UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Abordagem escalonada para determinação de assinaturas
químicas de hidrocarbonetos em vapores do solo: Bairro
residencial Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brasil**

JOSÉ CARLOS ROCHA GOUVÊA JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Tese de Doutorado

Nº 628

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Dr. Fernando Antonio Medeiros Marinho

Dr. Rodrigo César de Araújo Cunha

Dr. James King Henderson

Dr. Marcio Costa Alberto

SÃO PAULO
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:

Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

ROCHA GOUVÊA JÚNIOR, JOSÉ CARLOS

Abordagem escalonada para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em vapores do solo: Bairro residencial Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brasil / JOSÉ CARLOS ROCHA GOUVÊA JÚNIOR; orientador Reginaldo Antônio Bertolo. -- São Paulo, 2020.

192 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) -- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2020.

1. GeoforeNSE. 2. PIANO. 3. Assinaturas Química de Hidrocarbonetos. 4. Intrusão de Vapores. I. Bertolo, Reginaldo Antônio, orient. II. Título.

Para a Dil, Dudu e o Freddie, minha família.

AGRADECIMENTOS

A presente pesquisa reflete apenas a ponta de um *iceberg*, de um projeto muito mais amplo, que vem sendo conduzido ao longo dos últimos 20 anos, nos quais tive envolvido de maneira bastante intensa, nos âmbitos profissional, científico e também pessoal durante a última década. Portanto, meus agradecimentos, além daqueles aqui nominalmente citados, são amplamente direcionados a todos aqueles que colaboraram com o desenvolvimento desta pesquisa durante este longo período.

Neste sentido, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Reginaldo Antônio Bertolo, pelos ensinamentos, exemplo, disponibilidade, paciência e orientação;

Ao colega e amigo Sasha Tom Hart, que vem ajudando a cunhar o uso da terminologia “Geoforeense” no Brasil;

À Companhia Siderúrgica Nacional, pelo desafio e por proporcionar o ambiente necessário para a condução da pesquisa, e, especialmente aos seguintes membros da equipe de Meio Ambiente, pelo apoio e parceria:

Cláudio Cesar Boscov Graffunder;

Bruno Neves Spanghero;

Walquer Vinícios Preste Sant’Anna;

Ao Sander Titus Jacobus Eskes, que me convidou em 2013 para gerenciar este projeto e abriu a oportunidade para o desenvolvimento desta pesquisa.

A equipe da NewFields, especialmente ao Tiago Moura, Daniel Moura e ao Fernando Silva pela parceria e pelas intensas discussões técnicas, que motivaram a aplicação inédita da abordagem Geoforeense no Brasil e pelo auxílio amplo e irrestrito durante o desenvolvimento da presente pesquisa e dos artigos publicados.

A NICOLE Latin America e ao Instituto EKOS pela parceria e abertura do espaço necessário para a divulgação desta pesquisa e de seus resultados.

Aos membros do Grupo de Estudo de Intrusão de Vapores da NICOLE Latin America, pelas proveitosas discussões técnicas.

A todos os membros da Comissão Julgadora, que por meio de suas correções e apontamentos ajudaram enormemente quanto a organização deste manuscrito.

E especialmente a minha Esposa, Dilvana Hoff Alixandre, pela paciência e o companheirismo durante toda esta trajetória, que incluiu até mesmo uma mudança para vivermos em Volta Redonda, local onde esta pesquisa foi desenvolvida.

A Liberdade Guiando o Povo - Eugène Delacroix, 1830

RESUMO

GOUVÊA JR, J.C.R. Abordagem escalonada para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em vapores do solo: Bairro Residencial Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brasil. 2019. 192 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, SP.

