláteis, melhor amostrados através de métodos passivos. Ocasionalmente, um constituinte com uma pressão menor poderá ser detectado, mas as concentrações no solo deverão ser

altas e a formação geológica deverá ser permeável. Solos siltosos e argilosos são pouco permeáveis e restringem significativamente a migração de vapores. A umidade do solo também interfere negativamente em sua permeabilidade, pois a água intersticial preenche os vazios impedindo o fluxo dos vapores (USEPA, 1997).

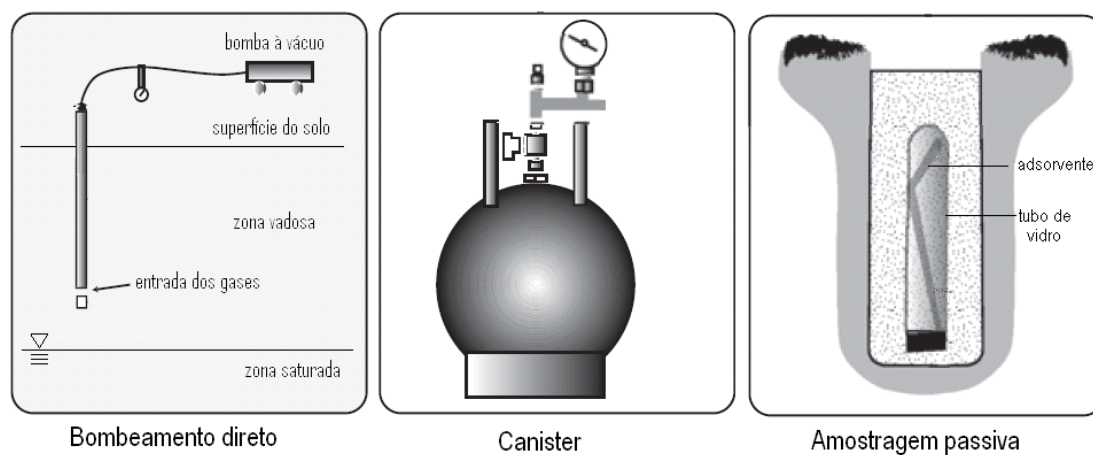


Figura APA.1 – Equipamentos utilizados para amostragem de gases no solo
FONTE: Adaptado de SARA (2003)

APÊNDICE B – Tabelas de planejamento dos experimentos

Planejamento da Amostragem						
Data	27/05/2005	27/05/2005	27/05/2005	27/05/2005	27/05/2005	27/05/2005
Coleta no.	1	1	1	1	1	1
Cartucho no.	B 11879	B 11619	B 12417	A 78213	B 11617	B 14962
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 633438	SN 644040	SN 633438	SN 644040	SN 633438	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Hora inicial (hh:mm)	10:35	10:55	10:50	10:40	11:05	11:10
Hora final (hh:mm)	10:45	11:05	11:00	10:50	11:15	11:20
Tempo de amostragem (min)	10	10	10	10	10	10
Volume amostrado (L)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Temperatura ambiente (°C)	21	21	21	21	21	21

Planejamento da Amostragem						
Data	22/06/2005	22/06/2005	22/06/2005	22/06/2005	22/06/2005	22/06/2005
Coleta no.	2	2	2	2	2	2
Cartucho no.	B 11619	B 11617	B 11879	B 12417	A 78213	B 14962
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 633438	SN 644040	SN 633438	SN 644040	SN 633438	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Hora inicial (hh:mm)	14:00	14:20	14:15	14:05	14:30	14:35
Hora final (hh:mm)	14:10	14:30	14:25	14:15	14:40	14:45
Tempo de amostragem (min)	10	10	10	10	10	10
Volume amostrado (L)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Temperatura ambiente (°C)	22	22	22	22	22	22

Planejamento da Amostragem						
Data	20/07/2005	22/07/2005	20/07/2005	22/07/2005	20/07/2005	20/07/2005
Coleta no.	3	3	3	3	3	3
Cartucho no.	B 11617	B 11619	B 11879	B 14962	A 78213	B 12417
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 633438	SN 633438	SN 633438	SN 633438	SN 633438	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	100,0	100,0	100,0
Hora inicial (hh:mm)	10:00	10:50	10:35	10:20	11:10	11:15
Hora final (hh:mm)	10:30	11:10	11:05	10:40	11:25	11:30
Tempo de amostragem (min)	30	20	30	10	15	15
Volume amostrado (L)	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,5
Temperatura ambiente (°C)	16	19	16	19	16	16

Planejamento da Amostragem						
Data	17/08/2005	22/08/2005	17/08/2005	22/08/2005	17/08/2005	17/08/2005
Coleta no.	4	4	4	4	4	4
Cartucho no.	A 78213	B 11619	B 11879	B 14962	B 11617	B 12417
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 644040	SN 633438	SN 644040	SN 633438	SN 644040	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	100,0	50,0	100,0	50,0	100,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	14:00	15:45	14:00	15:45	14:00	14:00
Hora final (hh:mm)	15:20	16:00	15:20	16:00	15:20	15:20
Tempo de amostragem (min)	10	10	10	10	10	20
Volume amostrado (L)	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0
Temperatura ambiente (°C)	24	21	24	21	24	24

