

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**MARÍLIA GONÇALVES DE ALCÂNTARA
NATHÁLIA DAMAS DOS SANTOS**

**FERRAMENTAS GEOFORENSES PARA DETERMINAÇÃO DE
ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS: SOLO E VAPORES DO SOLO**

**VOLTA REDONDA
2019**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**FERRAMENTAS GEOFORENSES PARA DETERMINAÇÃO DE
ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM MATRIZES
AMBIENTAIS: SOLO E VAPORES DO SOLO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental do UniFOA como requisito à obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Alunas:

Marília Gonçalves de Alcântara

Nathália Damas dos Santos

Orientador:

Prof. Dra. Ana Carolina Callegario Pereira

Co-orientador:

Me. José Carlos Rocha Gouvêa Júnior

VOLTA REDONDA

2019



Fundação Oswaldo Aranha



Anexo 10
FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: **Engenharia Ambiental**

Trabalho de Conclusão de Curso intitulado:

"Ferramentas Geoquímicas para Determinação de Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos em Matrizes Ambientais: Solos e Vapores do Solo"

Elaborado por:

Acadêmico (s)

Matrícula (s)

Marília Gonçalves de Alcântara

201510373

Nathália Damas dos Santos

201510938

Apresentado publicamente perante a Banca Avaliadora, como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia Ambiental.

Aprovada em 06 de novembro de 2019

Banca Examinadora:

Professor Orientador
Ana Carolina Callegario Pereira, Doutora (UniFOA)

Professor-Avaliador
Cirlene Fourquet Bandeira, Doutora (UniFOA)

Professor Avaliador
Bruno Chaboli Gambarato, Doutor (UniFOA)

Dedicamos este trabalho aos nossos pais e todos familiares e amigos que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que chegássemos até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos orientadores e todas as pessoas com quem convivemos nesses anos, que nos deu coragem de alguma forma para prosseguir. Agradecemos também aos nossos pais, familiares e amigos por todo apoio, confiança e incentivo. Aos professores que sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir para um melhor aprendizado. Agora, nosso Deus, damos-te graças, e louvamos o teu glorioso nome (I Crônicas 29:13).

RESUMO

As ferramentas forenses são métodos utilizados para perícia e podem ser aplicadas para rastreamento de assinaturas químicas de hidrocarbonetos presentes no solo e nos vapores do solo. Essas ferramentas servem para investigar a fonte e a idade do vazamento ou acidente e grau de intemperismo de hidrocarbonetos, a partir da semelhança de dados de assinaturas químicas, informações históricas das áreas sob avaliação, dados geológicos, meteorológicos ou hidrológicos, distinguindo tais impactos de eventuais ocorrências naturais ou de um *background* antropogênico. Além disso, em cenários de disputa judicial, podem ser usadas para identificar os responsáveis pelos danos à sociedade, ou confirmar um processo de contaminação natural, ou seja, característica do local. No Brasil, existe uma lacuna de estudos ambientais envolvendo o uso de ferramentas forenses, e esta pesquisa visa contribuir com o avanço do uso de técnicas geoforenses em diferentes cenários, incluindo múltiplas fontes de contaminação com graus variados de intemperismo. Esta pesquisa foi desenvolvida através de uma revisão de literatura baseada em trabalhos científicos, onde procurou-se explicar o processo de intrusão de vapores e de ferramentas geoforenses de diversos autores, além de discutir como essas ferramentas são aplicadas no contexto internacional, nacional, com o objetivo de aprimorar os conhecimentos científicos sobre o uso das ferramentas geoforenses. Considerando os resultados desta pesquisa, foi possível concluir que é importante considerar o uso de várias linhas de evidências para a correta caracterização ambiental em situações complexas, principalmente envolvendo áreas urbanas, com a presença de fontes difusas de contaminação.

Palavras Chaves: Intrusão de Vapores, Cromatografia Gasosa, Análise PIANO.

ABSTRACT

Forensic tools are a set of methods employed for environmental expertise and could be used for determination hydrocarbon fingerprinting of soil and soil vapor samples. This set of tools are commonly employed to assist on determination of the potential source, age of spill and relative level of weathering of hydrocarbons, through comparison of analytical fingerprint data, information's regarding the historical of site land use, geological, weather, and hydrological data, distinguishing these impacts from natural or anthropogenic background. Thus, during court dispute, could be employed to identify the responsible for the damage to society, or confirm a natural contamination process related to local natural background characteristics. In Brazil there are a gap of environmental studies involving the use of forensic tools and this research aims to contribute with the advance of use of geoforensics techniques in different scenarios, including multiple sources of contamination with varying degrees of weathering. This research was developed through an extensive literature revision of scientific papers from several authors, with objective to explain the soil vapor intrusion process and use of forensic tools, and also discuss how these tools are employed in the international and national context, with the objective to improve the scientific knowledge regarding the use of forensic tools. Considering the results of this research was possible to conclude that is important to consider the use of several evidence lines for correct environmental characterization in complex situations, especially involving urban areas, with the presence of diffuse sources of contamination.

Keywords: Soil Vapor Intrusion, Gas chromatography, Analyze PIANO.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Problema abordado	15
1.2	Justificativa	15
1.3	Estratégia de pesquisa.....	16
1.4	Estrutura do projeto	17
1.5	Objetivo geral.....	18
1.5.1	Objetivos específicos.....	18
2	DESENVOLVIMENTO CONCEITUAL	19
2.1	Intrusão de vapores.....	19
2.2	Algoritmo de Johnson e Ettinger para intrusão de vapores.....	21
2.3	Avaliação da origem, transporte e destino.....	24
2.3.1	Fontes de vapores	24
2.3.1.1	Fontes subsuperficiais de hidrocarbonetos	25
2.3.1.2	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	25
2.3.1.3	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	27
2.4	Mecanismos de transporte de vapores em subsuperfície	29
2.4.1	Difusão molecular.....	30
2.4.2	Advecção.....	32
2.4.3	Dispersão mecânica.....	34
2.4.4	Partição entre fases.....	36
2.4.5	Presença de barreiras físicas	36
2.4.6	Biodegradação.....	37
2.5	Interferências ao transporte do vapor	39
2.5.1	Solo.....	40
2.5.2	Condições climáticas	40
2.5.3	Características construtivas das edificações	41

2.5.4	Concentrações de <i>background</i>	43
2.5.4.1	Características dos hidrocarbonetos de <i>background</i> natural.....	45
2.5.4.2	Hidrocarbonetos de <i>background</i> antropogênico	45
2.6	Avaliação do processo de intrusão de vapores no contexto internacional	46
2.7	Avaliação do processo de intrusão de vapores no contexto nacional	49
2.8	Ferramentas geoforenses para determinação de assinaturas químicas	50
2.8.1	Determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos	52
2.8.2	Abordagem escalonada para determinação da assinatura química de hidrocarbonetos	55
2.8.3	Análise PIANO para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos	61
2.8.4	Determinação de assinaturas químicas de biomarcadores geoquímicos	62
2.8.5	Análise de isótopos estáveis.....	63
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
4	RECOMENDAÇÕES	66
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma demonstrado de forma detalhada a etapa de elaboração do projeto.	17
Figura 2: Base conceitual do processo de migração de vapores subterrâneos para ambientes internos e as relações entre principais parâmetros envolvidos.....	19
Figura 3: Combustão de gases e vapores provenientes de uma fonte subsuperficial.	20
Figura 4: Base conceitual do algoritmo de J&E e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário.	23
Figura 5: Representação da estrutura BTEX.....	26
Figura 6: Estrutura e nomenclatura dos 16 HAPs prioritários.....	28
Figura 7: Exemplificação de difusão molecular.	30
Figura 8: Causas da dispersão mecânica longitudinal na escala de tamanho referente aos poros.....	35
Figura 9: Barreiras potenciais para a intrusão de vapores.	37
Figura 10: Espessura de solo limpo necessária para atenuar concentrações de benzeno em fase vapor associadas a fontes com produto em fase livre.	39
Figura 11: Tipos básicos de construções consideradas na avaliação do processo de intrusão de vapores em ambientes fechados.....	42
Figura 12: Instalação de barreira asfáltica.....	43
Figura 13: Abordagem escalonada para definição das assinaturas químicas de hidrocarbonetos.....	56
Figura 14: Exemplo do uso de CSIA para distinguir fontes internas e subsuperficiais de PCE.....	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Diversas fases que regulam o processo de migração do hidrocarboneto no solo.....	25
Quadro 2: Comparação entre aspectos e diretrizes previstas nos guias sobre o processo de avaliação de intrusão de vapores subterrâneo da Austrália, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido.	48
Quadro 3: Métodos analíticos utilizados para caracterização de hidrocarbonetos forenses.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do BTEX.	27
Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos 16 HAPs prioritários.	29

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACBR	Ações Corretivas Baseada em Risco
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ARSH	Avaliação de Risco à Saúde Humana
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
COSVs	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
CSIA	<i>Compound-Specific Isotope Analysis</i>
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
GC	Cromatografia Gasosa
GC/FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Chama
GC/MS	Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IP	<i>Institute of Petroleum</i>
IR	Espectroscopia de Infravermelho
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
J&E	Johnson e Ettinger
NAPL	<i>Non-Aqueous Phase Liquid</i>
NICOLE	<i>Latin America Network for Soil and Water Management</i>
PCBs	Bifenilas policloradas
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
RSL	<i>Regional Screening Levels</i>
SEC-HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência por Exclusão de Tamanho
SFC	Cromatografia por Fluido Supercrítico
TLC	Cromatografia em Camada Delgada
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Espectrometria Ultravioleta
VG IV	Volta Grande IV

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial é um fator fundamental para o desenvolvimento econômico do país e do mundo, no entanto, as atividades podem gerar passivos prejudiciais à saúde ambiental (POTT; ESTRELA; 2017).

A contaminação dos solos decorrente do uso inadequado de hidrocarbonetos tem originado discussões nos últimos anos. Vale ressaltar que quanto mais avançada for a situação do desenvolvimento da sociedade, mais variadas serão as formas de interação entre o homem e o meio ambiente. Com isto, existe um aumento na possibilidade de existência de áreas contaminadas decorrentes de acidentes ambientais, como por exemplo, de vazamento de compostos que possuem derivados de petróleo, entre outros acontecimentos.

Um dos problemas ambientais apontados é o processo de intrusão de vapores no solo, que vem tomando cada vez mais espaço no contexto do gerenciamento de áreas contaminadas. A difusão de vapores tóxicos e/ou cancerígenos de regiões subsuperficiais para regiões superficiais pode ocasionar doenças respiratórias, e em casos de acúmulo desses vapores, riscos iminentes, como por exemplo, inflamabilidade ou explosão (USEPA, 2015). Dessa forma, é de suma importância detectar a presença de substâncias geradoras de vapores, conhecer sua origem, e assim promover sua remediação.

A aplicação de técnicas químicas nas ciências ambientais, para determinação das áreas fonte, destino e origem das contaminações, está se tornando cada vez mais frequente. As técnicas ambientais forenses e bancos de dados relacionados foram originalmente desenvolvidos pela indústria do petróleo e foram inicialmente aplicadas para fins ambientais durante o acidente da Exxon Valdez no Alasca, em 1989, onde houve um vazamento de petróleo, considerado um dos maiores acidentes ambientais da história (FERREIRA, 2017). Desde então, estas ferramentas vêm sendo aperfeiçoadas, tanto para identificação de materiais pirogênicos quanto para materiais petrogênicos (GOUVÊA JR, 2019), tendo como seu principal objetivo definir a fonte ou origem da contaminação, idade do vazamento ou acidente e grau de intemperismo.

1.1 Problema abordado

De acordo com o desenvolvimento da sociedade as atividades urbanas e industriais podem gerar passivos ambientais prejudiciais à saúde humana. Comumente, estes compostos orgânicos voláteis (COVs) e compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs), em contato com o subsolo geram o processo de intrusão de vapores provocando riscos ao meio ambiente. Frente a este problema, há a necessidade de investigar a fonte/origem e idade das contaminações para a realização de um gerenciamento adequado da área contaminada.

1.2 Justificativa

A contaminação do solo e subsolo com COVs é de complexo entendimento, além de gerar vários problemas. Esta contaminação pode se originar principalmente de locais onde seus produtos derivados de petróleo são manuseados, como por exemplo, em postos de gasolina, indústrias e aterros sanitários. Existem também, impactos relacionados a presença de COVs e COSVs derivados de múltiplas fontes, incluindo *background* urbano relacionado com a presença de subprodutos de carvão oriundos de atividades industriais.

É de suma importância executar monitoramentos em regiões contaminadas para que sejam averiguadas as consequências ao meio ambiente.

As ferramentas geoforenses são métodos utilizados para perícia e são utilizadas para rastreamento de assinaturas químicas de hidrocarbonetos presentes no solo e nos vapores do solo. O objetivo destas ferramentas é definir a fonte, idade do vazamento ou acidente, e seu grau de intemperismo, e assim, ajudar a definir quem é o responsável pela poluição ambiental, e também auxiliar na tomada de decisão quanto as medidas para reabilitação da área contaminada pelo vazamento ou acidente. Além disto, em cenários de disputa judicial, podem ser usadas para identificar os responsáveis pelos danos à sociedade, ou confirmar um processo de contaminação natural, ou seja, característica do local.

Atualmente existe uma lacuna de estudos sobre as ferramentas geoforenses e este estudo visa contribuir para o avanço das discussões e pesquisas relacionadas a este problema.

1.3 Estratégia de pesquisa

Trata-se de uma revisão de literatura de natureza aplicada baseada em trabalhos científicos que trataram do tema em questão de uma abordagem qualitativa com objetivo descritivo.

A revisão de literatura é a análise crítica e detalhada de publicações de diversos autores referentes ao assunto proposto. Procurou-se explicar a percepção de intrusão de vapores e de ferramentas geofórfenses de vários autores e se familiarizar com o tema a fim de contribuir com o enriquecimento do acervo brasileiro.

Na elaboração deste trabalho foi realizado uma revisão narrativa de literatura nacional e internacional sobre o tema proposto, produzindo informações aprofundadas e ilustrativas para o avanço da ciência. O fluxograma apresentado na **Figura 1** a seguir demonstra a etapa detalhada sobre a elaboração do projeto de conclusão de curso.

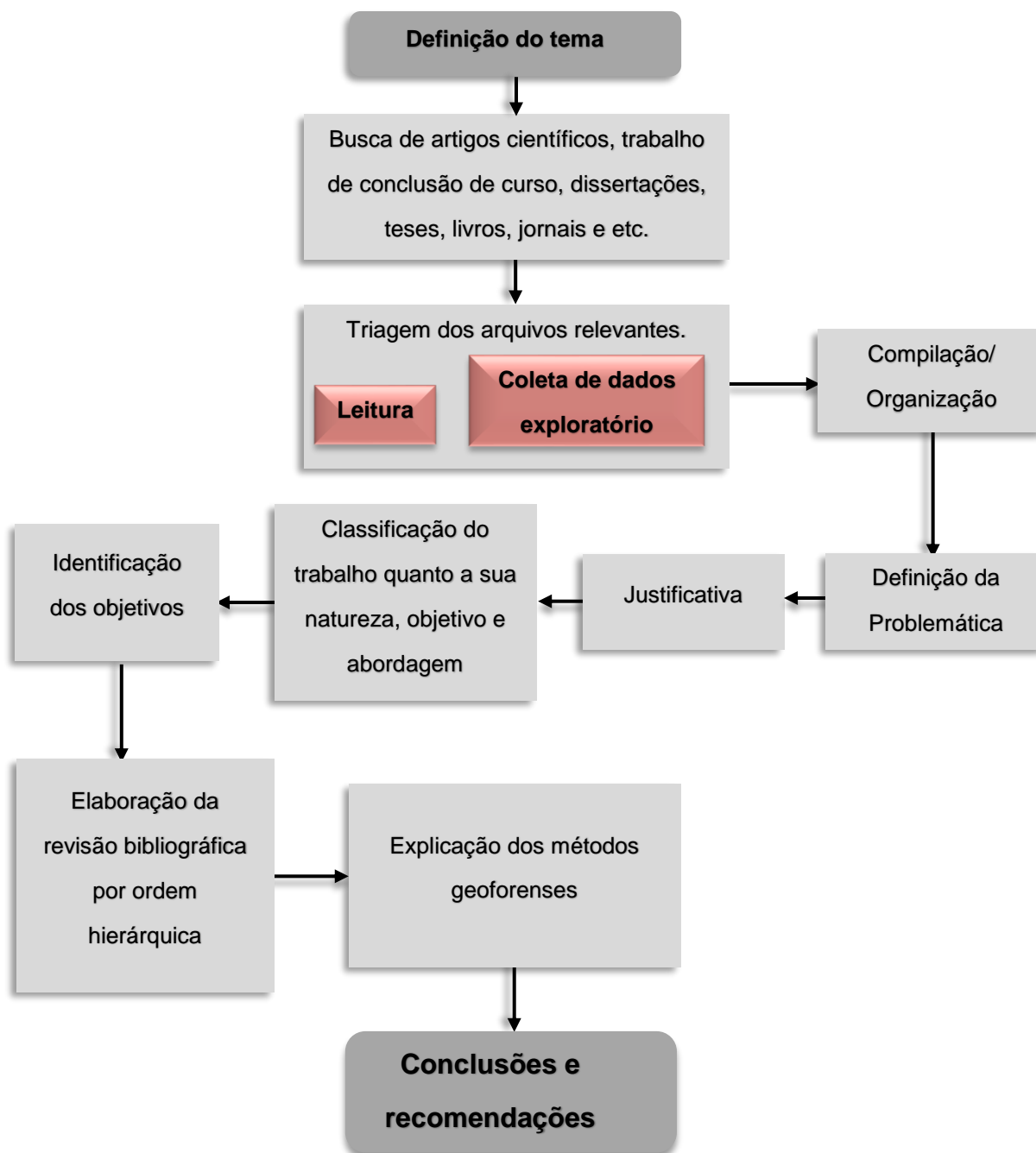


Figura 1: Fluxograma demonstrado de forma detalhada a etapa de elaboração do projeto.
Fonte: Os autores, 2019.