Análises ambientais convencionais, possibilitam a determinação e a quantificação de um grupo limitado de hidrocarbonetos. Muitas vezes este tipo de análise não permite diferenciar fontes de contaminações subsuperficiais daquelas associadas ao *background* ambiental atmosférico. Para possibilitar uma melhor compreensão quanto a natureza, origem e idade das contaminações, em diferentes matrizes ambientais, métodos específicos para a determinação de assinaturas químicas foram desenvolvidos nas últimas duas décadas. Devido a crescente necessidade da identificação de fontes de contaminações em cenários complexos, envolvendo a presença de múltiplas fontes de contaminação, o foco das pesquisas concentrou-se no desenvolvimento de abordagens analíticas flexíveis, aplicadas de forma escalonada, que facilitam a análise composicional detalhada pelo uso de técnicas de cromatografia gasosa e métodos auxiliares, que determinam uma ampla gama de hidrocarbonetos de petróleo individuais. Neste contexto, o desenvolvimento da abordagem escalonada é baseado na análise da composição de derivados de petróleo, carvão e subprodutos originados pelo processo de combustão, e o comportamento cromatográfico dos constituintes maiores e menores de cada uma dessas assembleias. Para investigar a origem de hidrocarbonetos presentes no solo e nos vapores subsuperficiais do Bairro Residencial Volta Grande IV, a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) realizou uma avaliação geoforense, baseada no uso de uma abordagem escalonada para a determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos detectados em estudos ambientais prévios. O objetivo da avaliação foi diferenciar assinaturas químicas relacionadas a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, daquelas contaminações associadas ao *background* urbano típico. Nas amostras de solo, foram analisados Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP), HTP *Fingerprint*, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e biomarcadores, e, nas amostras de vapores do solo, foram analisados COVs (método TO-15) e PIANO (método TO-15 modificado). Os resultados indicaram que o solo da porção leste do Bairro VGI V apresentou assinaturas químicas similares ao alcatrão de hulha; compatível com a esperada para resíduos siderúrgicos, e as amostras coletadas nas demais regiões, foram obtidas assinaturas químicas compatíveis com gasolina fresca, asfalto degradado e fuligem, compatíveis com um cenário típico de ocupação urbana. Resíduos siderúrgicos foram delimitados na região leste do Bairro VG IV (cerca de 10% da extensão total da área avaliada), em uma camada contínua de 1,5 m de espessura, posicionada a 1,5 m de profundidade. A utilização de ferramentas geoforenses, auxiliou na identificação da fonte dos hidrocarbonetos na área de estudo, diferenciando ocorrências associadas ao *background* urbano, daquelas compatíveis com resíduos de origem siderúrgica. Apesar da extensa literatura existente a nível internacional, a principal aplicação da ferramenta é focada em contaminações relacionadas a vazamentos de petróleo e derivados. Neste contexto, a presente pesquisa contribui com o avanço do uso de ferramentas químicas forenses em diversos cenários, incluindo a identificação de assinaturas relacionadas ao processo siderúrgico em cenários com a presença de múltiplas fontes de contaminação e diversos graus de intemperismo.

Palavras-chave: Geoforense, PIANO, Assinaturas Química de Hidrocarbonetos, Intrusão de Vapores.

ABSTRACT

GOUVÊA JR, J.C.R. Tiered analytical approach to determination of hydrocarbon fingerprint in soil vapor samples: Residential Neighborhood Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brazil. 2019. 192 p. Doctoral thesis, Geosciences Institute, University of São Paulo, SP.

Conventional environmental analyses allow the determination and quantification of a limited group of hydrocarbons. This type of analysis is often unable to differentiate between subsurface contamination sources and atmospheric environmental background. To better understand the nature, origin and age of contamination in different environmental matrices, specific methods for the determination of chemical signatures have been developed over the last two decades. Due to the increasing need to identify sources of contamination in complex scenarios involving the presence of multiple sources, research efforts focused on the development of flexible, tiered analytical approaches that facilitate the detailed compositional analysis by means of gas chromatography techniques and auxiliary methods, which determine a wide range of individual petroleum hydrocarbons. In this context, the development of the tiered approach is based on the analysis of the composition of petroleum products, coal and combustion byproducts, and the chromatographic behavior of the largest and smallest constituents of each of these assemblies. In order to investigate the origin of hydrocarbons present in the subsurface soil and vapors of Volta Grande IV neighborhood, Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) carried out a geoforensic assessment based on a tiered approach for the determination of chemical signatures of hydrocarbons detected in former environmental studies. The goal of the evaluation was to differentiate chemical signatures related to the presence of residues compatible with the steel industry from the contaminations associated with typical urban background. In the soil samples, Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), TPH fingerprint, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and biomarkers were analyzed and, in the soil vapor samples, VOCs (TO-15 method) and PIANO (modified TO-15 method) were analyzed. The results indicated that the soil of the eastern portion of VG IV showed chemical signatures like coal tar; consistent with what was expected for steelmaking waste and, in the samples collected in the remaining regions, chemical signatures were compatible with fresh gasoline, weathered asphalt and soot, compatible with a typical scenario of urban occupation. Steel industry residues were limited to the eastern region of VG IV (about 10% of the total evaluated area), in a continuous layer of 1.5 m of thickness, starting at 1.5 m below the surface. The use of geoforensic tools helped identify the source of the hydrocarbons in the target area, differentiating occurrences associated with urban background from those compatible with steel processing waste. Despite the extensive literature available internationally, the main application of the tool is focused on contamination related to spills of oil and its byproducts. The present research contributes to the advance of the use of forensic chemical tools in several scenarios, including the identification of signatures related to the steel process in scenarios with the presence of multiple sources of contamination and different degrees of weathering.