Planejamento da Amostragem						
Data	16/09/05	16/09/05	16/09/05	16/09/05	16/09/05	16/09/05
Coleta no.	5	5	5	5	5	5
Cartucho no.	B 11617	B 12429	B 11701	B 11879	B 14962	B 11619
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	D	B3	C	B2	B1
Bomba de amostragem no.	SN 644040	SN 633440	SN 644040	SN 633440	SN 644040	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	09:16	09:28	09:32	09:37	09:50	10:04
Hora final (hh:mm)	09:23	09:34	09:39	09:43	09:56	10:10
Tempo de amostragem (min)	6	6	6	6	6	6
Volume amostrado (L)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura ambiente (°C)	16	16	16	16	16	16

Planejamento da Amostragem						
Data	14/10/05	14/10/05	14/10/05	14/10/05	14/10/05	14/10/05
Coleta no.	6	6	6	6	6	6
Cartucho no.	B 11701	B11879	B 14962	B 11617	A77728	A78213
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	C	B3	B2	B1	D
Bomba de amostragem no.	SN 633438	SN 633438	SN 633438	SN 633438	SN 644040	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	09:15	09:23	09:35	09:47	10:10	10:18
Hora final (hh:mm)	09:22	09:30	09:42	09:54	10:17	10:25
Tempo de amostragem (min)	6	6	6	6	6	6
Volume amostrado (L)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura ambiente (°C)	22	22	22	22	22	22

Planejamento da Amostragem						
Data	15/11/05	15/11/05	15/11/05	15/11/05	15/11/05	15/11/05
Coleta no.	7	7	7	7	7	7
Cartucho no.	B 12429	B11617	B 11619	B 12808	A78213	B14962
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 633438	SN 644040	SN 644040	SN 644040	SN 633438	SN 633438
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	18:55	18:57	19:07	19:16	19:04	19:13
Hora final (hh:mm)	19:01	19:03	19:13	19:22	19:10	19:19
Tempo de amostragem (min)	6	6	6	6	6	6
Volume amostrado (L)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura ambiente (°C)	20	20	20	20	20	20

Planejamento da Amostragem						
Data	14/12/05	14/12/05	14/12/05	14/12/05	14/12/05	14/12/05
Coleta no.	8	8	8	8	8	8
Cartucho no.	A 78213	A 77728	B 11701	B 11879	B 11617	B 14962
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 644040	SN 633438	SN 644040	SN 644040	SN 633438	SN 633438
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	15:21	15:20	15:28	15:36	15:28	15:35
Hora final (hh:mm)	15:27	15:26	15:34	15:42	15:34	15:41
Tempo de amostragem (min)	6	6	6	6	6	6
Volume amostrado (L)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura ambiente (°C)	24	24	24	24	24	24

Planejamento da Amostragem						
Data	09/01/06	09/01/06	09/01/06	09/01/06	09/01/06	09/01/06
Coleta no.	9	9	9	9	9	9
Cartucho no.	B 12429	B 12808	B 14962	B 11879	A 78213	B 11617
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 644038	SN 633440	SN 644038	SN 644038	SN 633440	SN 633440
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	08:52	08:56	09:02	09:12	09:10	09:20
Hora final (hh:mm)	08:58	09:02	09:08	09:18	09:16	09:26
Tempo de amostragem (min)	6	6	6	6	6	6
Volume amostrado (L)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura ambiente (°C)	29	29	29	29	29	29

Planejamento da Amostragem						
Data	07/02/06	07/02/06	07/02/06	07/02/06	07/02/06	07/02/06
Coleta no.	10	10	10	10	10	10
Cartucho no.	B 12197	B 14962	B 11617	B 11879	B 12808	B 12429
Material adsorvente	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap	Carbotrap
Quantidade de adsorvente (mg)	400	400	400	400	400	400
Ponto de amostragem	A	B1	B2	B3	C	D
Bomba de amostragem no.	SN 633438	SN 644040	SN 633438	SN 633438	SN 644040	SN 644040
Vazão da bomba (mL/min)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Hora inicial (hh:mm)	08:34	09:01	08:55	08:43	08:49	08:40
Hora final (hh:mm)	08:40	09:07	09:01	08:49	08:55	08:46
Tempo de amostragem (min)	6	6	6	6	6	6
Volume amostrado (L)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Temperatura ambiente (°C)	23	23	23	23	23	23

APÊNDICE C – Conversão da concentração para ppmv

Os resultados analíticos de gases do solo são tipicamente reportados através de duas unidades de concentração diferentes: volume por volume (por exemplo, partes de volume por milhão (ppmv)) e massa por volume (por exemplo, microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)). Porém, diferentemente das amostras aquosas, estas duas unidades não são equivalentes para gases e a conversão é baseada na condição do gás ser um gás ideal (Lei dos Gases Ideais):

$$PV = nRT, \quad (\text{APC.1})$$

em que:

- P = pressão atmosférica [atm];
- V = volume [L];
- n = número de moles de ar;
- R = constante universal dos gases [$R = 0,0821 \text{ L.atm/mol.K}$];
- T = temperatura [K];

Sabendo que nas condições normais de temperatura e pressão (ou seja, 273 K e 1 atm) 1 mol de ar ocupa 22,4 L em volume e que a concentração em ppmv corresponde ao número de moles do composto químico de interesse em 10^{-6} moles de ar, então a equação de conversão fica:

$$\begin{aligned} \left(C \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) &= (C_{\text{ppmv}}) \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{composto}}}{10^6 \text{ moles ar}} \times \frac{1 \text{ mol ar}}{22,4 \text{ L}} \times \frac{273 \text{ K}}{298 \text{ K}} \times \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times MM \frac{\text{g}}{\text{mol}_{\text{composto}}} \times \frac{10^6 \mu\text{g}}{\text{g}} \\ \left(C \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) &= (C_{\text{ppmv}}) \times \frac{1}{22,4} \times \frac{273}{298} \times MM \\ \left(C \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) &= (C_{\text{ppmv}}) \times 40,9 \times MM \\ (C_{\text{ppmv}}) &= \frac{\left(C \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \right)}{40,9 \times MM}, \end{aligned} \quad (\text{APC.2})$$

em que:

- MM = massa molecular do composto de interesse [g/mol];

APÊNDICE D – Parâmetros de entrada para a simulação do risco

Valores Medidos (para simulação indoor air):

Title:	Exposure Duration (years)	6.0	4.0
New Project	Benzene	5.17E-05	5.17E-05
	Ethylbenzene	1.51E-05	1.51E-05
Scenarios:	Toluene	3.74E-05	3.74E-05
Child Resident - Typical	Xylenes	2.17E-05	2.17E-05
Worker - Typical			

Routes:

INHALATION OF INDOOR AIR

Chemicals:

Benzene
Ethylbenzene
Toluene
Xylenes

SUMMARY OF INPUT PARAMETERS SCENARIO:
1 2

LIFETIME AND BODY WEIGHT

Body Weight (kg) 15. 70.
Lifetime (years) 70. 70.

INHALATION OF INDOOR AIR

Inhalation rate (m³/hr) 0.62 0.62
Time indoors (hours/day) 20. 4.0
Lung Retention Factor (-) 1.0 1.0
Exp. Freq. Indoor Air (events/yr) 3.50E+02 1.25E+02
Exp. Duration Indoor Air (yr) 6.0 4.0
Absorption Adjustment Factor for
Inhalation (-)
Benzene 1.0 1.0
Ethylbenzene 1.0 1.0
Toluene 1.0 1.0
Xylenes 1.0 1.0

MEDIA CONCENTRATIONS

Concentration in Indoor Air (mg/m³)

Obtained from Fate and Transport output

AVERAGE Concentration (over exposure duration)
(used to calculate carcinogenic risk)

Exposure Duration (years) 6.0 4.0
Benzene 5.17E-05 5.17E-05
Ethylbenzene 1.51E-05 1.51E-05
Toluene 3.74E-05 3.74E-05
Xylenes 2.17E-05 2.17E-05

Concentration used to calculate hazard index
(Minimum of 7 years or exposure duration)

SLOPE FACTORS AND REFERENCE DOSES

Inhalation Slope Factor [1/(mg/kg-day)]

Benzene 2.70E-02 2.70E-02
Ethylbenzene ND ND
Toluene ND ND
Xylenes ND ND

Inhalation Reference Dose (mg/kg-day)

Benzene ND ND
Ethylbenzene 0.29 0.29
Toluene 0.11 0.11
Xylenes 0.20 0.20

SUMMARY OF RESULTS SCENARIO:
1 2

INHALATION OF INDOOR AIR

Daily Doses and Risk for : Benzene

CADD (mg/kg-day) 4.05E-05 6.32E-07
LADD (mg/kg-day) 3.47E-06 3.61E-08
Cancer Risk (-) 9.36E-08 9.75E-10
Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Ethylbenzene

CADD (mg/kg-day) 1.18E-05 1.84E-07
LADD (mg/kg-day) 1.01E-06 1.05E-08
Cancer Risk (-) 0.00E+00 0.00E+00
Hazard Index (-) 4.06E-05 6.35E-07

Daily Doses and Risk for : Toluene

CADD (mg/kg-day) 2.93E-05 4.57E-07
LADD (mg/kg-day) 2.51E-06 2.61E-08
Cancer Risk (-) 0.00E+00 0.00E+00
Hazard Index (-) 2.66E-04 4.16E-06

Daily Doses and Risk for : Xylenes

CADD (mg/kg-day) 1.70E-05 2.66E-07
LADD (mg/kg-day) 1.46E-06 1.52E-08
Cancer Risk (-) 0.00E+00 0.00E+00
Hazard Index (-) 8.51E-05 1.33E-06

Valores Medidos (para simulação outdoor air):

Title:	New Project	Exposure Duration (years)	6.0	7.0
Scenarios:	Child Resident - Typical	Benzene	5.72E-07	5.72E-07
	Worker - Typical	Ethylbenzene	1.67E-07	1.67E-07
		Toluene	4.14E-07	4.14E-07
		Xylenes	2.41E-07	2.41E-07

Routes:

INHALATION OF OUTDOOR AIR

Chemicals:

Benzene
Ethylbenzene
Toluene
Xylenes

SUMMARY OF INPUT PARAMETERS

	SCENARIO:	
	1	2

LIFETIME AND BODY WEIGHT		
Body Weight (kg)	15.	70.
Lifetime (years)	70.	70.