1.4 Estrutura do projeto

O trabalho é composto por uma introdução onde buscou apontar um dos principais problemas do processo de intrusão de vapores e como surgiu a necessidade de desenvolver novas técnicas para identificação da fonte/origem, idade e o grau de intemperismo de contaminações com compostos derivados de petróleo. Ao longo do

trabalho de conclusão de curso foram apontados alguns tópicos essenciais para se obter o completo entendimento do processo de intrusão de vapores e ferramentas geoforenses, são eles, o algoritmo de Johnson e Ettinger (J&E) (2002), quais são as fontes subsuperficiais de hidrocarbonetos, as interferências ao transporte do vapor, o que cada variável desta interferência intercede no processo de intrusão de vapores, quais são os mecanismos de transportes de vapores em subsuperfície e quais são as principais barreiras físicas. O estudo abordou a utilização das principais ferramentas geoforenses onde detalham-se procedimentos específicos dessas técnicas em nível internacional e nacional.

1.5 Objetivo geral

Desenvolver uma revisão bibliográfica relativa às ferramentas disponíveis para identificar a origem de diferentes fontes de contaminação por hidrocarbonetos em amostras e vapores do solo.

1.5.1 Objetivos específicos

- a) Ampliar o conhecimento científico sobre o processo de intrusão de vapores do solo;
- b) Compreender o potencial de migração de vapores no solo;
- c) Ampliar os conhecimentos sobre a utilização de ferramentas geoforenses para determinação da:
 - * Fonte
 - * Origem
 - * Idade de contaminações liberadas no ambiente.

2 DESENVOLVIMENTO CONCEITUAL

Por meio dos objetivos traçados serão relacionados nos próximos itens os conceitos, processos de intrusão de vapores e a utilização de ferramentas geoforenses.

2.1 Intrusão de vapores

A Intrusão de vapores é o processo de migração de compostos químicos voláteis e/ou semi-voláteis desde o subsolo até a superfície do solo, podendo atingir o interior das construções, e pode ser esquematizado de acordo com a **Figura 2**.

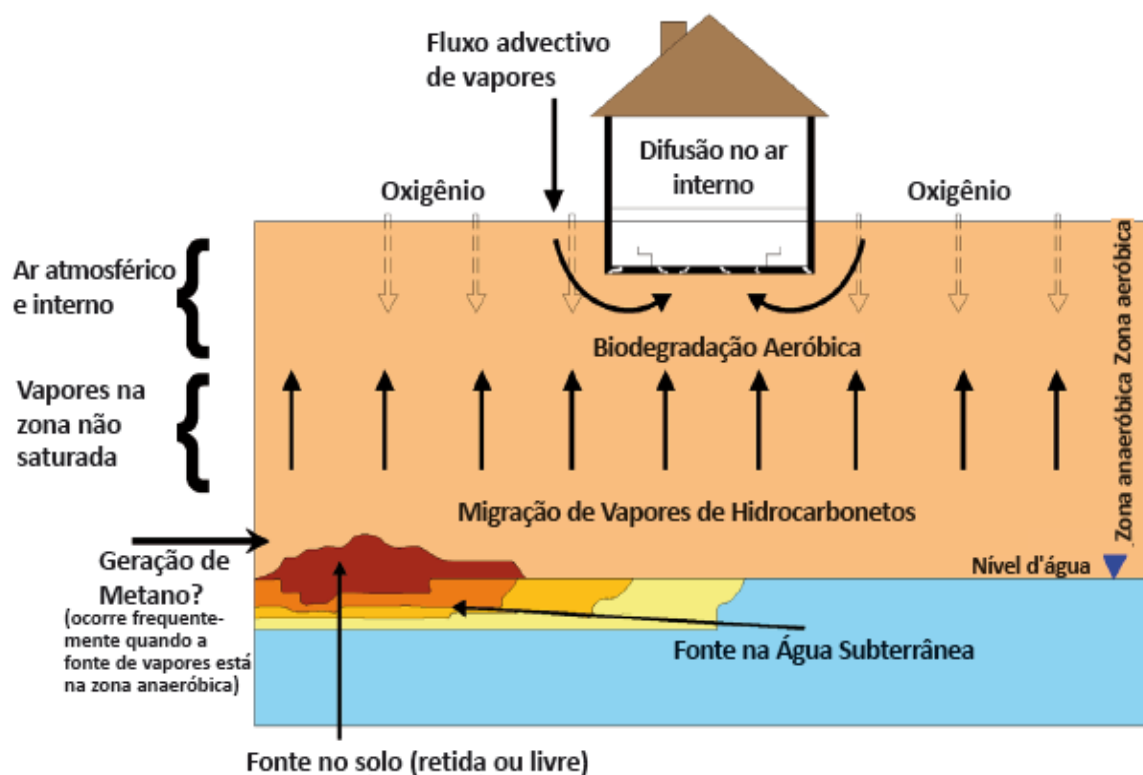


Figura 2: Base conceitual do processo de migração de vapores subterrâneos para ambientes internos e as relações entre principais parâmetros envolvidos.

Fonte: API, 2005, adaptado por Gouvêa Jr., 2016.

Os compostos químicos volatilizam e migram do solo impactado e/ou subterrâneo por baixo ou próximo a um edifício e difundem em direção a regiões de menor concentração química. Após a entrada em uma estrutura, o vapor do solo se mistura com o ar existente dentro de uma edificação.

Em casos extremos, os vapores retidos no interior dos ambientes podem representar riscos de explosão, exemplo ilustrado na **Figura 3**. No entanto, na maior parte dos casos, as concentrações de compostos químicos são baixas, ainda assim, representando risco à saúde humana (USEPA, 2002).



Figura 3: Combustão de gases e vapores provenientes de uma fonte subsuperficial.
Fonte: Tamlinson, 2008, *apud* Gouvêa Jr., 2011.

A partir da década de 90, a intrusão de vapores passou a ser analisada por partes das agências ambientais, principalmente dos Estados Unidos e no continente Europeu, isto porque foram divulgados guias para orientar a condução de investigação focada a esse processo (GOUVÊA JR., 2011).

No Brasil, no início dos anos 2000, ações para avaliar o teor de vapores foram proposta em metodologia Ações Corretivas Baseadas em Risco (CETESB, 2001), onde diversas áreas apresentavam situações com potencial de risco relacionados a intrusão de vapores.

Estas situações foram analisadas por meio da aplicação de modelos matemáticos e durante Avaliação de Risco à Saúde Humana, que utilizavam dados obtidos em amostras de solos e águas subterrâneas para prever concentrações de COVs presentes no ar de ambientes fechados. Este tipo de abordagem somada com a carência de diretrizes e padrões de comparação específicos gerou uma preocupação por partes governamentais brasileiras (GOUVÊA JR.; BERTOLO; HART, 2018). Como resultado desta preocupação a intrusão de vapores passou a ser mais

estudada, com isso as instruções técnicas para efetivar este tipo de avaliação provenientes da América do Norte e do continente Europeu passaram a ser adaptadas no Brasil (NICOLE BRASIL, 2016).

2.2 Algoritmo de Johnson e Ettinger para intrusão de vapores

A análise do processo de migração de vapores subsuperficiais para ambientes fechados tem sido um dos principais temas de discussões entre as comunidades científicas e regulatórias há mais de três décadas. Inicialmente, o objetivo das pesquisas estava limitado ao mapeamento da distribuição de contaminantes, migração de radônio e de gases provenientes de aterros sanitários para ambientes fechados (MCHUGH; NICKELS, 2008).

O modelo de Johnson e Ettinger (J&E) (1991 *apud*, GOUVÊA JR., 2016) desempenhou algumas funções originalmente utilizadas nos modelos de intrusão de radônio para representar os fluxos difusivo e advectivo a partir de uma fonte subsuperficial de contaminação para o ar no interior dos ambientes fechados. Este algoritmo (1991, *apud*, GOUVÊA JR., 2016) combina equações que determinam a partição dos contaminantes junto à fonte de vapores, transporte na zona vadosa, transporte através da laje de piso das edificações e a mistura com o ar presente no interior dos ambientes fechados. Os resultados destas equações irão depender dos dados utilizados para entrada, que consideram os dados específicos do solo local, características das construções e parâmetros físicos e químicos dos compostos de interesse. Como resultado, o modelo fornece uma estimativa do fator de atenuação de vapores, que representa a razão entre a concentração medida diretamente no interior dos ambientes fechados e a concentração de vapores do solo em subsuperfície, conforme descreve a **EQ. (1)**, modelo matemático de J&E. (Johnson; Ettinger, 1991, *apud* GOUVÊA JR., 2016).

$$\alpha = \frac{\left[\frac{D_T^{eff} A_B}{Q_B L_T} \right] \exp\left(\frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right)}{\exp\left(\frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right) + \left[\frac{D_T^{eff} A_B}{Q_B L_T} \right] + \left[\frac{D_T^{eff} A_B}{Q_{soil} L_T} \right] \left(\exp\left(\frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right) - 1 \right)}$$

Fonte: Johnson; Ettinger, 1991, *apud* Gouvêa Jr., 2016.

EQ. (1)

Onde:

$$\alpha = C_{indoor} / C_{source}$$

C_{indoor} = Concentração no ar dos ambientes internos; C_{source} = Concentração na Fonte;

A_B = Área da superfície do ambiente fechado em contato com o solo (m^2);

D_{crack}^{eff} = Coeficiente global de difusão efetiva da fase vapor através rachaduras das paredes e da fundação [$m_{crack}^{eff^2}/d$];

D_T^{eff} = Coeficiente global de difusão efetiva da fase vapor na coluna de solo presente entre a fundação e a fonte [m^2/d];

L_{crack} = Espessura da laje de piso do ambiente fechado [m];

L_T = Distância (profundidade) até a fonte de vapores ou outro ponto de interesse abaixo da laje [m], medido a partir da laje do ambiente fechado em direção a fonte de vapores ou outro ponto de interesse;

Q_B = Vazão volumétrica de ar [m^3/d]. Geralmente estimado como o produto do volume do espaço fechado (V_B [m^3]) multiplicado pela razão de trocas do ar interno pelo ar externo (EB [1/d]);

Q_{soil} = Fluxo de gás no subsolo dirigido por pressão para o ambiente fechado [m^3/d];

η = Fração da área superficial do espaço fechado aberta para intrusão de vapores [m^2/m^2]; comumente referida na literatura específica como “*crack factor*”, pode ser estimada como a área total de trincas, fraturas, descontinuidades e perfurações existentes na superfície em contato com o solo, dividida pela área total em contato com o solo.

Embora a USEPA (2002), tenha limitado o uso de modelos preditivos, o modelo de J&E (1991, *apud* GOUVÊA JR., 2016), ainda é amplamente utilizado para a avaliação da intrusão de vapores em ambientes fechados a partir de fontes subsuperficiais (MCHUGH; NICKELS, 2008).

A **Figura 4** ilustra a base conceitual do algoritmo e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário.

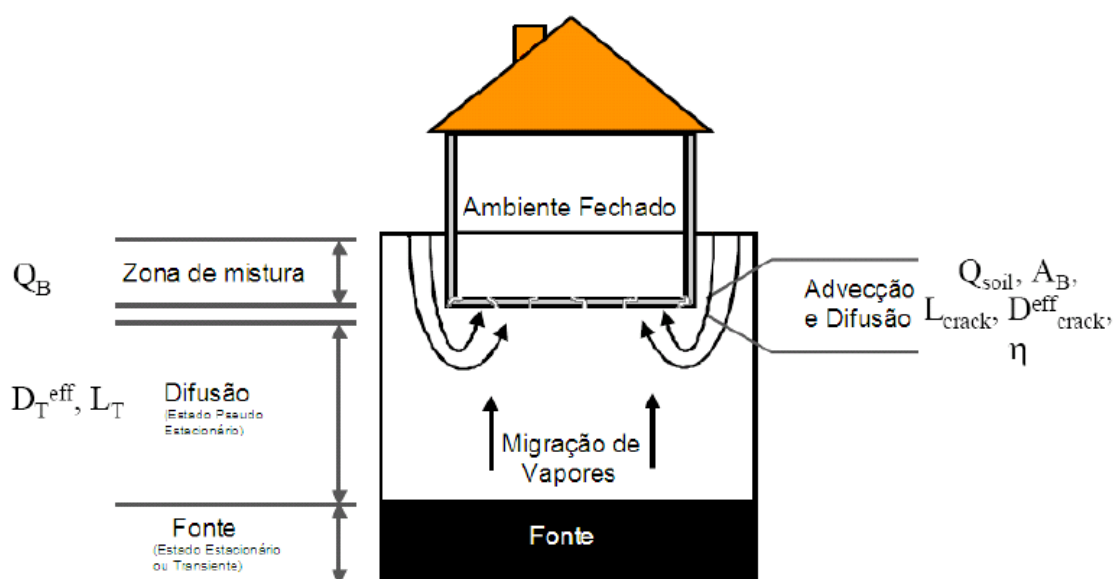


Figura 4: Base conceitual do algoritmo de J&E e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário.

Fonte: Johnson; Ettinger, 2002, adaptado por Gouvêa Jr, 2016.

Na segunda metade da década de 1990, os órgãos ambientais estaduais norte americanos e a USEPA (2002), utilizaram o modelo de J&E (1991, *apud* GOUVÊA JR., 2016), associado a algumas premissas conservadoras para calcular níveis alvos baseados em risco para a água subterrânea, de forma a prever o grau de exposição dos receptores ao ar interno impactado pela presença de COVs provenientes de fontes subsuperficiais.

Posteriormente, no final da década de 1990, a intrusão de vapores atraiu a atenção pública nos Estados Unidos quando em duas áreas localizadas no Colorado, que apresentavam plumas de contaminação na água subterrânea, foram detectadas concentrações de solventes organoclorados no ar interno superiores aos níveis alvos estabelecidos (GOUVÊA JR., 2016). Principalmente em função do cenário avaliado nestas áreas, a divisão de ações corretivas do *Office of Solid Waste and Emergency Response*, desenvolveu e divulgou um guia suplementar para facilitar a avaliação da intrusão de vapores (MCHUGH & NICKELS, 2008). A partir de 2002, a USEPA passou a limitar a utilização de modelagens para avaliação da relevância da via de exposição relacionada à intrusão de vapores em ambientes fechados, recomendando a utilização de dados obtidos em campo, durante avaliações focadas na quantificação de concentrações em fase vapor.

O Estado de São Paulo possui uma diretriz própria para avaliação desta via de exposição, que incorpora o modelo de J&E (1991, *apud* GOUVÊA JR., 2016). Os procedimentos para a avaliação do processo de intrusão de vapores estão previstos no atual roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, divulgado pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo a partir da Decisão de Diretoria Nº 263/2009, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo em 20 de outubro de 2009 (CETESB, 2009).

2.3 Avaliação da origem, transporte e destino

Segundo Plantz *et al.*, (2008), para que a intrusão de vapores seja uma via de exposição completa, são necessários três fatores:

- * Uma fonte (contaminante);
- * Uma rota para a exposição, e
- * Um receptor.

A sequência para avaliar o potencial caminho de intrusão de vapores inclui os seguintes passos:

- a) Desenvolver modelo de site conceitual;
- b) Realizar triagem simples do site;
- c) Coletar dados fora do prédio;
- d) Coletar dados dentro do prédio.

A identificação de quaisquer produtos químicos detectados no ar interno para intrusão de vapores, ou para uma fonte específica é uma tarefa relativamente complexa. É importante usar várias linhas de evidência, como, avaliar as principais fontes de vapores, para a tomada de decisões.

2.3.1 Fontes de vapores

De forma a elaborar um modelo conceitual para intrusão de vapores em ambientes fechados é preciso ter uma **área fonte**. A fonte de vapores é caracterizada por substâncias químicas voláteis com massa ou concentrações capazes de gerar

risco a saúde. Esta definição engloba a presença de compostos voláteis em fase livre, dissolvida em água subterrânea, residual ou adsorvida às partículas do solo, em fraturas e outras cortes presentes no solo (GOUVÊA JR., 2011).

As fontes de vapores podem ser causadas por presença de aterros sanitários, indústria, postos de distribuição ou armazenamento de combustíveis derivados de petróleo (JOHNSON; ETTINGER, 2002).

2.3.1.1 Fontes subsuperficiais de hidrocarbonetos

Conforme Marques (2012) e Vivian (2015), os hidrocarbonetos são os compostos orgânicos que em meio saturado possuem duas fases, livre ou dissolvida, e algumas classes tem baixa capacidade de se misturarem. Conforme o **Quadro 1** o hidrocarboneto para ser transportado no solo tem uma caracterização de quatro fases que regulam o processo de migração.

Quadro 1: Diversas fases que regulam o processo de migração do hidrocarboneto no solo

Fase adsorvida:	Está associada a produtos mais viscosos, ficando parada e retida entre os sólidos do solo.
Fase dissolvida:	Está associada a fluidos menos viscosos, tem maior mobilidade no aquífero livre além de consistir na contaminação por dissolução de aditivos.
Fase livre:	Fundamenta-se uma parte não misturável sobre o aquífero livre, sendo mais espesso em situações de sistema freático pouco dinâmico.
Fase vapor:	Fase gasosa dos compostos voláteis que ocupa os poros do solo ou da rocha (BTEX).

Fonte: Vivian, 2015, adaptado pelos autores, 2019.

Os vapores formados por hidrocarbonetos, por serem mais densos que o ar, irão se dispersar na superfície e poderão se armazenar em concentrações que oferecem risco em pouco tempo ou liberam odor (JOHNSON; ETTINGER, 2002).