Keywords: Geoforensics, PIANO, Hydrocarbon Chemical Signature, Vapor Intrusion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	6
FIGURA 2 – LINHA DO TEMPO COM HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.	7
FIGURA 3 – SITUAÇÃO ATUAL DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV, COM A PRESENÇA DE APROXIMADAMENTE 750 RESIDÊNCIAS.	8
FIGURA 4 – HISTÓRICO RESUMIDO DOS PRINCIPAIS ESTUDOS REALIZADOS NO BAIRRO VOLTA GRANDE IV ENTRE 2000 E 2015.	9
FIGURA 5 – DELIMITAÇÃO DA ÁREA COM A PRESENÇA DE RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS ONDE FORAM COLETADAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA.	10
FIGURA 6 – PERFIL DE SOLO E MODELO CONCEITUAL SIMPLIFICADO DE EXPOSIÇÃO DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.....	11
FIGURA 7 – MAPA GEOLÓGICO DO SUL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.	15
FIGURA 8 – SEÇÃO GEOLÓGICA SIMPLIFICADA DA ÁREA DE ESTUDO.	16
FIGURA 9 – BASE CONCEITUAL DO PROCESSO DE MIGRAÇÃO DE VAPORES SUBSUPERFICIAIS PARA AMBIENTES FECHADOS.....	18
FIGURA 10 – FATOR DE ATENUAÇÃO PARA VAPORES NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DA FONTE DE VAPORES EM FASE DISSOLVIDA.	21
FIGURA 11 – 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 FONTE DE VAPORES E A EDIFICAÇÃO, E) BIODEGRADAÇÃO DE VAPORES NA ZONA NÃO SATURADA, F) PRESENÇA DE ÁGUA NÃO CONTAMINADA NA PORÇÃO SUPERIOR DO AQUIFERO, ACIMA DA FONTE GERADORA DE VAPORES.	29
FIGURA 12 – PERFIL CARACTERÍSTICO DE CONCENTRAÇÕES INDICATIVAS DE BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA.	30
FIGURA 13 – CÂMARA DE FLUXO ESTÁTICA COM <i>CANISTER</i> ACOPLADO NA PORTA DE AMOSTRAGEM, PRONTO PARA COLETA.	35
FIGURA 14 – DIAGRAMA EM CORTE ILUSTRANDO O ESQUEMA DE MONTAGEM DE UMA CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA E OS EQUIPAMENTOS DE SUPORTE UTILIZADOS DURANTE O PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM.	37
FIGURA 15 – A) EQUIPAMENTO USADO PARA AMOSTRAGEM ABAIXO DO PISO UTILIZANDO ALTO VOLUME DE PURGA E B) EXEMPLO DE DADOS DE CAMPO MOSTRANDO A PRESENÇA DE UM CONCENTRAÇÕES DE COVs A ALGUMA DISTÂNCIA DA SONDA.	41
FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DE APLICAÇÃO DA ABORDAGEM ESCALONADA PARA DEFINIÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS.	51
FIGURA 17 – COMPARAÇÃO ENTRE PERFIS DE DISTRIBUIÇÃO PADRÃO E OBTIDOS POR MEIO DE AMOSTRAGENS DE VAPORES DE SOLO.	60
FIGURA 18 – BASE CONCEITUAL E EXEMPLO DO USO DE CSIA PARA DISTINGUIR FONTES INTERNAS E SUBSUPERFICIAIS DE TCE, RELACIONADAS AO PROCESSO DE INTRUSÃO DE VAPORES DO SOLO.	68