INHALATION OF OUTDOOR AIR

Inhalation rate (m ³ /hr)	0.83	0.83
Time outdoors (hours/day)	2.2	4.0
Lung Retention Factor (-)	1.0	1.0
Exp. Freq. Outdoor Air (events/yr)	3.50E+02	1.25E+02
Exp. Duration Outdoor Air (yr)	6.0	8.0
Absorption Adjustment Factor for Inhalation (-)		
Benzene	1.0	1.0
Ethylbenzene	1.0	1.0
Toluene	1.0	1.0
Xylenes	1.0	1.0

MEDIA CONCENTRATIONS

Concentration in Outdoor Air (mg/m³)
Obtained from Fate and Transport output
AVERAGE Concentration (over exposure duration)
(used to calculate carcinogenic risk)

Exposure Duration (years)	6.0	8.0
Benzene	5.72E-07	5.72E-07
Ethylbenzene	1.67E-07	1.67E-07
Toluene	4.14E-07	4.14E-07
Xylenes	2.41E-07	2.41E-07

Concentration used to calculate hazard index
(Minimum of 7 years or exposure duration)

SLOPE FACTORS AND REFERENCE DOSES

Inhalation Slope Factor [1/(mg/kg-day)]

Benzene	2.70E-02	2.70E-02
Ethylbenzene	ND	ND
Toluene	ND	ND
Xylenes	ND	ND

Inhalation Reference Dose (mg/kg-day)

Benzene	ND	ND
Ethylbenzene	0.29	0.29
Toluene	0.11	0.11
Xylenes	0.20	0.20

SUMMARY OF RESULTS

INHALATION OF OUTDOOR AIR

Daily Doses and Risk for : Benzene

CADD (mg/kg-day)	6.68E-08	9.29E-09
LADD (mg/kg-day)	5.72E-09	1.06E-09
Cancer Risk (-)	1.55E-10	2.87E-11
Hazard Index (-)	0.00E+00	0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Ethylbenzene

CADD (mg/kg-day)	1.95E-08	2.71E-09
LADD (mg/kg-day)	1.67E-09	3.09E-10
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	6.71E-08	9.34E-09

Daily Doses and Risk for : Toluene

CADD (mg/kg-day)	4.83E-08	6.72E-09
LADD (mg/kg-day)	4.14E-09	7.69E-10
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	4.39E-07	6.11E-08

Daily Doses and Risk for : Xylenes

CADD (mg/kg-day)	2.81E-08	3.91E-09
LADD (mg/kg-day)	2.41E-09	4.47E-10
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	1.40E-07	1.95E-08

Valores Simulados (para simulação indoor air):

Title:

Scenarios:

Child Resident - Typical
Worker - Typical

Routes:

INHALATION OF INDOOR AIR

Chemicals:

Benzene
Ethylbenzene
Toluene
Xylenes

SCENARIO:

SUMMARY OF INPUT PARAMETERS**LIFETIME AND BODY WEIGHT**

	1	2
Body Weight (kg)	15.	70.
Lifetime (years)	70.	70.

INHALATION OF INDOOR AIR

	1	2
Inhalation rate (m ³ /hr)	0.62	0.62
Time indoors (hours/day)	20.	4.0
Lung Retention Factor (-)	1.0	1.0
Exp. Freq. Indoor Air (events/yr)	3.50E+02	.25E+02
Exp. Duration Indoor Air (yr)	6.0	4.0
Absorption Adjustment Factor for Inhalation (-)		
Benzene	1.0	1.0
Ethylbenzene	1.0	1.0
Toluene	1.0	1.0
Xylenes	1.0	1.0

MEDIA CONCENTRATIONS**Concentration in Indoor Air (mg/m³)**

Obtained from Fate and Transport output

AVERAGE Concentration (over exposure duration)
(used to calculate carcinogenic risk)

	1	2
Exposure Duration (years)	6.0	4.0
Benzene	1.2	1.2
Ethylbenzene	0.57	0.57
Toluene	0.70	0.70
Xylenes	1.1	1.1

Concentration used to calculate hazard index
(Minimum of 7 years or exposure duration)

	1	2
Exposure Duration (years)	6.0	4.0
Benzene	1.2	1.2
Ethylbenzene	0.57	0.57
Toluene	0.70	0.70
Xylenes	1.1	1.1

SLOPE FACTORS AND REFERENCE DOSES**Inhalation Slope Factor [1/(mg/kg-day)]**

Benzene	2.70E-02	2.70E-02
Ethylbenzene	ND	ND
Toluene	ND	ND
Xylenes	ND	ND

Inhalation Reference Dose (mg/kg-day)