2.3.1.2 Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

A quantidade de veículos automotivos em todo o mundo fez com que aumentasse a produção e a revenda de combustíveis derivados de petróleo. A resolução 273/2000 do CONAMA considera que toda a instalação e processos de armazenamento de petróleo e outros combustíveis, é considerado como um empreendimento potencialmente poluidor e geradores de acidentes ambientais, podendo contaminar solo e água subterrânea.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX, conforme a **Figura 5** são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio e são compostos voláteis arranjados em um anel aromáticos condensado. Do ponto de vista ambiental são compostos orgânicos de maior importância devido à sua alta mobilidade e toxicidade (ANJOS, 2012).

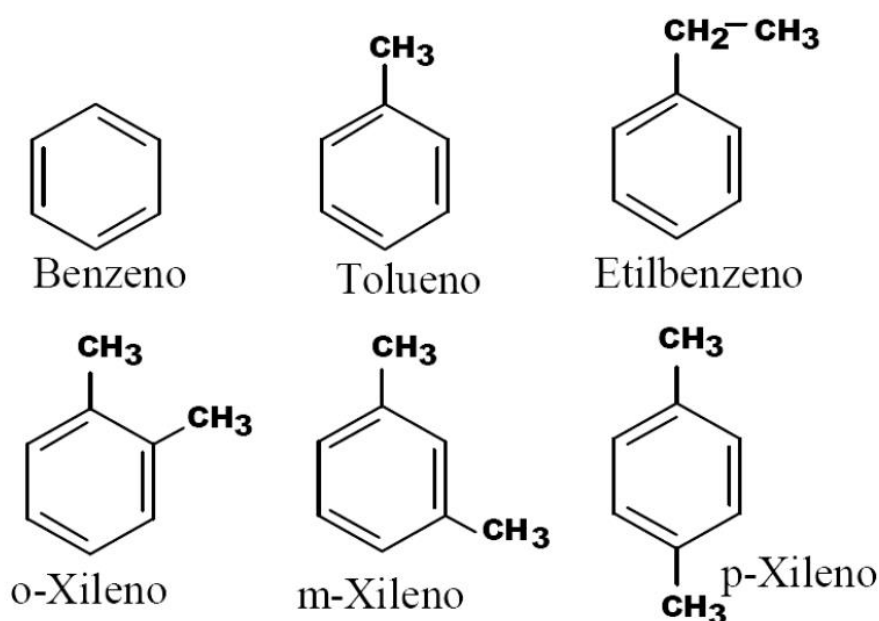


Figura 5: Representação da estrutura BTEX.
Fonte: Mazzuco, 2004, *apud* Gouvêa Jr., 2011.

Os BTEX são hidrocarbonetos dos combustíveis derivados de petróleo e podem ser rapidamente transportados através do solo e da água subterrânea devido a sua volatilidade, solubilidade e mobilidade (COSTA *et al.*, 2009). Esta mobilidade no solo, na água e no ar é definida em função das suas características físico-químicas.

A **Tabela 1** demonstra as principais propriedades que interferem na mobilidade dos compostos BTEX no meio ambiente (SCHWARZENBACH *et al.*, 2002).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do BTEX.

Característica	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Fórmula	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	78,1	92,4	106,16	106,2	106,2	106,2
Polaridade	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar
Solubilidade em água, 25° C (mg.L ⁻¹)	1780	515	158	175	198	152
Meia vida na água (h)	240	168	99	336	336	336
Meia vida no solo (h)	120	96	-	168	168	168

Fonte: Anjos, 2012.

A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, da Organização Mundial da Saúde e a Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional caracterizam os BTEX como compostos cancerígenos e mutagênicos. Os efeitos tóxicos resultantes são euforia, alucinação, perda de inibição e efeitos depressores do sistema nervoso central. Altas quantidades de doses podem causar convulsões, coma e até a morte (ALEGRETTI, 2004 e ANJOS, 2012).

2.3.1.3 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os HAPs representam uma família de COSVs que constituídos por carbono e hidrogênio e arranjados por dois ou mais anéis aromáticos (NETTO *et al.*, 2000). Segundo a USEPA (2003), as fontes destas substâncias podem ser de forma natural (por exemplo, combustão acidental em florestas e etc.) ou antropogênica. As fontes antropogênicas são divididas em duas partes, fontes pirolíticas que é a queima incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa e fontes petrogênicas que estão associados a fontes locais ou pontuais, como efluentes domésticos e industriais.

São reconhecidos mais de 100 HAPs pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, no entanto, conforme a **Figura 6** apenas 16 são considerados prioritários no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos persistentes (POP) pela USEPA (2003). Segundo a *European Commission* (2002), os componentes de HAPs são altamente cancerígenos e mutagênicos.

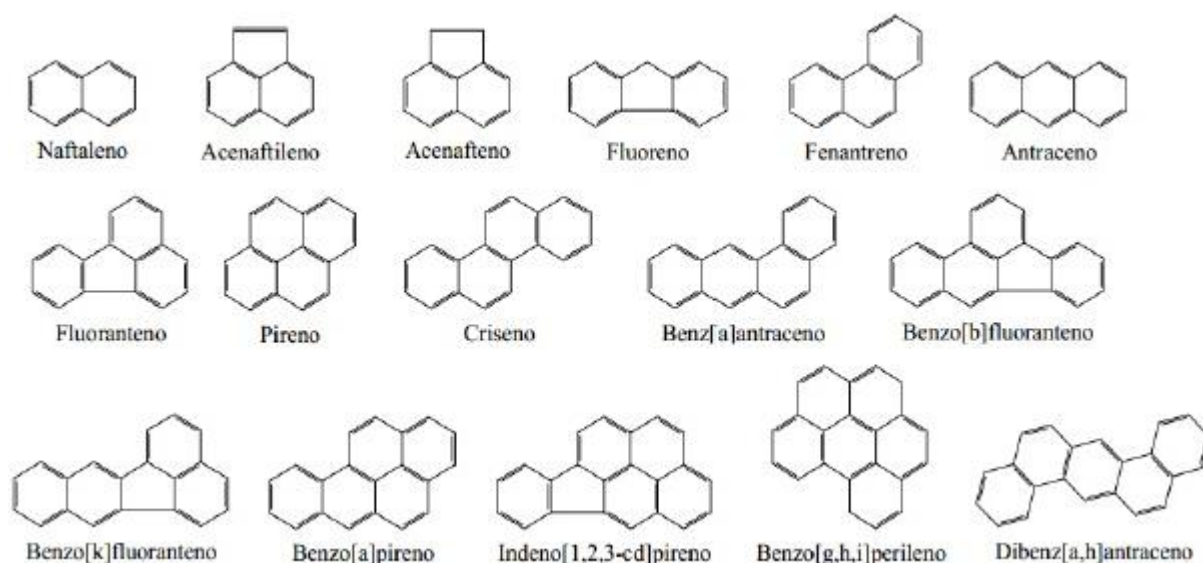


Figura 6: Estrutura e nomenclatura dos 16 HAPs prioritários.
Fonte: USEPA, 2003.

Os HAPs, principalmente os de alta massa molar, são dificilmente degradáveis e tendem a se acumular em diferentes compartimentos ambientais (NETTO *et al.*, 2000). A degradação do HAPs varia dependendo do composto, de 2 meses à 8 anos (MACKAY *et al.*, 1992), a **Tabela 2** demonstra as propriedades físico-químicas de alguns HAPs.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos 16 HAPs prioritários.

HAPs	Número de anéis aromáticos	Fórmula	Peso molecular (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)
Naftaleno	2	C ₁₀ H ₈	128,17	31,1
Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	152,2	3,9
Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3,8
Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,22	1,9
Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,1
Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,045
Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,26	0,26
Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,26	0,132
Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,29	0,0015
Benz[a]Antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,29	0,011
Benzo[b]Fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	0,0015
Benzo[k]Fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	0,0008
Benzo(a)Pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	0,0038
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0,062
Benzo[g,h,i]Pirileno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0,00026
Dibenz[a,h]Antraceno	6	C ₂₂ H ₁₄	278,35	0,0005

Fonte: NETTO *et al.*, 2000, TABOR, 2015, adaptado pelos autores, 2019.

Os HAPs, geralmente se encontram adsorvidos nas partículas sólidas do solo, pois apresentam baixa solubilidade aquosa e são altamente hidrofóbicos (BONILLA *et al.*, 2009).

2.4 Mecanismos de transporte de vapores em subsuperfície

O reconhecimento dos mecanismos de transporte e destino de vapores em subsuperfície é de suma importância para a interpretação dos dados coletados durante uma avaliação específica do processo de intrusão de vapores em ambientes fechados. As considerações teóricas a respeito destes processos devem orientar a

elaboração dos modelos conceituais e matemáticos para os cenários avaliados (GOUVÊA JR., 2011).

Neste item serão caracterizados os principais mecanismos de transporte e destino de vapores em subsuperfície que afetam o processo de intrusão de vapores em ambientes fechados.

2.4.1 Difusão molecular

Difusão molecular é um processo irreversível, onde o soluto é transmitido espontaneamente para outra parte do sistema, este movimento vai de um meio de maior concentração para o de menor concentração (LEITE, 2001). Segundo Gouvêa Jr. (2011), do ponto de vista físico e termodinâmico, o processo de difusão, é um fenômeno de transporte relacionado ao potencial químico, onde os compostos químicos de interesse de concentrações superiores para áreas que apresentam concentrações relativamente inferiores conforme mostra a **Figura 7** onde este processo não depende da velocidade do fluxo.

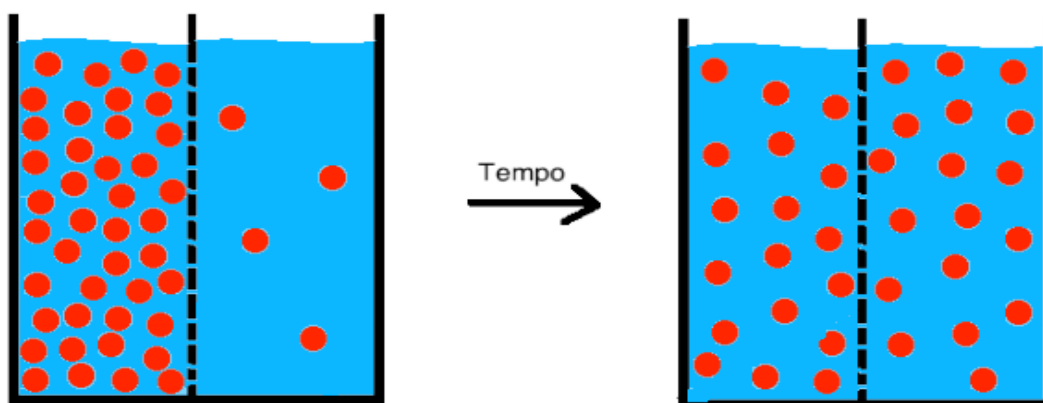


Figura 7: Exemplificação de difusão molecular.
Fonte: Leite, 2001, adaptado pelos autores, 2019.

Em condições onde as concentrações não variam em função do tempo, a equação que correlaciona o fluxo de difusão (J) com o gradiente de concentração (dC/dx) é denominada Primeira Lei de Fick, como mostra na **EQ. (2)**:

$$J = -D x \frac{\partial C}{\partial x}$$

EQ. (2)

Onde:

J = Fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo;

D = Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

dC/dx = Gradiente de concentração ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

O sinal negativo na equação 2 indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, ou seja, no sentido de maiores concentrações para as de menores concentrações (NJDEP, 2005). Na primeira lei de Fick, o potencial termodinâmico ou força motriz (*driving force*) para que ocorra o fenômeno de difusão é o gradiente de concentração.

Entretanto, a maior parte das situações práticas envolvendo o processo de difusão, ocorre em condições de estado não estacionário (condições transientes), onde as concentrações (C), em uma dada posição (x) variam em função do tempo (t). Para descrever a difusão em estado não estacionário, é utilizada a equação diferencial parcial, conhecida como segunda Lei de Fick, conforme a **EQ. (3)**.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D x \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

EQ. (3)

Em situação onde o coeficiente de difusão não depende da composição (e, portanto, da posição), a segunda lei de Fick pode ser simplificada, como mostra na **EQ. (4)**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

EQ. (4)

Quando são especificadas condições de contorno que contém um sentido físico, é possível obter-se soluções para a segunda lei de Fick. Essas soluções são funções $C=f(x,t)$ que representam as concentrações tanto em termos da posição quanto do tempo (GOUVÊA JR., 2016).

Em meio poroso, por exemplo, em um aquífero livre, a magnitude do processo de difusão é menor do que a observada em uma solução livre. Esta redução está associada à tortuosidade das trajetórias de fluxo e a retenção de íons e moléculas nas

superfícies das partículas. Para o cálculo do efeito desta redução, conforme a **EQ. (5)** deve-se utilizar o coeficiente de Difusão Efetiva D^* .

$$D^* = \omega \times D_0$$

EQ. (5)

Onde:

ω = coeficiente de tortuosidade (BEAR, 1972)

D_0 = coeficiente de difusão em uma solução livre.

Segundo Gouvêa Jr., (2016), a difusão de compostos químicos voláteis em fase vapor é um mecanismo significativo de transporte de contaminantes na zona não saturada, podendo ocorrer em ambientes com a presença ou ausência do fluxo advectivo. Em meios porosos, o fluxo difusivo dos compostos químicos de interesse é proporcional ao coeficiente médio de difusão no meio e ao gradiente de concentração existente. As taxas de fluxo difusivo podem variar em função de diversos fatores tais como, porosidade e teor de umidade presente na coluna de solo, gradientes de concentração, temperatura, tamanhos e estrutura das moléculas dos compostos químicos de interesse a viscosidade do fluido e o meio em que a difusão irá ocorrer.

2.4.2 Advecção

Advecção é o processo pelo qual o soluto é carregado pela água em movimento (DEMUELENAERE, 2004), onde estes elementos se movem na direção das linhas de fluxo em uma velocidade média igual à do fluido (NJDEP, 2005). A equação diferencial do transporte por advecção, conforme a **EQ. (6)** e **EQ. (7)** modela este tipo de transporte.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -V_x \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

EQ. (6)

$$V_x = \frac{K}{n} \times i$$

EQ. (7)

Onde:

C = concentração do soluto ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

Vx = velocidade de percolação ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$);

K = coeficiente de permeabilidade ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$);

n = porosidade e;

i = gradiente hidráulico.

Quando os fluidos percolam através de um meio poroso como o solo, onde parte do volume está ocupado por sólidos, este fenômeno irá ocorrer predominantemente em meio irregular de alta permeabilidade, como areias, argilas fissuradas e rochas intemperizadas e fraturadas.” Portanto, variáveis relacionadas as propriedades físicas do meio, tais como camadas litológicas impermeáveis, presença de estruturas e pavimentos, podem redirecionar o fluxo advectivo, especialmente para fase vapor, devendo ser consideradas durante as modelagens (GOUVÊA JR., 2016).

O transporte advectivo é um processo importante para o movimento de vapores na zona não saturada. Nestas condições, o fluxo advectivo pode estar relacionado a gradientes de temperatura, gradientes de pressão e a diferenças de densidade (vapores mais densos que o ar atmosférico tende a descer, acumulando-se junto à franja capilar, enquanto vapores menos densos que o ar, tendem a subir, ficando acumulados em camadas mais próximas a superfície).

Os gradientes de temperatura podem estar relacionados ao aquecimento sazonal ou diurno das camadas superficiais de solo. Já pressões diferenciais podem estar relacionadas a frentes de recarga de águas subterrâneas que comprimem os vapores acumulados nos poros. Pressões diferenciais podem resultar de sistema de ventilação nas construções, por ventos soprados sobre as estruturas que podem resultar no movimento advectivo de vapores provenientes do solo para os ambientes fechados. Camadas litológicas impermeáveis e estruturas construídas pelo homem, como pavimentos e sistemas passivos de exaustão, podem redirecionar o fluxo advectivo dos vapores e devem ser considerados durante a modelagem (NJDEP, 2005; GOUVÊA JR., 2016).

2.4.3 Dispersão mecânica

As moléculas de água em um meio poroso percorrem caminhos distintos, sendo assim, cada uma encontra condições de escoamentos diferentes, conseqüentemente, tendo variação em sua velocidade, ou seja, algumas apresentam velocidades menores e outras maiores. Essas variações da velocidade no escoamento das partículas são responsáveis pelo espalhamento do poluente, mecanismo conhecido como dispersão mecânica (VASCONCELOS, 2008). A dispersão mecânica resulta da interação entre o fluido em movimento e a estrutura sólida do meio poroso.

Durante a modelagem deste processo em sistemas aquíferos, os coeficientes de dispersão hidrodinâmica são calculados utilizando as características do solo local relacionadas a dispersividade e a velocidade advectiva do movimento dos vapores (FETTER, 1980 *apud* GOUVÊA JR., 2011). A **Figura 8** ilustra as causas da dispersão mecânica na escala de tamanho referente aos poros, observa-se que as partículas tendem a migrar mais rapidamente quanto mais próximas do centro do canal de fluxo estiverem.