FIGURA 19 – BASE CONCEITUAL DO ALGORITMO DE JOHNSON E ETTINGER E A RELAÇÃO ENTRE OS OITO PRINCIPAIS PARÂMETROS DE ENTRADA NO MODELO PRIMÁRIO.	73
FIGURA 20 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SOLO PARA ANÁLISES DE HIDROCARBONETOS.....	79
FIGURA 21 – FOTO ILUSTRANDO O PROCEDIMENTO DE DESCONTAMINAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA AMOSTRAGEM DE SOLO NO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.	82
FIGURA 22 – POÇOS DE MONITORAMENTO DE VAPORES INSTALADOS NA CAMPANHA DE 2013-2014 E DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE OCORRÊNCIA DE RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA.	84
FIGURA 23 – POÇOS DE MONITORAMENTO DE VAPORES INSTALADOS NA CAMPANHA DE 2015.	86
FIGURA 24 – LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO COLETADAS PARA A ANÁLISE SEGUNDO O MÉTODO TO 15 MODIFICADO PIANO.	93
FIGURA 25 – PREPARAÇÃO DOS <i>CANISTERS</i> UTILIZADOS PARA AMOSTRAGEM DE VAPORES DO SOLO NO LABORATÓRIO ALPHA ANALYTICAL, EM BOSTON, EUA.....	95
FIGURA 26 – FOTO AÉREA Nº 226 DE VOO REALIZADO EM DEZEMBRO/1967.	99
FIGURA 27 – FOTO AÉREA Nº 156 DE VOO REALIZADO EM FEVEREIRO/1981.	99
FIGURA 28 – FOTO AÉREA Nº 362 DE VOO REALIZADO EM DEZEMBRO/1999.	100
FIGURA 29 – COMPOSIÇÃO ENTRE UMA FOTO AÉREA OBTIDA EM 1980 E AS CONCENTRAÇÕES DE FE DETERMINADAS EM AMOSTRAS DE SOLO.	100
FIGURA 30 – COMPARAÇÃO VISUAL ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS COLETADOS DURANTE A PERFURAÇÃO DAS SONDAGENS PARA DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA NO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.....	102
FIGURA 31 – DELIMITAÇÃO DAS ÁREAS COM A PRESENÇA DE RESÍDUOS COMPATÍVEIS COM A ATIVIDADE SIDERÚRGICA EM SUBSUPERFÍCIE E LOCALIZAÇÃO DA SEÇÃO NW-SE.	103
FIGURA 32 – SEÇÃO GEOLÓGICA NW-SE ILUSTRANDO EM CORTE A DELIMITAÇÃO DAS ÁREAS COM A PRESENÇA DE RESÍDUOS COMPATÍVEIS COM A ATIVIDADE SIDERÚRGICA, A CAMADA SUPERFICIAL DE ATERRO E O ARCABOUÇO ESTRATIGRÁFICO RELACIONADO AOS SOLOS NATIVOS PRESENTES NA ÁREA DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.....	104
FIGURA 33 – IMAGEM COMPOSTA RELACIONANDO AS MÁXIMAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS TRAÇADORES Sb, B E Fe E A DELIMITAÇÃO EM SUBSUPERFÍCIE DOS RESÍDUOS COMPATÍVEIS COM A ATIVIDADE SIDERÚRGICA.	108
FIGURA 34 – IMAGEM COMPOSTA RELACIONANDO AS MÁXIMAS CONCENTRAÇÕES DOS COMPOSTOS TRAÇADORES NAFTALENO E 2,4-DINITROTOLUENO E A DELIMITAÇÃO EM SUBSUPERFÍCIE DOS RESÍDUOS COMPATÍVEIS COM A ATIVIDADE SIDERÚRGICA.....	109