Benzene	ND	ND
Ethylbenzene	0.29	0.29
Toluene	0.11	0.11
Xylenes	0.20	0.20

SCENARIO:

SUMMARY OF RESULTS**INHALATION OF INDOOR AIR****Daily Doses and Risk for : Benzene**

CADD (mg/kg-day)	9.37E-01	1.46E-02
LADD (mg/kg-day)	8.03E-02	8.37E-04
Cancer Risk (-)	2.17E-03	2.26E-05
Hazard Index (-)	0.00E+00	0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Ethylbenzene

CADD (mg/kg-day)	4.46E-01	6.97E-03
LADD (mg/kg-day)	3.83E-02	3.98E-04
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	1.54E+00	2.40E-02

Daily Doses and Risk for : Toluene

CADD (mg/kg-day)	5.47E-01	8.54E-03
LADD (mg/kg-day)	4.69E-02	4.88E-04
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	4.97E+00	7.77E-02

Daily Doses and Risk for : Xylenes

CADD (mg/kg-day)	8.76E-01	1.37E-02
LADD (mg/kg-day)	7.51E-02	7.82E-04
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	4.38E+00	6.84E-02

Valores Simulados (para simulação outdoor air):

Title:
New Project

Scenarios:
Child Resident - Typical
Worker - Typical

Routes:

INHALATION OF OUTDOOR AIR

Chemicals:

Benzene
Ethylbenzene
Toluene
Xylenes

SCENARIO:

SUMMARY OF INPUT PARAMETERS 1 2

LIFETIME AND BODY WEIGHT

Body Weight (kg)	15.	70.
Lifetime (years)	70.	70.

INHALATION OF OUTDOOR AIR

Inhalation rate (m ³ /hr)	0.83	0.83
Time outdoors (hours/day)	2.2	4.0
Lung Retention Factor (-)	1.0	1.0
Exp. Freq. Outdoor Air (events/yr)	3.50E+02	25E+02
Exp. Duration Outdoor Air (yr)	6.0	8.0
Absorption Adjustment Factor for Inhalation (-)		
Benzene	1.0	1.0
Ethylbenzene	1.0	1.0
Toluene	1.0	1.0
Xylenes	1.0	1.0

MEDIA CONCENTRATIONS

Concentration in Outdoor Air (mg/m³)
Obtained from Fate and Transport output
AVERAGE Concentration (over exposure duration)
(used to calculate carcinogenic risk)

	6.0	8.0
Exposure Duration (years)		
Benzene	1.32E-02	1.32E-02
Ethylbenzene	6.31E-03	6.31E-03
Toluene	7.73E-03	7.73E-03
Xylenes	1.24E-02	1.24E-02

Concentration used to calculate hazard index
(Minimum of 7 years or exposure duration)

	6.0	7.0
Exposure Duration (years)		
Benzene	1.32E-02	1.32E-02
Ethylbenzene	6.31E-03	6.31E-03
Toluene	7.73E-03	7.73E-03
Xylenes	1.24E-02	1.24E-02

SLOPE FACTORS AND REFERENCE DOSES

Inhalation Slope Factor [1/(mg/kg-day)]

Benzene	2.70E-02	2.70E-02
Ethylbenzene	ND	ND
Toluene	ND	ND
Xylenes	ND	ND

Inhalation Reference Dose (mg/kg-day)

Benzene	ND	ND
Ethylbenzene	0.29	0.29
Toluene	0.11	0.11
Xylenes	0.20	0.20

SCENARIO:

SUMMARY OF RESULTS 1 2

INHALATION OF OUTDOOR AIR

Daily Doses and Risk for : Benzene

CADD (mg/kg-day)	1.55E-03	2.15E-04
LADD (mg/kg-day)	1.33E-04	2.46E-05
Cancer Risk (-)	3.58E-06	6.64E-07
Hazard Index (-)	0.00E+00	0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Ethylbenzene

CADD (mg/kg-day)	7.37E-04	1.02E-04
LADD (mg/kg-day)	6.31E-05	1.17E-05
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	2.54E-03	3.53E-04

Daily Doses and Risk for : Toluene

CADD (mg/kg-day)	9.03E-04	1.26E-04
LADD (mg/kg-day)	7.74E-05	1.44E-05
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	8.21E-03	1.14E-03

Daily Doses and Risk for : Xylenes

CADD (mg/kg-day)	1.45E-03	2.01E-04
LADD (mg/kg-day)	1.24E-04	2.30E-05
Cancer Risk (-)	0.00E+00	0.00E+00
Hazard Index (-)	7.23E-03	1.01E-03

ANEXOS

Incorporam este item os seguintes conjuntos de documentos:

ANEXO A – Resultados dos Ensaios no Laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

ANEXO B – Resultados do Laboratório Físico-Químico e Biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC)

ANEXO C – Métodos de Análise Utilizados pelo Laboratório de Controle de Qualidade do Ar do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

ANEXO A – Resultados dos Ensaio no Laboratório de Solos do Departamento de
Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

Departamento de Engenharia Civil

LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS

RELATÓRIO TÉCNICO

Interessado: Helen Simone Chiaranda / Depto. Engenharia Sanitária e Ambiental

Conteúdo: Resultados dos Ensaios de Laboratório: Porosidade total
Teor de Umidade
Análise Granulométrica

1 – Apresentação

Neste relatório técnico encontram-se resumidos os resultados dos ensaios de caracterização física de oito amostras de solo. Nestas foram realizados ensaios para determinação da porosidade total em amostras indeformadas, do teor de umidade natural das mesmas e de suas características granulométricas.