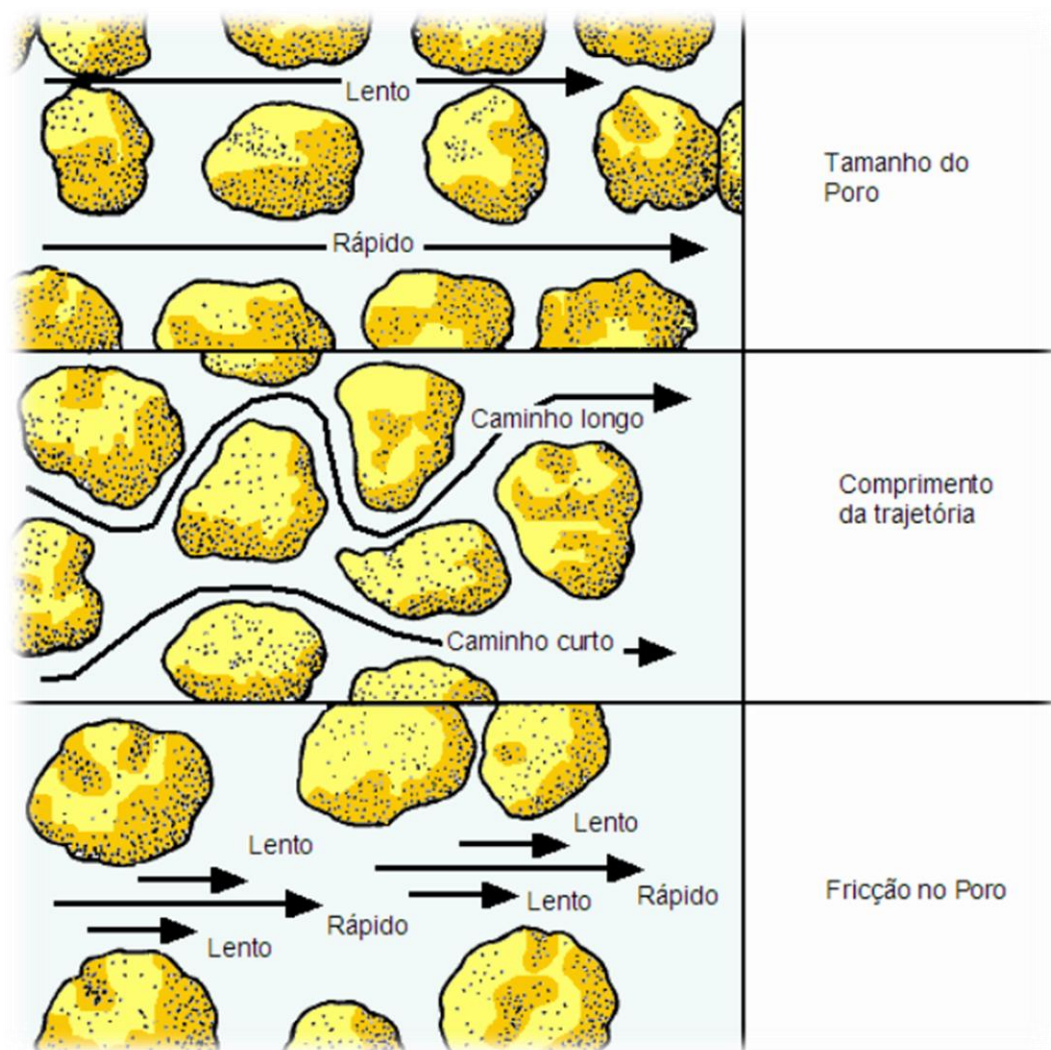


Figura 8: Causas da dispersão mecânica longitudinal na escala de tamanho referente aos poros.
Fonte: Gouvêa Jr., 2011.

Segundo Gouvêa Jr. (2011), a dispersividade é a quantidade de mistura mecânica que ocorre como consequência da variação local na velocidade de fluxo em volta da velocidade principal, pode ser medida ou estimada. Ao contrário da dispersão em sistemas aquíferos, a dispersão atmosférica incorpora o movimento turbulento do fluido no meio. As equações para o cálculo da dispersão atmosférica requerem informações sobre as taxas de emissão ou fluxo de vapores e partículas subsuperficiais, velocidade e direção do vento, fatores de dispersão lateral e vertical, características de subsuperfície e altura da zona de mistura.

2.4.4 Partição entre fases

Segundo Galante (2008), a contaminação na zona saturada pode ocorrer em fase NAPL (*Non-Aqueous Phase Liquid*), fase dissolvida, fase adsorvida ou em fase vapor. Os compostos presentes em fase vapor originam da volatilização dos compostos presentes nestas diferentes fases, sendo que geralmente, a maior contribuição em termos de concentração provém da fase NAPL. O potencial para intrusão de vapores nos ambientes fechados é proporcionalmente maior para compostos que volatilizam mais facilmente.

A transferência de massa de uma fonte de contaminação para fase vapor irá necessitar de sua composição, sendo vinculado pela pressão de vapor de um composto puro, que correspondente à máxima concentração possível de fase vapor em uma determinada condição de temperatura e pressão.

A partição de um composto, em uma mistura presente em forma de NAPL no subsolo, para a fase gasosa é definida pela Lei de Raoult (partição da fase livre/fase residual para a fase gasosa) e pela Lei de Henry, quando dissolvido em baixas concentrações na água do subsolo (partição da fase dissolvida para a fase gasosa), que são governadas respectivamente pela pressão de vapor e pela solubilidade do composto, e, variam em função das condições de pressão e temperatura do meio (GOUVÊA JR., 2011).

2.4.5 Presença de barreiras físicas

As características inerentes ao meio físico podem atuar como fator limitador para intrusão de vapores. Alguns exemplos de barreiras físicas incluem: camadas de silte ou argila saturada, posicionadas acima da fonte de COVs, lentes de água limpa na porção superior do aquífero, processos de biodegradação e/ou outras transformações físico-químicas que podem ocorrer na zona de aeração, bases de edificações que possuam algum tipo de impermeabilização, ventilação ou indução de pressão positiva (MCHUGH *et al.*, 2017). A **Figura 9** demonstra os exemplos de barreiras potenciais para intrusão de vapores.

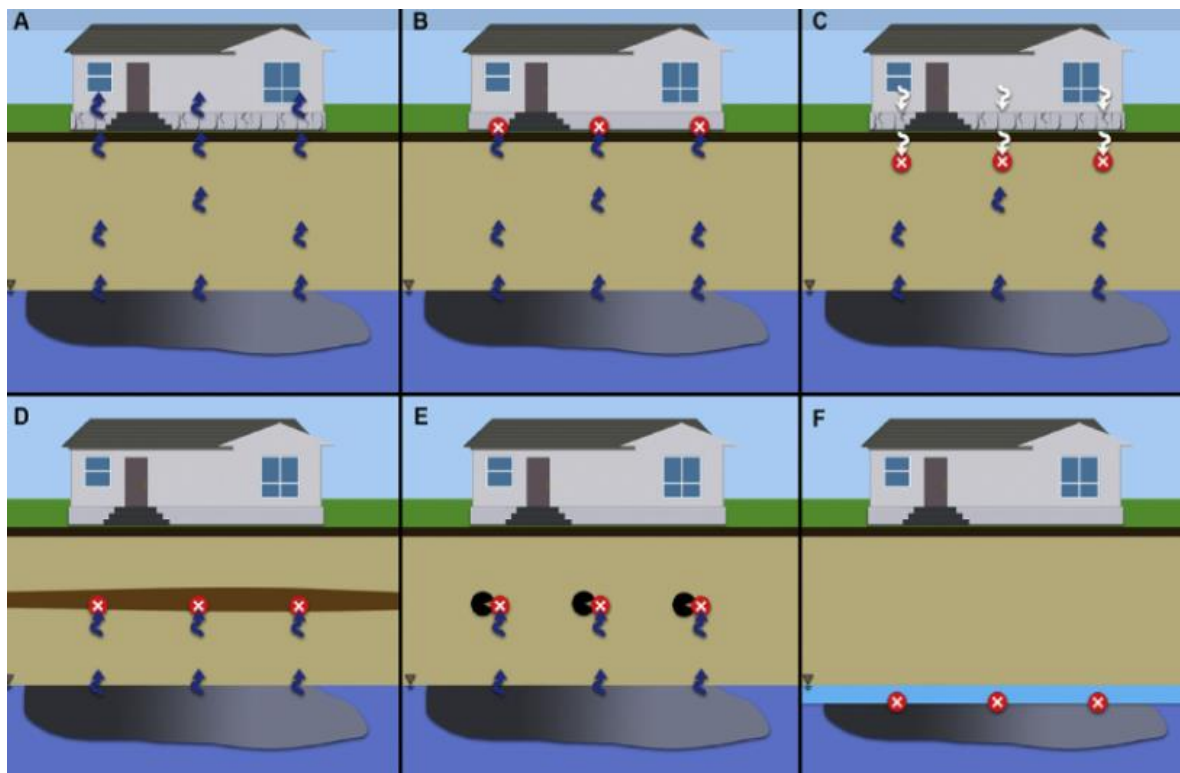


Figura 9: Barreiras potenciais para a intrusão de vapores.

A) Ausência de barreiras, **B)** Presença de impermeabilização junto a fundação, **C)** Pressão diferencial positiva exercida pela edificação, **D)** Camada de argila saturada entre a fonte de vapores e a edificação, **E)** Biodegradação de vapores na zona não saturada, **F)** Presença de água não contaminada na porção superior do aquífero, acima da fonte geradora de vapores.

Fonte: Mchugh *et al.*, 2017, adaptado por Gouvêa Jr., 2018.

2.4.6 Biodegradação

A biodegradação é um processo pelo qual ocorrem reações bioquímicas indicadas por microrganismos. Em geral, um composto orgânico quando oxidado, perde elétrons para um receptor final de elétrons, que é reduzido, ou seja, ganha elétrons. Quando presente, o oxigênio regularmente atua como receptor final de elétrons, sendo que o processo de oxidação de compostos orgânicos, simultâneo a redução do oxigênio molecular é chamada de respiração aeróbia heterotrófica.

Entretanto, quando há ausência de oxigênio, os microrganismos podem utilizar alguns compostos orgânicos ou íons inorgânicos alternativos como aceptores finais de elétrons, estas condições são chamadas de anaeróbias. Segundo Cardozzo, (2000), “a biodegradação anaeróbia pode ocorrer pela desnitrificação da matéria orgânica, redução do ferro, redução do sulfato, descarboxilação do acetato e redução de CO₂ que ocorre a produção de metano.”

Segundo Hers *et al.*, (2002), a biotransformação aeróbia de contaminantes orgânicos ocorre na zona não saturada em condições adequadas, no que se refere a disponibilidade de oxigênio, umidade, população microbiana capaz de degradar os compostos de interesse, presença de nutrientes e condições apropriadas de pH, temperatura e salinidade.

DeVaull (1997, *apud* HERS, 2002), “[...] sugere que em condições onde as concentrações de oxigênio excedem 4% e onde a concentração de nitrato dissolvido, presente na água aprisionada entre os poros exceda 1 a 2 mg/L, o processo de biodegradação pode ser mantido.” Os resultados obtidos por Zwick *et al.*, (1995, *apud* HERS, 2002, p. 8), “[...] sugerem que o processo de biodegradação aeróbia é consideravelmente reduzido de acordo com que o conteúdo de umidade presente no solo aumenta.” Estes resultados são compatíveis com os obtidos por Teixeira *et al.*, (2009), que estudou o processo de oxidação aeróbia do metano na cobertura de três aterros sanitários no Brasil. Os resultados deste estudo sugerem uma relação inversa entre o grau de saturação no momento da coleta das amostras de solo analisadas e o número de bactérias metanotróficas (bactérias que são capazes de utilizar o metano como única fonte de carbono e energia (TESSARO, 2013)) presentes no perfil de solo.

Segundo Gouvêa Jr., (2016) estas evidências demonstram que a fase dissolvida de COVs está sujeita aos processos de biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias na água subterrânea. A biodegradação aeróbia de COVs utilizando aceptores de elétrons alternativos (exemplo: nitrato, sulfato), pode ocorrer na água subterrânea em taxas consideráveis, entretanto poucos estudos foram desenvolvidos para demonstrar a magnitude da biodegradação na zona não saturada utilizando estes aceptores.

De outra forma podem ser utilizadas para demonstrar a ocorrência de biodegradação na zona não saturada, tais como a presença de outros vapores no solo. Durante o processo de biodegradação, o oxigênio será consumido e será gerado dióxido de carbono (HERS, 2002).

A **Figura 10** apresenta dados obtidos a partir de 43 campanhas de amostragem, em 6 áreas nos Estados Unidos e no Canadá onde foram verificadas a ocorrência de produto em fase livre. Estes dados indicam que concentrações de vapores associadas à presença de fase livre são completamente atenuadas com uma camada de 9,00 metros de solo limpo (DAVIS, 2009).

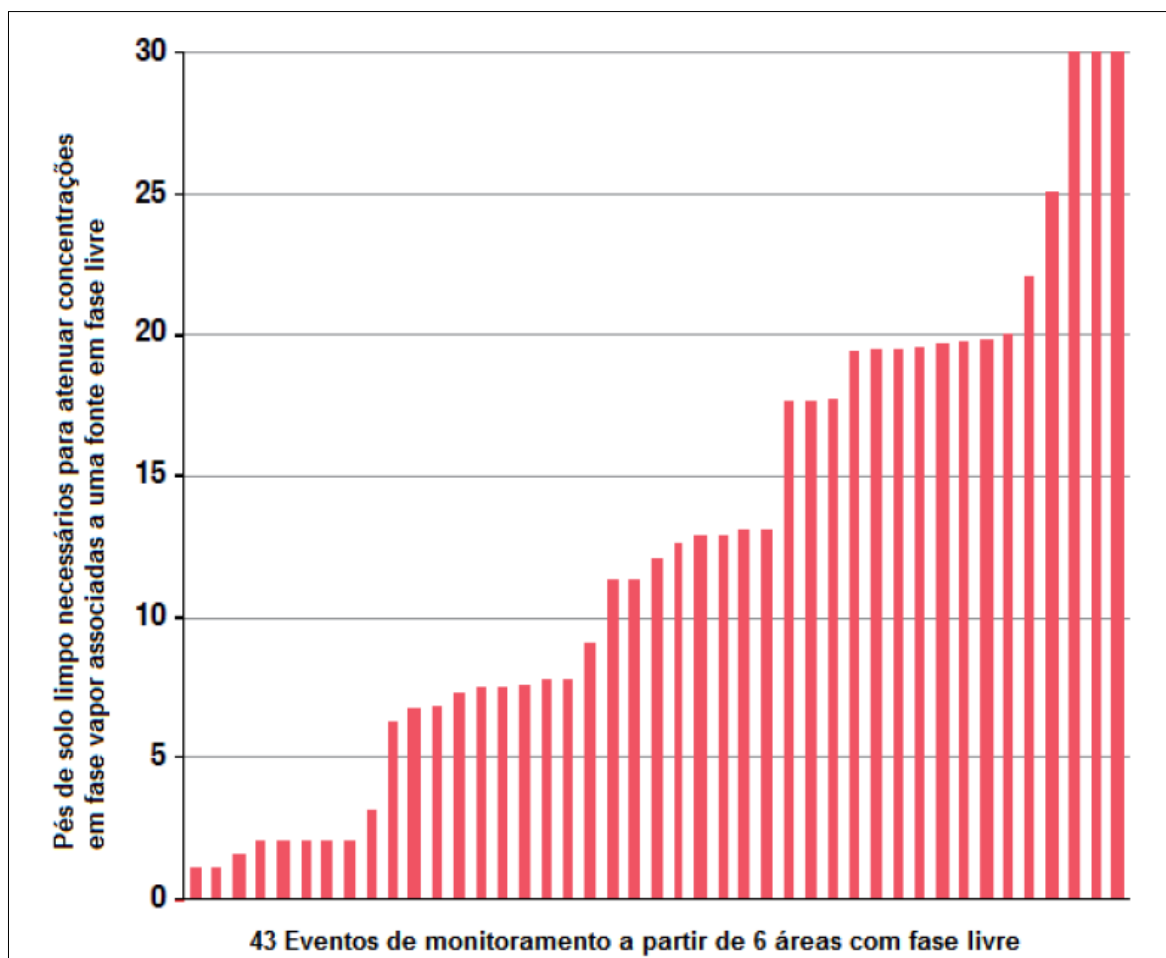


Figura 10: Espessura de solo limpo necessária para atenuar concentrações de benzeno em fase vapor associadas a fontes com produto em fase livre.
 Fonte: Davis, 2009, adaptado por Gouvêa Jr., 2011.

As relações entre concentrações presentes na fonte, em fase livre ou dissolvida, e a espessura de solo limpo presente sobre a fonte pode ser utilizada como critério de decisão para avaliar a relevância da via de exposição associada a intrusão de vapores em ambientes fechados, orientando ações futuras relacionadas a gestão ambiental de áreas contaminadas pela presença de COVs (DAVIS, 2009).

2.5 Interferências ao transporte do vapor

Nos próximos tópicos serão apresentadas as possíveis intervenções físicas que o transporte de vapor pode encontrar.

2.5.1 Solo

Os materiais geológicos podem afetar a mobilidade dos vapores de hidrocarbonetos e necessitam ser caracterizados e mapeados para estudar e detalhar a presença de barreiras geológicas, caminhos preferenciais, ou materiais que tem o potencial para acelerar ou desacelerar o transporte de vapores. Esses dados são adquiridos por meio de perfis de descrição de sondagens, visualmente e por determinação laboratorial de porosidade, umidade, fração da matéria orgânica e distribuição granulométrica (NJDEP, 2005).

Em ambientes fechados, na intrusão de vapores subterrâneos são avaliados os parâmetros relacionados ao perfil do solo naquela área, como porosidade total que é definida como a relação de volume de espaços vazios na rocha ou solo e o volume total da matriz do solo, a expressão em porcentagem o que dependerá do tamanho das partículas do solo e porosidade efetiva que é a relação entre o volume de água efetivamente liberada por gravidade de uma amostra de rocha porosa saturada e o volume total.

Condutividade hidráulica do meio poroso, que analisa a capacidade do composto estudado se mover no solo e leva em consideração as características do meio como tamanho, porosidade, forma e arranjo das partículas, distribuição e características do fluido com a viscosidade e massa específica (VIVIAN, 2015). Densidade do solo que é definida pela relação entre a quantidade de massa de solo seco por unidade de volume do solo (REINERT, REICHERT, 2006).