FIGURA 35 - COMPARAÇÃO ENTRE UM PLANO DE AMOSTRAGEM DEFINIDO POR UMA MALHA REGULAR DE 50 M E AS AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS AO LONGO DAS INVESTIGAÇÕES REALIZADAS ENTRE 2000 E 2015.....	110
FIGURA 36 - RELAÇÃO DO TAMANHO DE UMA MALHA REGULAR TEÓRICA DE 50M COM A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR FONTE QUADRADA DE 40M.....	111
FIGURA 37 - RELAÇÃO DO TAMANHO DE UMA MALHA REGULAR TEÓRICA DE 34M COM PROBABILIDADE DE ENCONTRAR FONTE DE 40M...	112
FIGURA 38 - DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE HTPs E DE HAP TOTAIS PRIORITÁRIOS NAS AMOSTRAS DE SOLO.....	115
FIGURA 39 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO (A) E GERADOS PELO MÉTODO HAPs FORENSE (B) PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRA DE FULIGEM URBANA (REFERÊNCIA) E NAS AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NO DOMÍNIO DE <i>BACKGROUND</i>	117
FIGURA 40 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO REPRESENTATIVAS DO ATERRO INDUSTRIAL.	118
FIGURA 41 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO (A) E GERADOS PELO MÉTODO HAP FORENSE (B) PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRA DE ALCATRÃO DE CARVÃO (REFERÊNCIA) E NA AMOSTRA DE SOLO COLETADA NO DOMÍNIO DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA.	119
FIGURA 42 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO (A) E GERADOS PELO MÉTODO HAP FORENSE (B) PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRAS DE PICHE E PAVIMENTO ASFÁLTICO DEGRADADO (REFERÊNCIA) E NA AMOSTRA DE SOLO COLETADA NO DOMÍNIO DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA.	119
FIGURA 43 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO (A) E GERADOS PELO MÉTODO HAP FORENSE (B) PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NO DOMÍNIO DE <i>BACKGROUND</i> E NA ÁREA DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA.	120
FIGURA 44 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO (A) E GERADOS PELO MÉTODO HAP FORENSE (B) PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NO DOMÍNIO DE <i>BACKGROUND</i> E NA ÁREA RESIDENCIAL.	121
FIGURA 45 - PADRÕES CROMATOGRÁFICOS DE ALTA RESOLUÇÃO (A) E GERADOS PELO MÉTODO HAP FORENSE (B) PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NO DOMÍNIO RESIDENCIAL.	123
FIGURA 46 - GRÁFICO DE DUPLA PROPORÇÃO ILUSTRANDO A COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS (HTPs x EPAHAPs16) ENTRE AMOSTRAS DE CAMPO E AS REFERÊNCIAS LABORATORIAIS.	127
FIGURA 47 - GRÁFICO DE DUPLA PROPORÇÃO ILUSTRANDO A COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS COM ÍNDICES DE FONTES PIROGÊNICAS (BBF+BJKF/BAP) ENTRE AMOSTRAS DE CAMPO E AS REFERÊNCIAS LABORATORIAIS.	129
FIGURA 48 - GRÁFICO DE DUPLA PROPORÇÃO ILUSTRANDO A COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS COM ÍNDICES DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS (T19/GHI x DBT2/PA2) ENTRE AMOSTRAS DE CAMPO E AS REFERÊNCIAS LABORATORIAIS.	131