2 – Metodologia dos ensaios

Todos os ensaios foram realizados de acordo com as normas específicas propostas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). As seguintes normas foram utilizadas:

NBR 7181 – Solo - Análise granulométrica

NBR 6457 – Anexo – Determinação do teor de umidade dos solos

A determinação da porosidade total ($n = (V_v/V_t) \times 100$) foi realizada indiretamente através dos índices físicos da equação abaixo.

$e = (\gamma_g / \gamma_s) - 1$, onde: e – índice de vazios ($e = (V_v/V_g)$);
 γ_g – peso específico das partículas dos solos;
 γ_s – peso específico do solo no estado seco;
 V_v – volume de vazios;
 V_t – volume total;
 V_g – volume de partículas ou grãos.

O valor de γ_g para os solos (arenosos) ensaiados foi adotado como sendo $26,5 \text{ kN/m}^3$. A transformação do índice de vazios (e) para a porosidade total (n) foi feita através da fórmula: $n = e / (1 + e)$

Os resultados obtidos através dos ensaios de laboratório encontram-se resumidos nas Tabelas 1 e 2 abaixo. Os resultados completos e as curvas resultantes das análises granulométricas foram entregues em planilha eletrônica Excel. Anexo a este relatório está o resultado da análise da amostra 1.

TABELA 1 – Resultados da Análise Granulométrica

Amostra nº	Quantidade de grãos, em %								
	Argila	Silte	A.Fina	A.Média	A.Grossa	P.Fino	P.Médio	P.Grosso	P.Mão
1	0,15	4,45	79,81	15,48	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,78	7,08	73,55	14,49	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
4	9,40	7,01	69,12	14,36	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
5	6,99	7,36	71,88	13,56	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,11	3,72	74,86	20,76	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	4,08	78,32	17,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,55	6,59	76,79	15,86	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,17	5,93	76,89	16,66	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00

TABELA 2 – Resultados dos ensaios de porosidade total e teor de umidade

Amostra nº	Umidade (%)	Porosidade (%)
1	9	39,81
2	18,6	41,88
4	17,89	35,92
5	20,1	38,31
6	6,7	45,26
7	16,04	40,72
8	7,2	45,59
9	7,1	41,48

As amostras foram coletadas pelo interessado segundo a Norma PRO 002/94 - Coleta de amostras indeformadas de solos, do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER), e estavam distribuídas no local de interesse da seguinte maneira:

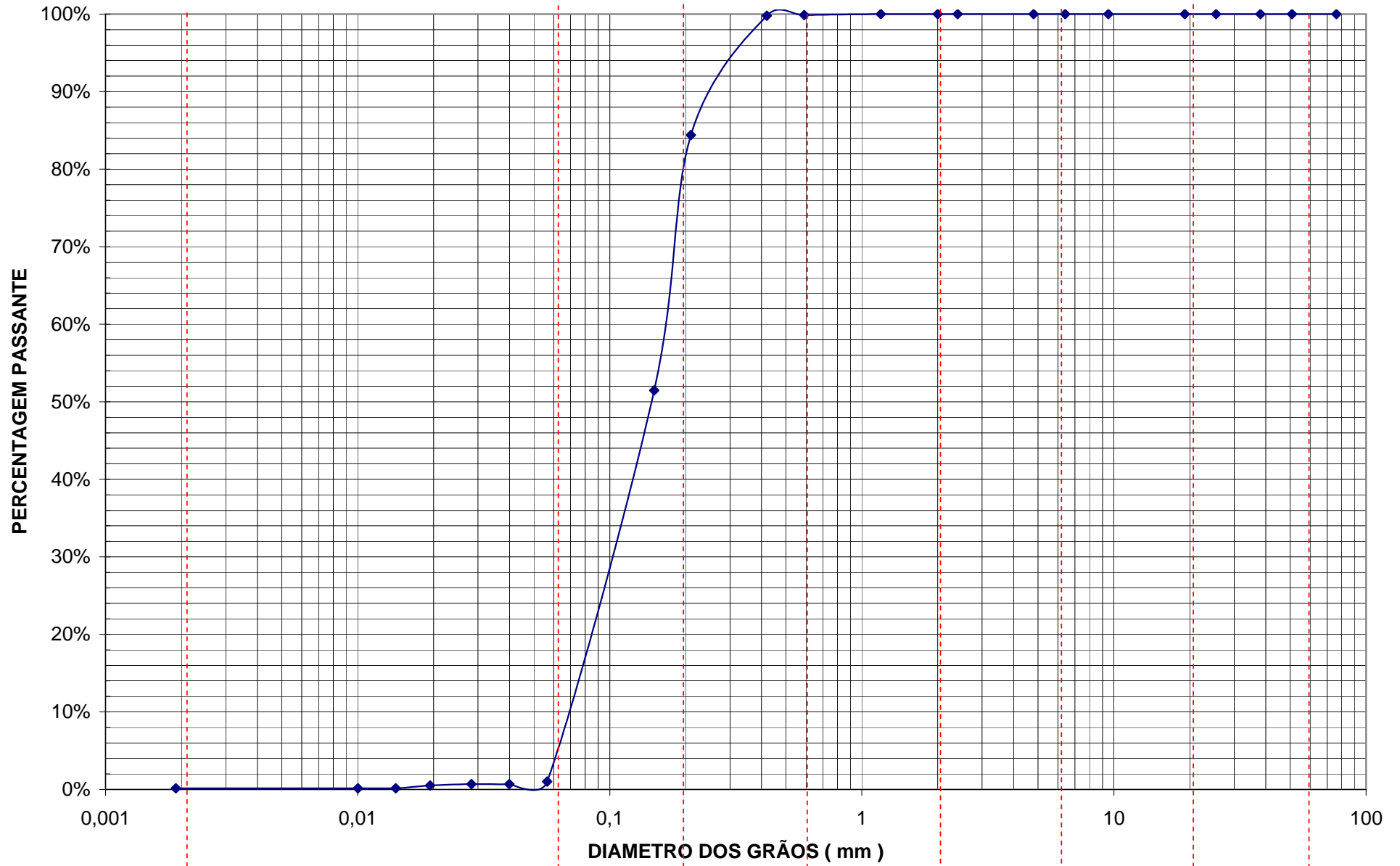
Amostra nº	Localização		
6	PE2	1º nível	40 cm de profundidade + 12 cm do vidro.
8			
1		2º nível	65 cm de profundidade + 12 cm do vidro.
9			
5			
4		3º nível	90 cm de profundidade + 12 cm do vidro.
7			
2			
	PE3	-	70 cm de profundidade + 12 cm do vidro.
			92 cm de profundidade + 12 cm do vidro.