2.5.2 Condições climáticas

De acordo com Gouvêa Jr. (2011) “[...] as condições de pressão e temperatura do meio exercem influência direta sobre o processo de partição de COVs para fase vapor, sendo esperada uma relação (diretamente proporcional, no caso da temperatura e inversamente proporcional, no caso da pressão).” Maiores taxas de migração podem ser esperadas durante os períodos mais quentes do ano, visto que há um aumento no grau de agitação das moléculas, porém em períodos mais quentes o índice de precipitação aumenta, conseqüentemente, eleva o nível do aquífero, portanto, maiores taxas de migração seriam esperadas durante períodos mais secos do ano. São esperadas menores taxas de migração nos períodos de maiores pressões

atmosféricas, em razão de que esta pressão faz uma força sobre a superfície que impede desses vapores saírem.

Esta situação pode ser melhor entendida quando são consideradas as condições climáticas que predomina as regiões tropicais brasileiras. Os períodos que a temperatura está mais elevada também são os dias mais chuvosos, com o perfil de solo mais saturado em umidade, o que diminui a percolação de gases e vapores. Já, durante períodos mais frios, ou, em condições em que o solo da zona não saturada apresente um maior teor de umidade, a taxa esperada de migração de vapores em profundidade seria relativamente menor., de acordo com Nicole Brasil (2016), “[...] como consequência o solo relativamente mais úmido, presente abaixo das construções avaliadas, poderia reduzir a taxa de transporte de vapores.”

Durante períodos mais chuvosos, as frentes de recarga de águas subterrâneas podem induzir o fluxo advectivo de vapores. Além disso, o alto teor de umidade pode reduzir o fluxo de oxigênio proveniente da atmosfera para profundidade, reduzindo, portanto, o processo de biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos na zona não saturada (NJDEP, 2005).

2.5.3 Características construtivas das edificações

A intrusão de vapores subterrânea em ambientes fechados pode ocorrer através de uma série de fatores, incluindo mudança de pressão, velocidade do vento, correntes quentes. As edificações com diferentes tipos de estruturas em contato com o solo podem influenciar os processos de intrusão de vapores. Casas com existência de porões são esperadas taxas mais elevadas de fluxo advectivo de vapores devido a maior taxa de despressurização (ou seja, a pressão interna é maior) e superfície de contato com o subsolo. Em construções instaladas sobre palafitas, a ventilação existente entre o piso e o subsolo é maior, sendo assim há uma diluição desses vapores diminuindo a taxa de intrusão de vapores, no entanto, não é comum no Brasil ter este tipo de construção. Entretanto, o processo de intrusão de vapores sempre ocorre, independente do *layout* das edificações (GOUVÊA JR., 2011).

A **Figura 11** ilustra os tipos de construções que são consideradas durante a avaliação da intrusão de vapores em ambientes fechados.

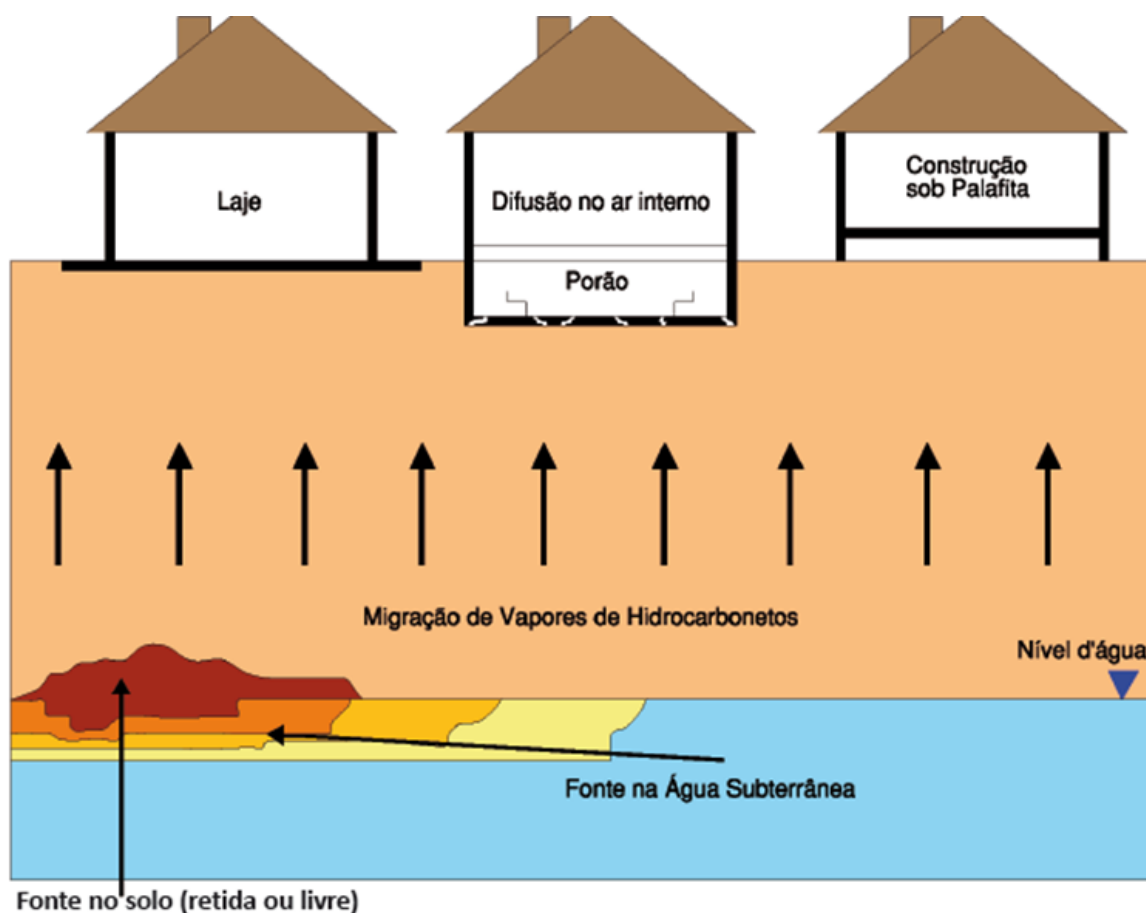


Figura 11: Tipos básicos de construções consideradas na avaliação do processo de intrusão de vapores em ambientes fechados.

Fonte: API, 2005, adaptado por Gouvêa Jr., 2011.

Em alguns casos, durante a construção, são instaladas barreiras mecânicas de material plástico ou asfáltico, que podem reduzir o transporte de vapores, conforme mostra a **Figura 12**. Porém, se as barreiras não forem instaladas corretamente, o fluxo difusivo de vapores através de perfurações pode ser significativo.



Figura 12: Instalação de barreira asfáltica.
Fonte: Hers, 2010.

Segundo Gouvêa Jr. (2011), os vapores subterrâneos se encontram no interior das construções, a ventilação e as trocas de ar irão se resultar em uma mistura diluindo assim os compostos presentes nos vapores do solo.

Vale ressaltar que durante a elaboração do modelo conceitual, é importante saber a idade da construção, tipo do pavimento, presença de utilidades subterrâneas que venham representar caminhos preferenciais, *layout* e a distância em relação à fonte de vapores.

2.5.4 Concentrações de *background*

Durante o estudo de processo de intrusão de vapores é importante estudar a influência de concentrações de *background*, tanto de fontes internas quanto de fontes externas das edificações.

A assinatura química de contaminação resultante das atividades locais ou de um incidente específico é frequentemente sobreposta nas assinaturas químicas de quaisquer substâncias químicas pré-existentes ou de *background* que possam estar presentes antes do impacto. Reconhecer e distinguir este *background* de qualquer

contaminação é um componente importante da maioria das investigações forenses ambientais (SCOTT; STOUT; UHLER, 2003).

Segundo a USEPA (2002), *background* refere-se a substâncias ou locais que não são influenciados por lançamentos de um site e geralmente são descritos como ocorrência natural ou antropogênica, estas são definidas da seguinte forma:

- * *Background* Natural: são substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas no meio ambiente que seja atribuível às características geológicas ou hidrológicas naturais da área. Estas substâncias químicas não foram alteradas pela atividade humana, por exemplo, infiltração de óleo natural, metais ou matéria orgânica derivada de plantas em solos, detritos de fogo florestal, etc.
- * *Background* Antropogênico: são substâncias sintéticas ou naturais onipresentes que foram liberadas devido a atividades humanas, mas não estão relacionadas às atividades de um local específico ou a um incidente específico, por exemplos, escoamento agrícola e urbano ou deposição direta de partículas de poluição do ar.

Se a contribuição da contaminação de *background* não for reconhecida, a natureza e a extensão de qualquer impacto (ou mesmo se algum impacto tiver ocorrido) podem ser superestimadas. Como resultado, qualquer risco associado às atividades de um local ou a um incidente pode ser superestimado, ou níveis excessivamente baixos de limpeza podem ser estabelecidos (SCOTT; STOUT; UHLER, 2003).

A maior parte da orientação da USEPA é para reconhecer e distinguir a contaminação de *background* que surge em relação a contaminações inorgânicas, como metais, isto porque eles ocorrem naturalmente em todos os solos e sedimentos e, portanto, devem sempre ser considerados em avaliações de locais envolvendo contaminações de metais. No entanto, a questão da contaminação de *background* é também crucial em investigações forenses envolvendo contaminantes orgânicos, por exemplo, HAP, BTEX, etc.

Existem dois métodos usados para avaliar a contaminação de *background*: a análise estatística e assinaturas químicas, neste trabalho vamos abordar somente o método de assinaturas químicas.

A abordagem da assinatura química para reconhecer a influência de substâncias químicas de *background* envolve uma comparação visual qualitativa ou

uma comparação numérica (por exemplo, análise fatorial) das distribuições de produtos químicos em amostras para distribuições em formas conhecidas de contaminação (por exemplo, combustível diesel, óleo, alcatrão de carvão, etc.) e vários tipos de *background*. Essas comparações podem permitir que um investigador reconheça e, portanto, avalie a influência de assinaturas de contaminantes de *background* no local de uma investigação forense (SCOTT; STOUT; UHLER, 2003).

2.5.4.1 Características dos hidrocarbonetos de *background* natural

Segundo Scott, Stout e Uhler (2003), o *background* orgânico de ocorrência natural pode assumir muitas formas, incluindo detritos vegetais, detritos de fogo florestal, compostos derivados de bactérias (por exemplo, espécies de enxofre), infiltrações de óleo bruto ou partículas orgânicas sedimentares (por exemplo, carvão erodido). A influência destes tipos de materiais é tipicamente maior em investigações envolvendo a assinatura química de solos e sedimentos. Alguns produtos químicos que ocorrem naturalmente também ocorrem em contaminantes derivados de petróleo.

Assim, a presença de substâncias químicas que ocorrem naturalmente pode ser confundida ou contribuir para a concentração de contaminantes orgânicos nos solos. Isso pode resultar em uma superestimativa da concentração de HTP ou HAP, que podem aumentar a responsabilidade por um local ou incidente. Alguns exemplos de hidrocarbonetos que ocorrem naturalmente são:

- a) Resíduos de plantas vasculares;
- b) Carvão particulado e carvão vegetal de madeira; e,
- c) Óleo natural escoado.

2.5.4.2 Hidrocarbonetos de *background* antropogênico

Segundo Scott, Stout e Uhler (2003), em solos e sedimentos próximos a áreas urbanas, os antecedentes antrópicos de HA são coletivamente chamados de *Background* urbano e são derivados de uma variedade de fontes não pontuais, como:

- a) Escoamento de águas pluviais;
- b) Precipitação atmosférica de partículas de combustão (fuligem) de exaustão de veículos e fábricas;
- c) Descargas de tráfego de navios recreativos, comerciais e militares.

Em muitos ambientes, o HAP antropogênica de *background* para sedimentos urbanos se intensifica com o escoamento de águas pluviais. Estes materiais de origem HAP, que muitas vezes entram numa via fluvial durante décadas, podem transmitir perfis óbvios e reconhecíveis de HAP de *background* antropogênico para os sedimentos. Um exemplo de hidrocarbonetos que ocorrem antropogenicamente é o escoamento urbano.

2.6 Avaliação do processo de intrusão de vapores no contexto internacional

Na **Austrália**, o protocolo de remediação é concentrado na avaliação de áreas contaminadas pela presença de hidrocarbonetos de petróleo. O protocolo apresenta um conjunto de matrizes de decisão, que associam fluxogramas e detalhes operacionais, desde a seleção de procedimentos de amostragem até a interpretação de dados. Apesar de incluir diversos aspectos genéricos aplicáveis a uma série de COVs, as matrizes de decisão incluídas neste guia não são aplicáveis a COVs clorados e gases oriundos de aterros sanitários (CRCCARE, 2013).

No **Canadá**, o protocolo federal (*HEALTH CANADÁ*, 2010, *apud* GOUVÊA JR., 2018), envolve em sua abordagem, duas etapas de avaliação:

- a) Primeiro é feita uma avaliação qualitativa para caracterizar o *site* de acordo com seu potencial para ocorrência de intrusão de vapores. Este exame irá apontar a necessidade de execução de uma segunda fase;
- b) A segunda etapa compõe em uma avaliação de risco quantitativo, onde são usados fatores de atenuação de vapores semi-específicos para determinar as concentrações esperadas para o ar interno e assim calcular potenciais riscos à saúde humana. O guia apresenta um regulamento para cálculo de níveis alvo para vapores e águas

subterrâneas, baseada no modelo de J&E, que é feito através de modelagem.

O protocolo na **Dinamarca** publicado em 2003 contém uma descrição de várias técnicas justificáveis para a investigação da intrusão de vapores e a aplicação potencial destes métodos em razão das características específicas das áreas. Os métodos apresentados são utilizados ao nível de escala de edificações, onde o foco é voltado para a identificação de pontos de acesso dos vapores em subsuperfície para o interior das construções (DANISH EPA, 2003).

O procedimento dos **Estados Unidos** é estabelecido a um nível federal pelo *Technical Guide for Addressing Petroleum Vapor Intrusion at Leaking Underground Storage Tank Sites*, de 2015 (USEPA, 2015). O guia americano é o mais completo e recomenda a execução de múltiplas campanhas de amostragem para determinação da variabilidade temporal, além de envolver múltiplas linhas de evidências para análise dos resultados obtidos ao longo dos processos de investigação (USEPA, 2015).

No **Reino Unido**, são seguidas as referências descritas no relatório técnico *Vapour Transfer of Soil Contaminants*, elaborado para o *The Institute of Petroleum*, em 2002 (IP, 2002 *apud* GOUVÊA JR., 2018). Este relatório apresenta uma avaliação quantitativa de modelos de transporte de vapores do solo e, determina o seu desempenho com relação às medições esperadas para verificação da qualidade do ar ambiente. O guia integra uma avaliação individual dos principais modelos disponíveis quanto a sua aplicabilidade, a calibração destes modelos utilizando dados específicos das áreas sob avaliação e recomendações quanto a utilização de modelos apropriados para a tomada de decisão (GOUVÊA JR., 2018).

O **Quadro 2** apresenta uma comparação entre os aspectos e diretrizes previstas nos guias da Austrália, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido.

Quadro 2: Comparação entre aspectos e diretrizes previstas nos guias sobre o processo de avaliação de intrusão de vapores subterrâneo da Austrália, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido.

Aspecto/Procedimento abordado	Guias para avaliação da intrusão de vapores do solo				
	Austrália	Canadá	Dinamarca	Estados Unidos	Reino Unido
Revisão Conceitual sobre o processo de Intrusão de Vapores do Solo	✓	✓	✓	✓	✓
Uso de Matrizes de Decisão	✓	✓	X	✓	X
Procedimento para Adoção de Medidas Emergenciais	X	✓	✓	✓	X
Procedimentos de Campo para Investigação e Coleta de Amostras	✓	✓	✓	✓	✓
Avaliação de Hidrocarbonetos	✓	✓	✓	✓	✓
Avaliação de Compostos Organoclorados	X	✓	✓	✓	X
Identificação de Pontos de Ingresso dos Vapores Subterrâneos para o Interior das Construções	X	X	✓	✓	X
Múltiplas Campanhas de Amostragens para Caracterização da Variabilidade Temporal	X	X	X	✓	X
Procedimentos para Elaboração de Modelos Conceituais	✓	✓	X	✓	✓
Procedimentos para Interpretação de Dados	✓	✓	X	✓	✓
Procedimentos para Mitigação de Riscos	X	X	X	✓	X
Procedimentos para Monitoramento	X	X	X	✓	X
Comunicação de Riscos	X	X	X	✓	X

✓ : Aspecto ou diretriz prevista no guia X: Aspecto ou diretriz não contemplado no guia

Fonte: Gouvêa Jr., 2018.

2.7 Avaliação do processo de intrusão de vapores no contexto nacional

Com a escassez de uma norma específica para a avaliação de intrusão de vapores, são seguidas as diretrizes para gerenciamento de áreas contaminadas estabelecidas pela Resolução CONAMA 420/2009 (CONAMA, 2009). O CONAMA 420/2009 que prevê a aplicação de modelos matemáticos para analisar as concentrações de COVs em fase vapor, esperadas para o interior de edificações a partir de uma fonte de contaminação subterrânea e assim determinar a necessidade de adoção de medidas de intervenção (CETESB, 2009).

No entanto, segundo Gouvêa Jr. (2011) “[...] estudos demonstram que este método pode ser conservador, visto que variáveis importantes, tais como biodegradação aeróbia, profundidade no nível d’água, porosidade, dentre outras, não são incluídas ou são tratadas de uma maneira genérica.”

No Brasil, o estado de São Paulo é o único estado que possui uma diretriz própria para o gerenciamento de áreas contaminadas regulamentada por meio da Decisão de Diretoria Nº 038/2017/C, de 07 de fevereiro de 2017 da CETESB, que prevê, em alguns casos, a aquisição de dados de campo que incluem a amostragem de vapores:

- a) Durante a implementação de programas de monitoramento preventivo, onde é possível incluir amostragens na zona não saturada ou de ar ambiente;
- b) Uso de normas internacionais para matrizes ambientais não previstas nas normas nacionais, como no caso, para amostras de vapores do solo;
- c) Em áreas contaminadas pela presença de COVs, o monitoramento poderá se dar a partir do ar da zona não saturada;
- d) Na etapa de Investigação Confirmatória, para áreas onde a Avaliação Preliminar identifica a possibilidade de uso de COVs, deverá ser previsto o mapeamento de COVs em fase vapor;
- e) Adoção de vapores de comparação definidos na última atualização dos *Regional Screening Levels* - RSL desenvolvidos pela USEPA ou calculados por meio da Planilha de Avaliação de Riscos da CETESB (CETESB, 2017).