FIGURA 49 - DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE BIOMARCADORES NAS AMOSTRAS DE SOLO.	133
FIGURA 50 - COMPARAÇÃO ENTRE PADRÕES DE DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE TBIO NA AMOSTRA DO ATERRO INDUSTRIAL NFS 11(D) E REFERÊNCIA LABORATORIAL PARA CARVÃO.....	134
FIGURA 51 - GRÁFICO ILUSTRANDO O RESUMO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO (<i>SUB SLAB</i>), COLETADAS AO LONGO DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV, ANALISADAS SEGUNDO O MÉTODO TO 15A.	137
FIGURA 52 - GRÁFICO ILUSTRANDO O RESUMO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO (<i>SUB SLAB</i>), COLETADAS NO DOMÍNIO DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA, ANALISADAS SEGUNDO O MÉTODO TO 15A... ..	139
FIGURA 53 - ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO COMPOSICIONAL TOTAL DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO.	140
FIGURA 54 - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE DICLOROMETANO NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO <i>SUB SLAB</i>	142
FIGURA 55 - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NAFTALENO NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO <i>SUB SLAB</i>	143
FIGURA 56 - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE 1,3,5-TRIMETILBENZENO NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO <i>SUB SLAB</i>	144
FIGURA 57 - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE COVs TOTAIS NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO <i>SUB SLAB</i>	145
FIGURA 58 - ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO COMPOSICIONAL TOTAL DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO.	147
FIGURA 59 - DISTRIBUIÇÃO POR CLASSE DE COMPOSTOS NAS ANÁLISES TO-15 CONVENCIONAIS.	148
FIGURA 60 - HISTOGRAMAS DAS CONCENTRAÇÕES DOS COVs ALVO DO MÉTODO TO15 TRADICIONAL OBTIDAS NAS AMOSTRAS DE CAMPO REPRESENTATIVAS DA REDE DE ESGOTOS E PADRÕES DE REFERÊNCIA LABORATORIAIS PARA GASOLINA OXIGENADA E ALCATRÃO.	149
FIGURA 61 - HISTOGRAMAS DAS CONCENTRAÇÕES DOS COVs ALVO DO MÉTODO TO15 TRADICIONAL OBTIDAS NAS AMOSTRAS DE CAMPO REPRESENTATIVAS DOS VAPORES DO SOLO E PADRÕES DE REFERÊNCIA LABORATORIAIS PARA GASOLINA OXIGENADA E ALCATRÃO.	150
FIGURA 62 - DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE COVs PIANO DETECTADAS NAS AMOSTRAS DE VAPORES SUBSUPERFICIAIS..	153
FIGURA 63 - COMPARAÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS PIANO OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO VP-09 E VP-04(S) E A AMOSTRA DE REFERÊNCIA LABORATORIAL PARA GASOLINA ADITIVADA.	154
FIGURA 64 - COMPARAÇÃO ENTRE A AMOSTRA DE VAPORES DE SOLO VP-05 E ASSINATURAS QUÍMICAS DE REFERÊNCIA PARA DIESEL E GASOLINA.	155
FIGURA 65 - COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VAPOR DE SOLO VP-01 E VP-01(D), COLETADAS NA ÁREA DO DOMÍNIO DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COM A ASSINATURA QUÍMICA DE REFERÊNCIA PARA GASOLINA.....	157
FIGURA 66 - DISTRIBUIÇÃO POR CLASSE DE COMPOSTOS NA ANÁLISE TO-15 PIANO.....	158