Laboratorista: Karina Lopes
Responsável: Prof. Marciano Maccarini


Ass. Responsável

Florianópolis, 7 de fevereiro de 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA



ARGILA	SILTE	A. FINA	A. MÉDIA	A. GROSSA	P. FINO	P. MÉDIO	P.GROSSO	P.MÃO
0,15%	4,45%	79,81%	15,48%	0,11%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

ANEXO B – Resultados do Laboratório Físico-Químico e Biológico da Companhia
Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC)



-- Endereço para correspondência -----
 UFSC
 EM MAOS
 88000-000 FLORIANOPOLIS - SC

Interessado: UFSC
 Código : 08804
 Localidade : SEDE
 Município : FLORIANOPOLIS - SC

LAUDO DE ANALISE DE SOLO

Laudo número : 09319

Data Entrada: 03/11/04

Data emissao : 12/11/04

AMOSTRA Protocolo	R e s u l t a d o s								Unidade
	PK 2-0 A 0,20 013990	PK2 0,20 A 0,50 013991	PK2-0,50 A 1,70 013992	PK3-0 A 0,60 013993					
TEXTURA	7 classe 5	8 classe 5	15 classe 4	8 classe 5					arg. %
pH	5.1 Baixo	4.8 Muito Baixo	4.8 Muito Baixo	5.0 Muito Baixo					
INDICE SMP	5.4	5.2	5.1	5.7					
FOSFORO	4.3 Muito baixo	2.8 Limitante	1.3 Limitante	3.0 Limitante					ppm
POTASSIO	33 Muito Baixo	10 Limitante	9 Limitante	9 Limitante					ppm
MAT. ORGANICA	2.1 Baixo	2.1 Baixo	1.3 Baixo	2.5 Baixo					%
ALUMINIO	0.7	0.9	1.6	0.8					cmolc/l
CALCIO	0.6 Baixo	0.3 Baixo	0.3 Baixo	0.4 Baixo					cmolc/l
MAGNESIO	0.2 Baixo	0.1 Baixo	0.1 Baixo	0.1 Baixo					cmolc/l
Sodio - Na	17	9	14	14					ppm
H + AL	6.13	7.34	8.03	4.67					cmolc/l
pH - CaCl2	4.1 Muito alta	4.2 Muito alta	4.1 Muito alta	4.2 Muito alta					
Soma de Bases - S	0.96 Baixa	0.47 Baixa	0.49 Baixa	0.59 Baixa					cmolc/l
Cap. troca cations CTC	7.09 Media	7.80 Media	8.52 Media	5.26 Media					cmolc/l
Satur. de Bases - V	13.56 Muito baixa	5.97 Muito baixa	5.70 Muito baixa	11.14 Muito baixa					%

Obs: Interpretacao conforme Recomendacoes de adubacao e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 2.ed., SBCS - Nucleo Regional Sul / EMBRAPA-CNPT, 1989.
 Para as determinacoes pH_{CaCl2}, S, CTC, V, cfe. Boletim Tecnico n. 31 - Emater/Parana