Também existem iniciativas privadas, como a NICOLE Brasil, que é uma organização não governamental liderada pelo setor industrial, que possui um grupo técnico voltado aos estudos associados ao processo de intrusão de vapores. Este grupo divulgou em 2016 um *White Paper* - Intrusão de Vapores em Ambientes Fechados, Conceitos Básicos, Avaliação de Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Brasil, que foi elaborado com base nas melhores práticas adotadas nos Estados Unidos, adaptando às condições do meio físico verificadas no Brasil (NICOLE, 2016).

No mesmo ano a ABNT formou um grupo técnico voltado ao desenvolvimento de normas específicas para a coleta ativa de amostras de gases e vapores do solo da zona de aeração, abaixo ou próximo de uma edificação.

2.8 Ferramentas geoforenses para determinação de assinaturas químicas

Conhecida na literatura específica como *Chemical Fingerprinting Methods*, as ferramentas para avaliação de assinaturas químicas, são técnicas que vêm sendo aplicadas desde a década de 90 nos EUA e há pouco tempo no Brasil para investigar a origem e a idade de contaminações relacionadas a derivados de petróleo, carvão e PCBs (GOUVÊA JR., 2019).

De acordo com Douglas *et al.*, (2007), uma análise química detalhada destes contaminantes, quando identificados em NAPLs, adsorvidos aos constituintes dos sedimentos, solo, águas subterrâneas e superficiais, materiais particulados provenientes de emissões atmosféricas ou em tecidos biológicos, podem proporcionar dados pertinentes para caracterizar de forma detalhada a natureza das contaminações ambientais.

A partir da semelhança de dados de assinaturas químicas, informações históricas das áreas sob avaliação, dados geológicos, meteorológicos ou hidrológicos, é possível determinar as origens ou fontes de contaminação, distinguindo tais impactos de eventuais ocorrências naturais ou de um *background* antropogênico.

Em algumas situações, este mesmo conjunto de dados pode ser utilizado para presumir o tempo decorrente desde que estes compostos foram liberados no meio ambiente, ou seja, para estimar a idade das contaminações.

Dados analíticos químicos de alta qualidade são indispensáveis para o desenvolvimento e a aplicabilidade das técnicas de avaliação da assinatura química

de hidrocarbonetos e são componentes chaves para a maior parte das investigações ambientais forenses (GOUVÊA JR., 2019).

Da mesma forma, a disponibilidade ou seleção dos dados adequados ou metodologias utilizadas para realizar as medições, muitas vezes determinam o grau e a precisão em que as questões forenses ambientais podem ser respondidas.

Em geral, os dados fundamentais para a condução de uma investigação ambiental forense diferem daqueles previstos nas diretrizes, normas, e legislações relacionadas ao processo atual de gerenciamento de áreas contaminadas, como por exemplo, CONAMA 420/2009, onde um número restrito de compostos ou elementos químicos de interesse (como determinação de BTEX e HTP, utilizando o método EPA 8260B, HAPs utilizando o método EPA 8270C) são quantificados para determinar a natureza e a extensão da contaminação (UHLER *et al.*, 1999).

Estes dados normalmente são suficientes para avaliar de forma ampla a extensão e quais são os tipos de contaminantes presentes nas áreas sob investigação, entretanto, estes podem ser incapazes de responder questões fundamentais previstas em investigações ambientais forenses, ou seja, o entendimento detalhado da fonte e idade da contaminação, e sua natureza química.

O alcance de respostas concretas para este tipo de questão exige o uso propício de dados relacionados à determinação de assinaturas químicas que vão além daqueles especificamente obtidos em processos típicos de gerenciamento de áreas contaminadas seguindo os padrões regulatórios aplicáveis, sendo desenvolvidos utilizando metodologias apropriadas e tecnicamente defensáveis (DOUGLAS; UHLER, 1993).

Para alcançar tais respostas, bem como para realizar uma caracterização mais completa da natureza e extensão das contaminações em áreas sob o processo de investigação, pesquisadores de estudos químicos ambientais forenses vem ampliando ou até mesmo adaptando os métodos analíticos básicos padronizados pela USEPA (GOUVÊA JR., 2019).

De acordo com Douglas *et al.*, (2007), muitos destes métodos novos ou adaptados vem sendo publicados na literatura científica, guias, manuais e tratados promulgados (Ex.: com registro do governo federal dos EUA) e periódicos revisados.

Nas últimas décadas, a intrusão de vapores do solo, a partir da origem de fontes de contaminação subsuperficiais, notadamente aquelas contendo COVs e COSVs também vem atraindo a atenção dos órgãos regulatórios e ambientais a nível mundial.

Nesta situação, a identificação dos COVs e COSVs associados ao cenário de contaminação, a determinação do potencial de migração destes vapores para ambientes residenciais ou industriais presentes em superfície, a determinação da(s) área(s) fonte(s), e a avaliação da extensão deste processo, tem sido considerado como um tema emergente na área ambiental forense.

Nos próximos capítulos, serão apresentadas uma revisão dos principais conceitos a utilização destas técnicas.

2.8.1 Determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos

Recentemente, uma grande variedade de técnicas instrumentais e não instrumentais tem sido utilizadas para analisar hidrocarbonetos, incluindo Cromatografia Gasosa (GC), Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC/MS), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência por Exclusão de Tamanho (SEC/HPLC), Cromatografia por Fluido Supercrítico (SFC), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Cromatografia em Camada Delgada (TLC), Espectrometria no Ultravioleta (UV), Espectroscopia de Infravermelho (IR), e Espectroscopia de Fluorescência, Espectrometria de Massa com Relação Isotópica e Métodos Gravimétricos. Dentre essas técnicas, a mais utilizada é a Cromatografia Gasosa (GC). (WANG; FINGAS, 1999).

O método de cromatografia é a essência da maioria das ferramentas utilizadas para qualificar e determinar a assinatura química de hidrocarbonetos em matrizes ambientais. A acentuada dependência deste método é em função da sua extraordinária capacidade de separar misturas complexas de compostos orgânicos e medir separadamente os analitos utilizando uma grande variedade de detectores especializados (DOUGLAS, 2007).

É importante destacar que produtos derivados de petróleo e carvão contém milhares de compostos químicos diferentes com concentrações que variam em ordens de magnitude.

Desta maneira, caracterizações bem-sucedidas de assinaturas químicas de hidrocarbonetos envolvem a aplicação de técnicas apropriadas de amostragem, procedimentos analíticos e interpretação de dados (WANG; FINGAS, 2003).

Comparando as medições moleculares de duas décadas atrás, os métodos de cromatografia gasosa têm sido aperfeiçoados pelo uso de técnicas analíticas mais

sofisticadas, como a Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC/MS) capilar, que é capaz de analisar HAPs e compostos biomarcadores específicos (GOUVÊA JR., 2019).

Compostos biomarcadores são fósseis moleculares proveniente de organismos vivos. São compostos orgânicos complexos formados principalmente de hidrogênio e carbono, contendo também outros elementos como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Eles ocorrem em sedimentos, rochas geradoras e em óleos contendo poucas modificações quando comparados a seus precursores presentes nos organismos vivos. Os biomarcadores servem como indicadores biológicos proporcionando informação sobre os diferentes tipos de organismos que contribuíram para formação da matéria orgânica incorporada nos sedimentos, na avaliação do nível de maturidade termal, grau de biodegradação e idade geológica (PARRA, 2012).

Dependendo da aplicação e do nível de detalhamento analítico, os métodos utilizados para determinar a origem de vazamentos de petróleo podem ser divididos em duas categorias: métodos específicos para análise detalhada de componentes e métodos não específicos. Nos métodos não específicos, como os métodos USEPA 1614 (USEPA, 2007) e USEPA 418.1 (XIE; BARCELONA; FANG, 1999), são determinados grupos ou frações de hidrocarbonetos químicos, como por exemplo, medição de HTPs e de HAP prioritários da EPA.

Com a necessidade de identificação de fontes de derramamento de óleo em cenários complexos, envolvendo a presença de inúmeras fontes de contaminação, o foco das pesquisas concentrou-se no desenvolvimento de abordagens analíticas flexíveis e em diferentes níveis, que facilitam a análise composicional detalhada por GC/MS, GC/FID (GC com detector de ionização de chama) e outras técnicas analíticas que indicam uma ampla gama de hidrocarbonetos de petróleo individuais (GOUVÊA JR., 2019).

A seguir serão descritos alguns dos métodos de referência da USEPA que são usados para determinação das assinaturas químicas.

- * ***EPA Air Method, Toxic Organics - 15 (TO-15): Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*** - [tradução nossa - Determinação de COVs em Ar Coletado em Recipientes Especialmente Preparados e Analisados por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa]: Esta técnica de GC/MS mede uma extensa

lista de potenciais poluentes presentes em ambientes fechados, a partir de amostras de vapores coletadas em *canisters*, incluindo uma grande variedade de compostos orgânicos halogenados e um número limitado de hidrocarbonetos em amostras de ar e vapores (USEPA,1999a);

- * ***Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*** - [tradução nossa - Determinação de COVs no Ar Ambiente Usando Amostragem Ativa em Tubos Sorventes]: A abordagem analítica utilizando GC/MS é idêntica à mencionado no método EPA TO-15, porém, é adaptado para a utilização de tubos preenchidos com resinas específicas que são termicamente desorvidas durante o procedimento analítico (USEPA,1999b);
- * ***SW-846 Test Method 8260B: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*** - [tradução nossa - COVs por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa]: Este método “*purge-and-trap*” GC/MS foi desenvolvido para medir um número limitado de COVs incluindo compostos BTEX derivados de petróleo; HTPs como a gasolina (HTPg) também podem ser determinados utilizando esta técnica (USEPA, 1996);
- * ***EPA Method 8260C (SW-846): Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS)*** - [tradução nossa - COVs por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa]: Este método GC/MS é usado para determinar COVs em uma variedade de matrizes ambientais. Este método é aplicável a quase todos os tipos de amostras, independentemente do conteúdo de água presente na amostra (USEPA, 2017);
- * ***SW-846 Test Method 8270D: Semi-volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*** - [tradução nossa - COSVs por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa]: Método GC/MS utilizado para determinar a concentração de COSVs em extratos preparados a partir de muitos tipos de matrizes ambientais, tais como resíduos sólidos, solos, vapores e amostras de água. A injeção direta de uma amostra pode ser usada em aplicações limitadas (USEPA, 2018a);
- * ***EPA Method 8015D (SW-846): Nonhalogenated Organics Using GC/FID*** - [Tradução nossa - Usando Orgânicos não halogenados]: Método GC/FID

utilizado para determinar as concentrações de várias substâncias não halogenadas COVs e COSVs (USEPA, 2003).

- * **Method 6010c Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry** - [tradução nossa - Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Indutivamente Acoplada]: Método baseado na técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, utilizado para determinar elementos traços em solução, tais como enxofre (S) e cálcio (Ca) (USEPA, 2018b).

2.8.2 Abordagem escalonada para determinação da assinatura química de hidrocarbonetos

A quantificação de hidrocarbonetos no meio ambiente, na forma de produtos em fase livre ou contaminantes dispersos em águas superficiais e subterrâneas, solos, sedimentos, tecidos orgânicos e vapores, podem ser realizados de maneiras escalonadas (UHLER *et al.*, 1999; WANG; FINGAS, 1999). O objetivo da abordagem escalonada (ou *Tiers*) é reunir detalhes suficientes sobre a composição química dos contaminantes sob investigação, de forma que as questões forenses propícias a realidade da área sob investigação, possam ser respondidas de maneira adequada.

Um exemplo de abordagem escalonada pode ser visualizado no sumário apresentado **Figura 13**. Esta abordagem permite uma maior flexibilidade ao coletar as informações necessárias para definição do cenário específico relacionado a área contaminada sob investigação, sua natureza e extensão e em último caso, sobre a(s) fonte(s) de contaminação por hidrocarbonetos.

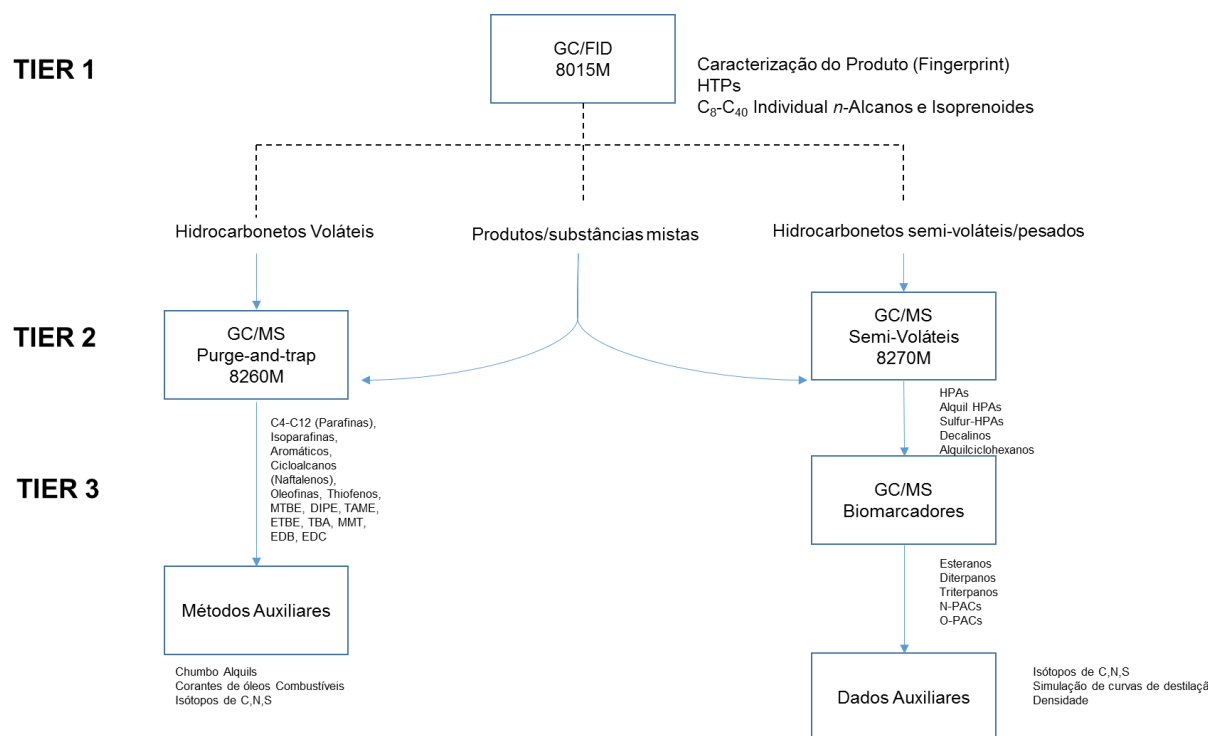


Figura 13: Abordagem escalonada para definição das assinaturas químicas de hidrocarbonetos.
Fonte: DOUGLAS *et al.*, 2007, adaptado por Gouvêa Jr., 2019.

A elaboração da abordagem escalonada é baseada na análise da composição de derivados de petróleo, subprodutos originados pelo processo de combustão e carvão e o comportamento cromatográfico dos constituintes maiores e menores de cada uma dessas associações. O emprego de diversos métodos para a identificação forense segundo a abordagem escalonada é sumarizado no **Quadro 3**.

Quadro 3: Métodos analíticos utilizados para caracterização de hidrocarbonetos forenses.

Método de Medição	Compostos Alvo	Utilização para Avaliações Ambientais forenses
<p>Método EPA 8015 Modificado Medição de HTP, identificação de substâncias complexas, varredura e medição de alcanos saturados individuais por cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por ionização de chama (GC/FID)</p>	<p>Hidrocarbonetos Totais Extraíveis; Hidrocarbonetos Totais de Petróleo; Hidrocarbonetos normais e de cadeia ramificada de C₈ a C₄₀; Impressão digital química de produtos em alta resolução</p>	<p>Determinação precisa dos hidrocarbonetos totais extraíveis e de substâncias complexas, desde destilados leves de petróleo até produtos residuais; Desenvolvimento de índices para diagnóstico (Ex., Pristinetos, Fitanos); Identificação do grau de intemperismo de subprodutos destilados de petróleo, desde destilados.</p>
<p>Método EPA 8260B Modificado Medição de uma grande variedade de hidrocarbonetos voláteis de petróleo pelo método GC/MS por <i>purge-and-trap</i> e injeção direta</p>	<p>Medições de hidrocarbonetos e químicos relacionados, de C₄ a C₁₂; Parafinas; Isoparafinas; Aromáticos; Naftalenos; Oleofinas; Oxigenados; Aditivos Seleccionados;</p>	<p>Identificação de produtos e diferenciação de destilados leves; Avaliação do grau de intemperismo, vaporização, lixiviação, biodegradação; Identificação da presença/ausência de misturas e agentes aditivos importantes em gasolina automotiva.</p>
<p>Método EPA 8270C Modificado Medição de hidrocarbonetos cíclicos, HAPs, HAPs heteroatômicos e compostos biomarcadores por GC/MS de alta resolução por monitoramento iônico selecionado (SIM)</p>	<p>Medições de HAPs derivados de petróleo, carvão e combustão; Alquil homólogos de HAPs parentais; HAPs, contendo S, N; Esteranos Triterpanos e outros biomarcadores selecionados</p>	<p>Índices químicos detalhados utilizados para avaliação de: Identificação e diferenciação de produtos; Mistura e alocação de produtos; Intemperismo; Evaporação; Lixiviação; Biodegradação; Diferenciação de fontes relacionadas</p>

Continuação **Quadro 3:** Métodos analíticos utilizados para caracterização de hidrocarbonetos forenses.