FIGURA 67 – LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO PARA DETERMINAÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS PIANO, DELIMITAÇÃO DO DOMÍNIO DE OCORRÊNCIA DE RESÍDUOS DE ORIGEM SIDERÚRGICA E LOCALIZAÇÃO DA MAIOR CONCENTRAÇÃO DE COVs DETECTADA.	159
FIGURA 68 – COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE VAPORES E ASSINATURAS QUÍMICAS DE REFERÊNCIA (GASOLINA E DIESEL) BASEANDO-SE NA PROPORÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS.	160
FIGURA 69 – EXEMPLO DE VAZAMENTOS DE ORIGEM VEICULAR VERIFICADOS AO LONGO DO DOMÍNIO RESIDENCIAL DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.	163

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - SUMÁRIO DOS RESULTADOS MÉDIOS OBTIDOS NOS ENSAIOS FÍSICOS DAS AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NOS DIFERENTES DOMÍNIOS ESTUDADOS AO LONGO DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV.	105
--	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE ASPECTOS E DIRETRIZES PREVISTAS NOS GUIAS SOBRE O PROCESSO DE AVALIAÇÃO DE INTRUSÃO DE VAPORES SUBSUPERFICIAIS DA AUSTRÁLIA, CANADÁ, DINAMARCA, ESTADOS UNIDOS E REINO UNIDO.	23
TABELA 2 - MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCARBONETOS FORENSES AMBIENTAIS (ADAPTADO DE DOUGLAS <i>ET AL</i> 2007).	52
TABELA 3 - LISTA INDIVIDUAL DOS ANALITOS ALVO DE DETECÇÃO DO MÉTODO EPA 8015 GC/FID.	54
TABELA 4 - LISTA INDIVIDUAL DOS HAPs ALVO DE DETECÇÃO DO MÉTODO EPA 8270M GC/MS.	57
TABELA 5 - LISTA INDIVIDUAL DOS COMPOSTOS ALVO DE DETECÇÃO DO MÉTODO PIANO FORENSE.	61
TABELA 6 - PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOMARCADORES ANALISADOS NAS AMOSTRAS COLETADAS DURANTE A REALIZAÇÃO DA PRESENTE PESQUISA, SIGLAS UTILIZADAS NOS RELATÓRIOS ANALÍTICOS E SUA CLASSE COMPOSICIONAL.	65
TABELA 7 - VISÃO GERAL SELECIONADA DOS MODELOS DISPONÍVEIS PARA INTRUSÃO DE VAPORES. O TIPO INDICA AS DIMENSÕES DO MODELO (1,2 ou 3D). (FONTE: MODIFICADO DE PICONE, 2012).	71
TABELA 8 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO E PARÂMETROS ANALISADOS.	80
TABELA 9 - RELAÇÃO DE PARÂMETROS ANALÍTICOS E MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS DE SOLO.	82
TABELA 10 - POÇOS DE MONITORAMENTO DE VAPORES INSTALADOS POR CAMPANHA, CARACTERÍSTICA CONSTRUTIVA DOS POÇOS DE MONITORAMENTO, PROFUNDIDADE DE INSTALAÇÃO, DATA DA INSTALAÇÃO E OBJETIVO DO ESTUDO.	85
TABELA 11 - COVs CONVENCIONAIS ALVO DO MÉTODO ANALÍTICO EPA TO15 GC/MS ANALISADOS NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO COLETADAS DURANTE A REALIZAÇÃO DA PRESENTE PESQUISA.	90
TABELA 12 - SUMÁRIO DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO COLETADAS PARA ANÁLISE (TO15A), DATA DE REALIZAÇÃO DAS CAMPANHAS DE MONITORAMENTO, CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM E LABORATÓRIO RESPONSÁVEL PELAS ANÁLISES QUÍMICAS.	91
TABELA 13 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO COLETADAS PARA DETERMINAÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS DE ACORDO COM O MÉTODO TO 15 MODIFICADO PIANO.	94
TABELA 14 - METAIS E COMPOSTOS ORGÂNICOS SELECIONADOS PARA A DELIMITAÇÃO DAS ÁREAS COM A PRESENÇA DE RESÍDUOS COMPATÍVEIS COM A ATIVIDADE SIDERÚRGICA.	107
TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES DE HTPs E FAIXAS DE HIDROCARBONETOS DOMINANTES NAS AMOSTRAS DE SOLO.	114
TABELA 16 - CARACTERÍSTICAS DOS HAPs E HOPANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO.	125
TABELA 17 - PADRÕES DOS MARCADORES BIOGEOQUÍMICOS NAS AMOSTRAS DE SOLO.	135
TABELA 18 - RESUMO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO (SUB SLAB) COLETADAS AO LONGO DO BAIRRO VOLTA GRANDE IV, ANALISADAS SEGUNDO O MÉTODO TO 15A.	137
TABELA 19 - RESUMO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS DAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO (SUB SLAB) COLETADAS NO DOMÍNIO DE OCORRÊNCIA DOS RESÍDUOS SIDERÚRGICOS, ANALISADAS SEGUNDO O MÉTODO TO 15A.	138
TABELA 20 - LISTAGEM DAS 10 MAIORES CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COVs DETECTADAS NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO SUB SLAB ANALISADAS SEGUNDO O MÉTODO TO 15A TRADICIONAL.	139
TABELA 21 - RESULTADOS DAS ANÁLISES CONVENCIONAIS TO-15 PARA DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE COV NAS AMOSTRAS DE VAPORES SUBSUPERFICIAIS.	146
TABELA 22 - RESULTADOS DA ANÁLISE FORENSE PIANO PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRAS DE VAPORES SUBSUPERFICIAIS (EPA TO15M GS/MS)	152