CLOVIS GOULART DE BEM
 QUIMICO - CRQ 13100011

CIDASC - SC . Laboratorio Fisico Quimico e Biologico
 Rodovia SC 404, km 3 - Itacorubi CEP 88.034-901 - Florianopolis - SC
 EXPOSTAL - 256 - Fone : (048) 239-6504 - FAX : (048) 239-6642

ANEXO C – Métodos de Análise Utilizados pelo Laboratório de Controle de Qualidade
do Ar do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
LABORATÓRIO DE CONTROLE DA QUALIDADE DO AR - LCQAr



Cliente:

LABORATÓRIO DE REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS – REMAS/ENS/UFSC

Serviço prestado pelo LCQAr:

ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR
CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA

Metodologia de amostragem

Responsáveis: Eng^o Henrique de Melo Lisboa, Dr
Eng^o Waldir Nagel Schirmer, MSc
Qmc Gilson Rodrigo Miranda

Florianópolis, 2005.

Métodos de análise

- *Dessorção térmica automática (DTA)*: Tanto o condicionamento dos cartuchos (limpeza dos cartuchos para a amostragem) quanto a dessorção dos compostos retidos no adsorvente durante uma amostragem são realizados no DTA. O condicionamento dos cartuchos teve os seguintes parâmetros:

- tempo de dessorção: 15 min;
- temperatura de dessorção (no tubo): 350 °C;
- fluxo de dessorção : 100 mL/min;
- gás de arraste: Hélio 5.0 analítico (99,999% de pureza)

Para a análise das amostras, a programação do DTA (Tabela 1) deve estar em concordância com os métodos do cromatógrafo e do detetor no que diz respeito a tempos, temperaturas, etc.

TABELA 1 – Parâmetros do método utilizado para o DTA

Temperatura (°C)		Tempo (min)		Pneumática (mL/min)	
Válvula	200	Dessorção	15	Dessorb	100
Tubo	330	Trap hold	5	Inlet split	25
Trap High	250	Purga	1	Outlet split	10
Trap Low	-30	Ciclo	52	Fluxo coluna	1,33
Linha de transferência	260			Coluna	15 psi
Modo de operação do DTA:		2-stg Desorb			
Velocidade de aquecimento:		40 °C/min			

A utilização de *double split* (*split in* e *split out*) limita a quantidade de compostos que atingem a coluna cromatográfica. Este percentual evidentemente varia, de acordo com as vazões *dessorb*, *split in* e *out* utilizadas, e pode ser calculado conforme a Equação (1) (PERKIN ELMER, 2000):

$$\% \text{ compostos} = \frac{\text{Fluxo da coluna} \times \text{fluxo de dessorção} \times 100}{(\text{split out} + \text{fluxo coluna}) \times (\text{fluxo de dessorção} + \text{split in})} \quad (1)$$

Aplicando a Equação (1) a este caso, tem-se:

$$\% \text{ compostos} = \frac{1,33 \text{ mL/min} \times 100 \text{ mL/min} \times 100}{(10 \text{ mL/min} + 1,33 \text{ mL/min}) \times (100 \text{ mL/min} + 25 \text{ mL/min})} = 9,40$$

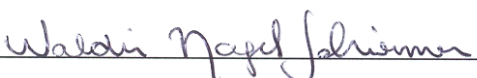
Assim, dos compostos dessorvidos do cartucho, apenas 9,40% atingem o detetor.

- *Cromatografia gasosa (CG)*: O forno do cromatógrafo teve a seguinte programação: temperatura inicial de 30 °C mantidas por 10 min; aquecimento a uma taxa de 3,5 °C/min até 100 °C¹.

- *Espectrometria de massas (EM)*: Os parâmetros utilizados na detecção dos compostos foram: Mass range (m/z) = 30-300 (*full scan*, ou seja, varredura completa dos compostos). Tempo de aquisição: 30 min

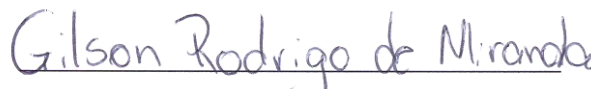
Em geral, a faixa do limite de detecção é de ppb para hidrocarbonetos voláteis em 1 litro de ar amostrado usando CG/EM operado no modo *Full Scan*. Os limites de detecção são amplamente dependentes da correta remoção da água para a análise de CG. Nestas condições podem chegar a unidades de ppb.

Na análise quantitativa foi utilizado o método da injeção direta, conforme SOUZA (2002), em que uma alíquota da solução (contendo os padrões) é injetada no cartucho (de forma análoga ao sistema de amostragem em campo) com posterior pressurização do ar para distribuição do analito no leito adsorvente.



Eng° químico Waldir Nagel Schirmer, MSc

Responsáveis pelas amostragens e análises



Químico Gilson Rodrigo Miranda

Florianópolis, 2005.

¹ A rampa de programação do forno do cromatógrafo teve que ser alterada objetivando uma melhor separação dos compostos orgânicos mais leves (melhoria da resolução). Em função desta mudança, o tempo de retenção dos compostos também foi alterado em relação às campanhas anteriores.