<p>Método EPA 8270C</p> <p>Modificado</p> <p>GC/MS de alta resolução para determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos em fase livre não aquosa (NAPLs) nas frações de C₄ a C₄₄</p>	<p>Análise por GC/MS de produtor derivados de hidrocarbonetos de petróleo, carvão e outros NAPLs para uma ampla faixa de pontos de ebulição.</p>	<p>Visão instantânea de todos os intervalos de ponto de ebulição de hidrocarbonetos ambientalmente importantes;</p> <p>Permite visualizar misturas entre diferentes tipos de produtos derivados de hidrocarbonetos;</p> <p>A partir de GC/MS é possível a identificação de picos específicos no cromatograma</p>
<p>Métodos Auxiliares</p>	<p>Isótopos estáveis de C, N, S;</p> <p>Identificações específicas conduzidas por GC/MS;</p> <p>Corantes de combustíveis;</p> <p>Densidade, viscosidade;</p> <p>Novos métodos (GCIRMS, GCxGC, etc.)</p> <p>Destilação simulada;</p> <p>Destilação simulada em alta temperatura.</p>	<p>Diferenciação de fontes/fabricantes;</p> <p>Idade/classificação do período de produção/fabricação;</p> <p>Datação para modelagem de transporte e destino de contaminantes;</p> <p>Dados uteis para modelagens diversas</p>

Fonte: Gouvêa Jr., 2019.

De acordo com Murphy e Morrison (2014), a progressão das técnicas analíticas empregadas em cada etapa da abordagem escalonada concentra-se na análise detalhada de faixas específicas de ponto de ebulição de hidrocarbonetos (por exemplo, hidrocarbonetos de faixa semi-volátil que compreendem destilados médios e residuais de petróleo ou líquidos de carvão ou hidrocarbonetos de faixa volátil que compreendem destilados leves) e classes particulares de compostos químicos que compreendem essas frações.

Portanto, a abordagem escalonada para avaliações envolvendo misturas desconhecidas de hidrocarbonetos é diferente da abordagem utilizada para aplicações onde a natureza da contaminação é bem conhecida ou determinada.

Na maior parte dos casos, durante a investigação de áreas onde a natureza dos hidrocarbonetos presentes é desconhecida, será necessário utilizar métodos de avaliação previstos no primeiro nível de triagem (*Tier 1*), para que seja possível obter um panorama de toda a potencial gama de produtos existentes na área, utilizando-se para tanto, a maioria dos métodos analíticos descritos **Figura 13**.

No entanto, mesmo em situações onde a natureza das contaminações presentes na área de estudo é bem conhecida ou determinada, é sensato realizar uma avaliação Nível 1 para confirmar ou descartar a presença de diferentes tipos ou fontes de contaminação.

Uma descrição resumida dos procedimentos e objetivos de cada nível de análise previsto na abordagem escalonada é apresentada a seguir:

Nível 1 – Caracterização de Hidrocarbonetos Totais: A análise de Nível 1 envolve métodos de varredura de GC/FID que são baseados no Método EPA 8015B modificado. Os resultados desta análise incluem a medição das concentrações de HTPs C₈⁺ de qualquer matriz ambiental a nível de varredura de assinaturas químicas, ou seja, um cromatograma que demonstra o intervalo do ponto de ebulição e, portanto, a composição dos hidrocarbonetos presentes em determinada amostra.

As assinaturas cromatográficas podem ser especialmente úteis para fins de investigação forense, visto que quase todas as assembleias de hidrocarbonetos, tais como, petróleo cru, destilados de petróleo, líquidos derivados de carvão, e seus subprodutos residuais gerados por processos de combustão possuem assinaturas cromatográficas distintas.

Adicionalmente, a análise de Nível 1 pode envolver a quantificação de quaisquer compostos individuais que possam ser cromatograficamente separados e medidos por métodos baseados em GC/FID, como por exemplo, os alcanos normais e isoprenóides acíclicos selecionados (Ex.: pristanos e fitanos).

Estrategicamente, os resultados do primeiro nível da abordagem escalonada conduzem a investigação forense em direção aos próximos passos lógicos previstos no programa analítico (**Quadro 3**). Por exemplo, caso o Nível 1 revele apenas a presença de hidrocarbonetos de faixa volátil, associados a gasolina, torna-se necessário somente a adoção de técnicas de GC/MS *purge-and-trap* (8260M) para realização de uma análise de Nível 2. Da mesma forma, caso a análise do Nível 1 revele apenas a presença de destilados médios ou residuais (por exemplo, óleos combustíveis) ou líquidos derivados de carvão, os próximos passos no programa analítico deverão se concentrar na caracterização dos COSVs a partir de técnicas baseadas em GC/MS (8270M) (**Figura 13**).

Nível 2 – Determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos voláteis: Subprodutos refinados leves de petróleo, tais como gasolina automotiva, gasolina de aviação, destilados intermediários e frações solúveis em água são compostos

principalmente de hidrocarbonetos nas faixas entre C₄ a C₁₂. Estes produtos podem ser compostos por uma ampla gama de compostos individuais, sendo os mais comuns aqueles definidos pelos agrupamentos chamado "PIANO": **Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftalenos e Olefinas.**

Atualmente, os padrões químicos que contêm os compostos PIANO mais abundantes e de interesse para fins de análise forense, estão amplamente disponíveis em laboratórios comerciais e podem ser analisados por meio da aplicação de técnicas baseadas em GC/MS *purge-and-trap* Nível 2 (**Figura 13, Quadro 3**).

É importante ressaltar que esta extensa lista de compostos alvo inclui COVs de interesse previsto em padrões regulatórios para fins de avaliação de nível de qualidade ambiental (Ex.: valores de referência previstos na Resolução CONAMA 420/2009, tais como, benzeno, tolueno, etilbenzeno e m- e p-xilenos).

Assim, o uso de métodos previstos na análise de Nível 2, também permite avaliar alterações quanto a qualidade ambiental de amostras de solos, vapores do subsuperficiais, sedimentos, águas subterrâneas e superficiais frente aos padrões regulatórios aplicáveis ao processo de gerenciamento de áreas contaminadas.

Para fins forenses, tais análises são realizadas por meio da aplicação de técnicas de GC/MS, segundo as diretrizes previstas no Método EPA 8260 (USEPA, 1996).

Nível 2 e 3 - Determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos semi-voláteis: A maioria dos produtos derivados de petróleo, carvão e subprodutos gerados por combustão encontrados no meio ambiente contêm hidrocarbonetos diagnósticos na faixa de carbono de C₈ a C₄₄.

As classes mais notáveis de compostos presentes nestas faixas são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos homo-atômicos e hetero-atômicos (HAPs; *Tier 2* na **Figura 13**) e os chamados compostos "biomarcadores" (*Tier 3* na **Figura 13**).

No petróleo bruto e no petróleo refinado, estes compostos estão presentes em concentrações muito mais baixas do que os alcanos normais e ramificados, e podem ser facilmente detectados pelas técnicas de GC/FID. Uma vez liberada no meio ambiente, as concentrações de HAPs e biomarcadores são constantemente detectadas em faixas de partes por milhão e partes por bilhão.

De acordo com Murphy e Morrisson (2014), para detectar e medir a concentração destes COSVs análises em matrizes ambientais, as técnicas mais

apropriadas são baseadas na utilização de GC/MS, com o espectrômetro de massa operando no modo de monitoramento iônico selecionado.

2.8.3 Análise PIANO para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos

A aplicação do Método EPA TO-15 referente as amostras de vapores do solo, (USEPA, 1999a; NJDEP, 2017), proporcionam a determinação e a quantificação de um grupo restrito de hidrocarbonetos derivados de petróleo e de aditivos presentes na gasolina. Este modelo de análise não permite distinguir concentrações referentes à presença de fontes subsuperficiais daquelas associadas a fontes existentes no interior das edificações (por exemplo, produtos que contenham em sua composição COVs ou COSVs) ou ao *background* atmosférico local (UHLER; STOUT; MCCARTHY, 1999; WAIT, 2000).

Para assegurar um melhor entendimento quanto a natureza, origem e idade das concentrações identificadas em amostras de vapores de solo, foram desenvolvidos nos últimos anos métodos próprios para a determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos, que contêm o reconhecimento de uma extensa lista de compostos alvo, proporcionando assim a efetuação de um refinamento do modelo conceitual almejado para o processo de intrusão de vapores nas áreas de investigação (MORRISON; MURPHY; DOHERTY, 2006).

Nesta circunstância, a análise PIANO forense, fundamentado no refinamento do Método EPA TO-15 (USEPA, 1999a; UHLER *et al.*, 2003; DAVIS *et al.*, 2005; OUDIJK, 2005; PLANTZ *et al.*, 2006; GALPERIN; KAPLAN, 2007; OUDIJK, 2009a; OUDIJK, 2009b; STOUT; DOUGLAS; UHLER, 2010; NJDEP, 2017), proporciona o reconhecimento de até 1000 hidrocarbonetos voláteis diferentes, separados em 5 classes de compostos principais (n-Parafinas, Iso-Parafinas, Aromáticos, Naftalenos e Olefinas). Compostos oxigenados regularmente encontrados na gasolina também são mira do método (UHLER *et al.*, 2003; DOUGLAS *et al.*, 2007).

Para realização desta análise, utilizam-se técnicas de cromatografia gasosa *purge-and-trap* e espectrometria de massa (GS/MS) de forma combinada, operadas em modo de varredura completa e modo de monitoramento iônico, com limites de detecção inferiores às de análises convencionais. Durante o procedimento, são

executadas calibrações multivariadas para detectar hidrocarbonetos normalmente ignorados em metodologias padrão (UHLER *et al.*, 2003; PLANTZ *et al.*, 2006).

Os resultados são exibidos em razões percentuais quanto ao peso, volume ou concentração molar, onde é obtido um perfil de distribuição entre os 5 grupos principais de elementos de petróleo, que podem ser comparados a padrões pré-estabelecidos, proporcionando assim, caracterizar e diferenciar tipos de gasolina, destilados de petróleo leves e produtos de alcatrão (NJDEP, 2017).

Os resultados de análises de múltiplas amostras são ilustrados em gráficos ou em diagramas do tipo estrela, onde a porcentagem relativa de cada grupo de compostos pode ser comparada aos padrões efetivos.

Na composição do processo de intrusão de vapores subsuperficiais, as assinaturas químicas determinadas nas análises podem ser manuseadas para diferenciar fontes distintas de concentrações de COV ou COSV (por exemplo, fontes subsuperficiais, *background* atmosférico local e produtos químicos utilizados no interior das edificações) (MORRISON, 2000; MORRISON; MURPHY; DOHERTY, 2006). Além disto, em função da sensibilidade da degradação de grupo estabelecido de compostos aos processos intempéricos ou de biodegradação, pode ser possível estimar a idade relativa da contaminação (MORRISON, 2000; MORRISON; MURPHY; DOHERTY, 2006; OUDIJK, 2009a; OUDIJK, 2009b).

A análise TO-15 convencional pode ser utilizada como uma ferramenta preliminar de avaliação e os dados podem ser usados para determinar a necessidade de realizar análises específicas, integrando a determinação das assinaturas químicas dos hidrocarbonetos presentes. Normalmente, a análise PIANO forense pode ser realizada a partir dos mesmos procedimentos de coleta e amostragem empregados no método EPA TO-15 convencional (USEPA, 1999a; NJDEP, 2017).

2.8.4 Determinação de assinaturas químicas de biomarcadores geoquímicos

De acordo com Murphy e Morrisson (2014), biomarcadores geoquímicos incluem uma variedade de agentes químicos produzidos por microrganismos antigos que foram transformados por processos geológicos durante o processo de formação de combustível fóssil (por exemplo, petrogênese e carbonificação). Grande parte do petróleo e do carvão contêm biomarcadores geoquímicos (por exemplo, triterpanos e esteranos). O estudo geoforense considera a mistura específica ou padrões de

biomarcadores geoquímicos para diferenciar petróleo e carvão de outras formações geológicas (PETERS, *et al.*, 2005; WANG; STOUT, 2007). Tendo sobrevivido por eras geológicas (milhares de anos), biomarcadores resistem ao intemperismo ambiental e fornecem composições químicas fidedignas para uma grande gama de liberações de produtos de petróleo e carvão representativas dos últimos 150 anos.

2.8.5 Análise de isótopos estáveis

A análise de isótopos em compostos específicos (ou CSIA - *Compound-Specific Isotope Analysis*) é uma abordagem relativamente nova para o cenário nacional, mas que ultimamente vem sendo cada vez mais manuseadas em várias aplicações ambientais (USEPA, 2008). O dominante uso dos isótopos está relacionado à avaliação da degradação dos compostos químicos de interesse ambiental na água subsuperficial. Com o êxito obtido na aplicação dos CSIA em COVs dissolvidos em água subsuperficial, manifestou maior interesse na aplicação deste método para analisar contaminações de COVs em fase vapor, quanto à determinação dos processos de atenuação na zona vadosa e o potencial para diferenciar as fontes presentes em ambientes fechados. MCHUGH *et al.*, (2011) afirma que “[...] o enriquecimento em isótopos gerados pela biodegradação, geralmente resulta em razões isotópicas distintas para a fonte subterrânea daquelas relacionadas a utilização de produtos de consumo.” A **Figura 14** a seguir ilustra exemplos da aplicação desta tecnologia para distinção de fontes internas de fontes subsuperficiais para geração de vapores de Percloroetileno.

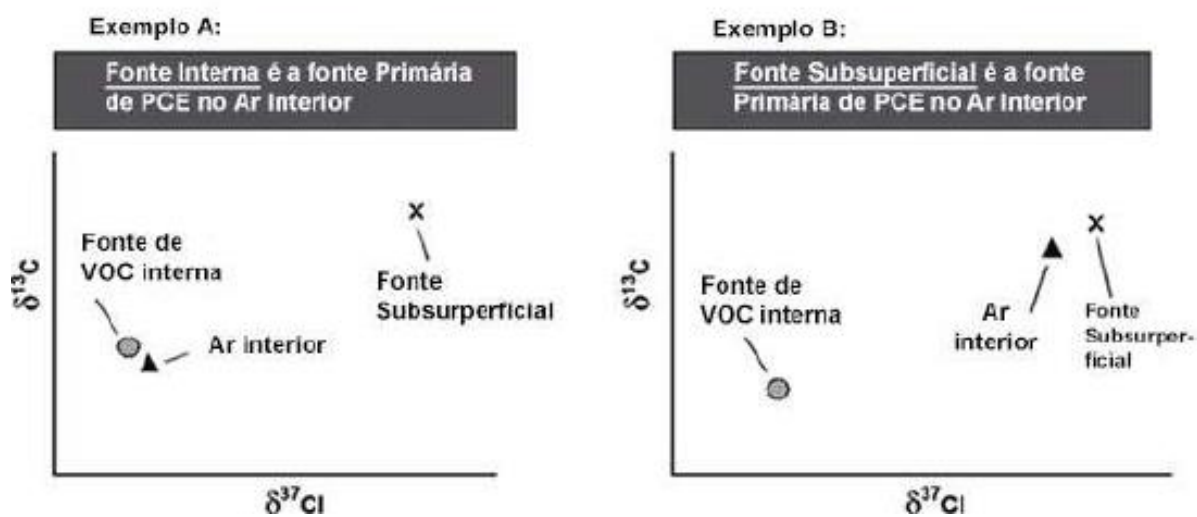
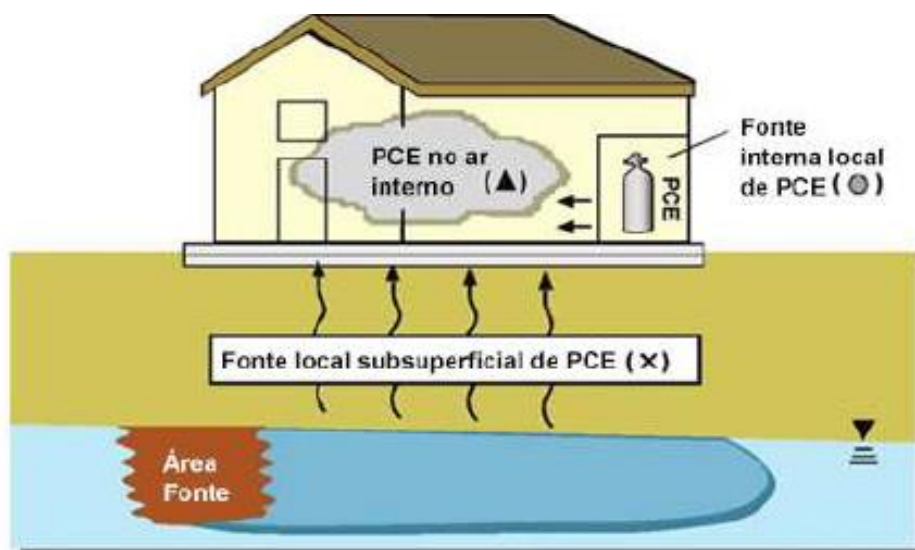


Figura 14: Exemplo do uso de CSIA para distinguir fontes internas e subsuperficiais de PCE.
 Fonte: MCHUGH, 2011, adaptado por Gouvêa Jr., 2019.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aumento de casos de passivos ambientais provenientes do processo de intrusão de vapores nos solos evidencia a necessidade da criação de normas brasileiras que nos de um padrão que considere os processos, interferências e parâmetros como os guias internacionais, utilizados em atividades de gerenciamento de riscos.

A efetividade da remediação desses passivos está atrelada ao entendimento do processo de intrusão e o potencial de migração desses vapores. Já a avaliação da responsabilidade de tais passivos, está baseada na determinação segura da fonte ou origem da contaminação e idade do vazamento ou acidente. Para tal, as ferramentas geoforenses podem ser apontadas como essenciais para a avaliação das assinaturas químicas presentes no solo e vapores do solo.

4 RECOMENDAÇÕES

Considerando a eficácia das ferramentas geoforenses, recomenda-se que seja ampliada o uso dessas ferramentas geoforenses em outras áreas do país no contexto similar, que envolvam múltiplas fontes de contribuição para contaminação, de uso diversos ao longo do seu histórico, podendo também ser usado em caso de disputa judicial para definição de responsabilidade do passivo ambiental.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEGRETTI, A. P.; THIESEN, F. V.; MACIEL, G. P. **Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction.** Journal of Chromatography B, v. 809, p. 183 – 187, 2004.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **A Pratical Strategy for Assessing the Subsurface Vapor-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Sites:** Collecting and Interpreting Soil Gas Samples from Vadose Zone. Publication 4741. Washington D.C: Regulatory Analysis and Scientific Affairs, 2005.

ANJOS, R. B. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: Estudo de caso na cidade de Natal-RN.**106f. Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2012.

BEAR, J. **Dynamics of Fluids in Porous Media.** Haifa: Dover Publications Inc., 1972.

BONILLA, N. B.; VIDAL, J. L. M.; FRENICH, A. G.; GONZÁLEZ, R. R. **Comparison of ultrasonic and pressurizes liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry.** Talanta, v.78, p. 156-164, 2009.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria Nº 263/2009.** São Paulo, 2009. 55 p. Disponível em: <<http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/A%C3%A7%C3%B5es%20corretiva%20AC.pdf>>. Acesso em: 31 mai. 2019.

_____. **Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo e outros combustíveis líquidos.** São Paulo, 2001. 80 p. Relatório Final.

_____. **Decisão de Diretoria Nº 038/2017/C.** CETESB. 2017. 65 p. São Paulo. 65p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em: 31 mai. 2019.

CHAGAS, H. P. R.; SANT'ANNA, W. V. P. **GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO CONAMA 420/2009 E ETAPAS COMPLEMENTARES PARA IDENTIFICAÇÃO DE RISCO RELACIONADOS À INTRUSÃO DE VAPORES DO SOLO – O EXEMPLO DO CASO**

VOLTA GRANDE IV. 2016. 64 f. Monografia - Curso de Engenharia Ambiental, Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, Volta Redonda, 2016.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO nº 273 de 2000**. Diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=271>>. Acesso em: 21 de maio de 19.

_____. **Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasil, 2009.

CORDAZZO, J. **Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas**. 2000. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

COSTA, A.H.R., NUNES, C.C; CORSEUIL, H. X. **Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com uso de nitrato**. Eng. Sanitária e Ambiental. v.14 n.2, p 265-274, 2009.

CRC FOR CONTAMINATION ASSESSMENT AND REMEDIATION OF THE ENVIRONMENT. **Technical report 23**: Petroleum hydrocarbon vapour intrusion assessment: Australian guidance. Salisbury: Environment Agency, 2013. 147 p. Disponível em: <<http://www.crccare.com/files/dmfile/CRCCARETechreport23-PetroleumhydrocarbonvapourintrusionassessmentAustralianguidance2.pdf>>. Acesso em: 31 mai. 2019.

DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **816**: Feltafprovning af sporgasmetode til brug for måling af transport af forureninger mellem renserier og tilstødende lejligheder. DANISH EPA, 2003. Disponível em: <http://eng.mst.dk/>. Acesso em: 31 mai. 2019.

DAVIS, G. B.; RAYNER, J. L.; TREFRY, M. G.; FISCHER, S.J; PATTERSON, B.M. Measurement and modeling of temporal variations in hydrocarbon vapor behavior in a layered soil profile. **Vadose Zone Journal**, v. 4, p. 225-239, 2005.

DAVIS, R. V. Update on Recent Studies and Proposed Screening Criteria for the Vapor-Intrusion Pathway. **LUSTLine Bulletin**, Massachusetts, n. 61, p.11-14, maio de 2009.

DEMUELENAERE, R. G. A.. **Caracterização de Propriedades de Transporte de metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro**. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Puc - Rio, Rio de Janeiro, 2004.

DOUGLAS, G. S.; UHLER, A. D. Optimizing EPA Methods for petroleum contaminated site assessments. **Environ. Testing Anal.**, p.46-53, jun. 1993.

_____. Chemical fingerprinting methods. In: MURPHY, B.; MORRISON, R.. **Introduction to Environmental Forensics**. 2. ed. New York: Academic Press, 2007. p. 312-454.

European Commission. **Health and Consumer Protection Directorate-General. Polycyclic aromatic hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects**. SCF/CS/CNTM/PAH/29 ADD1 Final. Brussels. 2002.

FERREIRA, N. M. B., **O DANO AMBIENTAL POR DERRAMAMENTO DE ÓLEO NAS ÁGUAS DO MAR: RECUPERAÇÃO E RESPONSABILIDADE**. 2017. 75 f. Monografia – curso Direito, Escola de Ciências Jurídicas da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO), Rio de Janeiro, 2017

GALANTE, G. C. S. **Plumas de contaminação por hidrocarbonetos em diferentes cenários hidrogeológicos paulistas**. São Paulo, 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GALPERIN, Y.; KAPLAN, I. R. Forensics Environmental Geochemistry in Dispute Resolution: Case History 1: Age Dating a Gasoline Plume at a Service Station in Geneva. **Environmental Forensics**, New York, p.339-349, 2007.

GOUVÊA JÚNIOR, J. C. R. **INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO MEIO FÍSICO SOBRE AS CONCENTRAÇÕES DE REFERÊNCIA PARA INTRUSÃO DE VAPORES DE BTEX EM AMBIENTES FECHADOS**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2011. 138f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Tecnologia Ambiental, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2011.

_____. **Intrusão de Vapores em Ambientes Fechados: Conceitos Básicos, Avaliação e Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Brasil**. Porto Alegre: Nicole Brasil, 2016.

_____. **Abordagem escalonada para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em vapores do solo: Bairro Residencial Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brasil**. 2019. 130 p. Exame de Qualificação de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, SP.

_____. **Abordagem Escalonada para Determinação de Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos em Vapores do Solo: Bairro Residencial Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brasil: I Conferência de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da AESAS.** São Paulo Slide, 2019. 22 slides, color.

GOUVÊA JÚNIOR, J.; BERTOLO, R. A.; HART, S. T. Intrusão de vapores do solo: breve histórico sobre desenvolvimento da tecnologia, cenário brasileiro e avanços recentes. **Holos Environment, [s.l.]**, v. 18, n. 2, p.240-271, 15 dez. 2018. Lepidus Tecnologia. <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v18i2.12307>. Disponível em: <<https://www.cea-unesp.org.br/holos/article/view/12307>>. Acesso em: 04 jun. 2019.

HERS, E. D. *et al.* **TECHNICAL REPORT: Vapor Transfer of Soil Contaminants: The Institute of Petroleum**, 2002. 118 p. P5-18/TR.

_____. Recent Developments for Assessment and management of Soil Vapour Intrusion. In: MEIA 2ND ANNUAL REMEDIATION & PREVENTION CONFERENCE, 2., 2010, Winnipeg. **Recent Developments for Assessment and Management of Soil Vapour Intrusion.** Winnipeg: 2010. P. 1 - 59.

JOHNSON e ETTINGER. Identification of Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapour Intrusion Model. **American Petroleum Institute**, Arizona State university, tempe, n. 17, p 1-39, 2002.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular.** 2001. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2001. DOI: [10.11606/T.18.2001.tde-06102008-105639](https://doi.org/10.11606/T.18.2001.tde-06102008-105639). Acesso em: 05 jun. 2019.

MACKAY, D., SHUI, W.Y., MA, K. C. **Illustated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals.** Lewis, Boca Raton, FL, 1992.

MARQUES, E. J. N. **Remediação de Solo Contaminado com Hidrocarbonetos Derivados de Combustíveis utilizando Lavagem Oxidativa.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química, 2012. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Instituto de Química, 2012.

MCHUGH, T.; NICKELS, TIM., N. **FINAL REPORT: Detailed Field Investigation of Vapor.** Houston: GSI Environmental, Inc., 2008. 338 p. ESTCP Project ER-0423.

MCHUGH, T.; KUDER, T.; FIORENZA, S.; GORDER, K.; DETTENMAIER, E.; PHILP, P. Application of CSIA to Distinguish Between Vapor Intrusion and Indoor Sources of VOCs. **Environmental Science Technology**, v 45, p. 5952-5958, 2011.

MCHUGH, T.; LOLL, P; EKLUND, B. Recent advances in vapor intrusion site investigations. **Journal of Environmental Management**, 1-10, 2017. Disponível em: <<https://cyberleninka.org/article/n/729756/viewer>> Acesso: 04 jun. 2019.

MORRISON, R. D. Critical Review of Environmental **Forensics: Part II. Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 4, p.175-195, dez. 2000.

MORRISON, R. D.; MURPHY, B. I.; DOHERTY, R. E. **Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide**. New York: Elsevier, 2006.

MURPHY, B.; MORRISON, R. Introduction to Environmental Forensics. 3. ed.: Academic Press, 2014. 704 p.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitratos (NHPA): Uma revisão metodológica**. Química Nova, v.6, p. 765 - 773, 2000.

NEWFIELDS. Investigação Forense e Avaliação de Risco à saúde Humana Complementar – Bairro Volta Grande IV. **Relatório Técnico**. Rio de Janeiro, 2015.91p.

NEW JERSEY. Diane Groth. NJDEP Vapor Intrusion Committee (Org.). **Vapor Intrusion Guidance**. New Jersey, 2005. 283 p.

NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. TECHNICAL GUIDANCE DOCUMENT: Commingled Plume **Technical Guidance Document**. 1 ed. New Jersey, 2017. 105 p. Disponível em: Acesso em: 20 ago. 2019.

NICOLE BRASIL - Network For Industrially Contaminated Land in Latin America. José C. R. G. Jr. **Intrusão de vapores em ambientes fechados: conceitos básicos, avaliação e gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil. Grupo Técnico de Intrusão de Vapores**. São Paulo, 2016. 88p.

NUNES, F. C. *et al.*, I CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, III Workshop de Engenharias de Petróleo, São Paulo. **IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR VAZAMENTO DE PETRÓLEO NO GOLFO DO MÉXICO**. Centro Universitário Estácio Radial de São Paulo [s.d.]

OUDIJK, G. Fingerprinting and Age-Dating of Gasoline Release: A Case Study. **Environmental Forensics**, New York, v. 6, n. 1, p.91-99, 2005.

_____. Age Dating Heating-Oil Releases: Part 1. Heating Oil Composition and Subsurface Weathering. **Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 10, p.107-119, 2009a.

_____. Age Dating Heating-Oil Releases: Part 2. Assessing Weathering and Release Time Frames through Chemistry, Geology, and Site History. **Environmental Forensics**, New York, v. 10, n. 1, p.120-131, 2009b.

PARRA, C. J. O. **CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ATRAVÉS DE BIOMARCADORES DE AMOSTRAS DE AFLORAMENTOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO) DA BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA.** Macaé, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2012. 178f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Reservatório e Exploração de Petróleo, 2012.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J.M.. **The Biomarker Guide.**: Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History.. 2. ed. New York, Melborne: Cambridge University Press, 2005. 1132 p.

PLANTZ, G. M. *et al.* Analytical techniques for vapor intrusion pathway assessments: An environmental forensic approach. In: A&WMA SPECIALTY CONFERENCE: VAPOR INTRUSION: THE NEXT GREAT ENVIRONMENTAL CHALLENGE—AN UPDATE, 1., 2006, Los Angeles. **Proceedings...** . Los Angeles, 2006.

_____. Evaluating the Vapor Intrusion Pathway: Challenges and Source Identification. **Environmental Claims Journal**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.71-86, 13 fev. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10406020701845916>.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. Histórico ambiental: desastres visual e o despertar de um novo pensamento. **Estud. av.** São Paulo, v. 31, n. 89, p. 271-283, abr. 2017. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142017000100271&lng=en&nrm=iso>. acesso em 24 de julho de 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-40142017.31890021>.

REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. **PROPRIEDADES FÍSICAS DO SOLO.** Universidade Federal de Santa Maria (Centro de Ciências Rurais). Santa Maria, 2006.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry.** 2nd ed. Wiley-Interscience, 2002.

SCOTT, A.; STOUT, D.; UHLER, A. Distinguishing "Background" Hydrocarbons from Contamination Using Chemical Fingerprinting. **Environmental Claims Journal**. Spring, p. 241-259. 2003.

STOUT, S. A.; DOUGLAS, G. S.; UHLER, A. D.. Assessing Temporal and Spatial Variations of Gasoline-Impacted Groundwater Using Relative Mole Fractions and PIANO Fingerprinting. **Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 11, p.328-341, 2010.

TABOR, G. P. **ESTRATÉGIAS PARA A UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**. Curitiba, PR. Universidade Federal do Paraná, 2015. 116f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Ambiental, 2015.

TEIXEIRA, C. E. *et al.* Estudos sobre a Oxidação Aeróbia do Metano na Cobertura de Três Aterros Sanitários no Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, v. 14, n. 1, p.99-108, 2009.

TESSARO, S. **Estudo da comunidade de bactérias metanotróficas em uma cronosequência de solos da Amazônia**. 2013. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi:10.11606/D.42.2013.tde-23042013-090105. Acesso em: 05 jul. 2019.

UHLER, A. D.; STOUT, S. A.; MCCARTHY, K. J. Increase success of assessments at petroleum sites in 5 steps. **Soil & Groundwater Cleanup**, v. 1, n. 1, p.13-19, 1999.

UHLER, R. M. *et al.* Molecular fingerprinting of gasoline by a modified EPA 8260 gas chromatography/mass spectrometry method. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. Ottawa, p. 1-20. 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SW-846: Test Method 8260B: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**. 2 ed. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1996. 86 p. Disponível em: <<https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8260b.pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2019.

_____. EPA 600/625/R- 96/010B: **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-15**. 2 ed. Cincinnati, 1999a. 67 p. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>>. Acesso em: 26 jul. 2019.

_____. EPA/625/R-96/010B: **Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes**. 2 ed. Cincinnati, OH:

U.S. Environmental Protection Agency, 1999b. 53 p. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>>. Acesso em: 26 jul. 2019.

_____. **Draft Guidance for Evaluating the Vapor Intrusion to Indoor Air Pathway from Groundwater and Soils.** United States Of America: United Environmental Protection Agency, 2002. 53 p.

_____. **Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures** U.S. Environmental Protection Agency Region sand Office of Science and Technology. 2003. Washington. Disponível em: <http://www.epa.gov/nheerl/download_files/publications/PAHESB.pdf> acesso: 21/05/2019.

_____. **SW-846: EPA Method 8015D (SW-846): Nonhalogenated Organics Using GC/FID.** 4 ed. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2003. 64 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-8015d-sw-846-nonhalogenated-organics-using-gcfid>>. Acesso em: 11 jul. 2019.

_____. **Office of Research and Development.** 2004. EPA On-Line Tools for Site Assessment Calculation, pp. 38.

_____. **EPA-821-R-07-005:Method 1614 Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS.** Washington, Dc: United States Environmental Protection Agency, 2007. 87 p. Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-1614.pdf>>. Acesso em: 26 jul. 2019.

_____. **A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Groundwater Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA).** United States Of America: United States Environmental Protection Agency, 2008, 140 P. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov> >. Acesso em: 20 ago. 2019.

_____. **Technical Guide for Addressing Petroleum Vapor Intrusion at Leaking Underground Storage Tank Sites.** United States Of America: United States Environmental Protection Agency, 2015. 129p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ust/technical-guide-addressing-petroleum-vapor-intrusion-leaking-underground-storage-tank-sites>>. Acesso em: 31 mai. 2019.

_____. **Oswer Technical Guide for Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air.** United States Of America: United States Environmental Protection Agency, 2015. 267 p.

_____. **SW-846: EPA Method 8260D (SW-846): Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS)**. 4 ed. Washington, Dc: United States Environmental Protection Agency, 2017. 52 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/method_8260d_update_vi_final_03-13-2017.pdf>. Acesso em: 26 jul. 2019.

_____. **SW-846: EPA Method 8270E (SW-846): Semi-volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS)**. 6 ed. Washington, Dc: United States Environmental Protection Agency, 2018a. 64 p. Disponível em: < https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/method_8260d_update_vi_final_03-13-2017_0.pdf >. Acesso em: 26 jul. 2019.

_____. **SW-846: EPA Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry**. 5 ed. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2018b. 35 p. Disponível em: < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf>>. Acesso em: 26 jul. 2019.

VASCONCELOS, A. **Transporte de contaminantes em meios porosos saturados e não saturados: Estudo de caso: Vazamento de Gasolina**. 2008. 169 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Geotécnica, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008. Cap. 2.

VIVIAN, R. B. **ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria Centro de Tecnologias, 2015. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2015.

XIE, G.; BARCELONA, M. J.; FANG, J.. Quantification and interpretation of total petroleum hydrocarbons in sediment samples by a gc/ms method and comparison with epa 418.1 and a rapid field method. **Analytical Chemistry**. X, p. 1899-1904. 1 maio 1999. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRML&dirEntryId=65164>. Acesso em: 26 jul. 2019.

WAIT, D. A. Evolution of organic analytical methods in environmental forensic chemistry. **Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 1, p.37-46, 2000.

WANG, Z.; FINGAS, M. F. Identification of the Source(s) of Unknown Spilled Oils. **International Oil Spill Conference Proceedings**, [s.l.], v. 1999, n. 1, p.211-218, mar.

1999. International Oil Spill Conference. <http://dx.doi.org/10.7901/2169-3358-1999-1-211>.

_____. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 47, n. 9-12, p.423-452, set. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x\(03\)00215-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(03)00215-7). Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12899888>>. Acesso em: 26 jul. 2019.

WANG, Z.; STOUT, S. A. (2007) Oil Spill Environmental Forensics. Fingerprint and Source Identification. **Academic Press**, Waltham.