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	6
2	HIPÓTESES	13
3	OBJETIVOS	14
4	CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....	15
4.1	HIDROGRAFIA E HIDROGEOLOGIA REGIONAL.....	17
5	ESTADO DA ARTE	18
5.1	DESENVOLVIMENTO DE MODELOS CONCEITUAIS PARA AVALIAÇÃO DA INTRUSÃO DE VAPORES DO SOLO	26
5.1.1	<i>Avaliação de Caminhos Preferenciais</i>	<i>27</i>
5.1.2	<i>Presença de Barreiras Físicas</i>	<i>28</i>
5.2	ABORDAGENS INOVADORAS PARA AVALIAÇÃO DA INTRUSÃO DE VAPORES	31
5.2.1	<i>Câmaras de Fluxo (Flux Chambers).....</i>	<i>31</i>
5.2.2	<i>Amostragens Passivas com Uso de Materiais Sorventes</i>	<i>39</i>
5.2.3	<i>Coleta de Amostras Abaixo do Piso (sub slab) com Alto Volume de Purga.....</i>	<i>40</i>
5.2.4	<i>Análises em Tempo Real</i>	<i>41</i>
5.2.5	<i>Medição e Controle de Pressão Exercida pelo Ar Interno da Edificação</i>	<i>42</i>
5.2.6	<i>Uso de Gases Traçadores</i>	<i>43</i>
5.2.7	<i>Identificação de Pontos de Intrusão de Vapores em Edificações</i>	<i>43</i>
5.3	MÉTODOS FORENSES PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS.....	45
5.3.1	<i>Técnicas Analíticas para a Determinação de Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos</i>	<i>47</i>
5.3.2	<i>Abordagem Escalonada para Determinação da Assinatura Química de Hidrocarbonetos</i>	<i>50</i>
5.3.3	<i>Análise PIANO para Determinação de Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos.....</i>	<i>58</i>
5.3.4	<i>Determinação de Assinaturas Químicas de Biomarcadores Geoquímicos.....</i>	<i>64</i>
5.3.5	<i>Análise de Isótopos Estáveis.....</i>	<i>66</i>
5.4	MODELOS DISPONÍVEIS PARA AVALIAÇÃO DA INTRUSÃO DE VAPORES E CÁLCULO DE NÍVEIS ALVO	69
6	MATERIAIS E MÉTODOS	75
6.1	ORGANIZAÇÃO DA BIBLIOTECA DE DADOS EM UMA PLATAFORMA DE SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS (SIG)	77
6.2	AMOSTRAGENS DE SOLO	78
6.3	INSTALAÇÃO DE POÇOS DE MONITORAMENTO E AMOSTRAGEM DE VAPORES DO SOLO	83
6.4	ANÁLISES PARA DETERMINAÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS EM AMOSTRAS DE SOLO E VAPORES SUBSUPERFICIAIS.....	86
6.4.1	<i>Nível 1 - Quantificação e Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e TPH Fingerprint nas Amostras de Solo.....</i>	<i>87</i>
6.4.2	<i>Níveis 2 e 3 - Quantificação e Determinação das Assinaturas Químicas de HAPs e Biomarcadores nas amostras de solo</i>	<i>88</i>
6.4.3	<i>Nível 2 - Determinação Analítica de vapores subsuperficiais pelo Método TO 15A.....</i>	<i>88</i>
6.4.4	<i>Nível 3 - Fingerprint Forense PIANO (Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos Leves, Naftalenos, Olefinas e Aditivos de Combustíveis); Validação das Amostras de Vapor (sub slab) e uso da Análise Forense TO-15 (análise PIANO) 91</i>	
7	RESULTADOS DAS ANÁLISES.....	96
7.1	DELIMITAÇÃO SUBSUPERFICIAL DOS RESÍDUOS COMPATÍVEIS COM A ATIVIDADE SIDERÚRGICA	97
7.1.1	<i>Análise do levantamento aerofotogramétrico histórico da área.....</i>	<i>97</i>
7.1.2	<i>Características físicas do material associado à atividade siderúrgica</i>	<i>101</i>
7.1.3	<i>Características químicas do material associado a atividade siderúrgica.....</i>	<i>106</i>
7.2	ABORDAGEM ESCALONADA NÍVEL 1 – DETERMINAÇÃO DE HTPs E HAPs NAS AMOSTRAS DE SOLO	113
7.2.1	<i>Classes de Hidrocarbonetos Dominantes nas Amostras de Solo.....</i>	<i>113</i>
7.3	ABORDAGEM ESCALONADA NÍVEL 2 - DETERMINAÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS DE HAPs NAS AMOSTRAS DE SOLO	124
7.4	ABORDAGEM ESCALONADA NÍVEL 3 - DETERMINAÇÃO DAS ASSINATURAS QUÍMICAS DOS BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS NAS AMOSTRAS DE SOLO	132
7.5	ABORDAGEM ESCALONADA NÍVEL 2 – ANÁLISE CONVENCIONAL TO15 PARA VAPORES DO SOLO	136
7.5.1	<i>Resultados da Determinação Analítica de Vapores do Solo (sub slab) pelo Método TO 15A</i>	<i>136</i>

7.5.2	<i>Resultados da Validação das Amostras de Vapores do Solo (sub slab)</i>	146
7.6	ABORDAGEM ESCALONADA NÍVEL 3 – DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS FORENSES PIANO EM AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO	152
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	161
8.1	ORIGEM DAS CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS NAS AMOSTRAS DE SOLO	161
8.2	ORIGEM DAS CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS NAS AMOSTRAS DE VAPORES DO SOLO	165
9	CONCLUSÕES	168
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

1 INTRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A expansão de áreas urbanas é um problema recorrente em muitos países. O crescimento populacional tende a impulsionar a expansão de áreas residenciais, que, em muitos casos, se estendem para locais previamente utilizados para outros fins, como por exemplo, para áreas previamente ocupadas por indústrias ou utilizadas para a agricultura (NEW YORK, 1980).

O Bairro Residencial Volta Grande IV, área alvo do presente estudo, está localizado no município de Volta Redonda, RJ, também conhecido como “Cidade do Aço” (**Figura 1**). Até 1960, a área atualmente ocupada pelo bairro residencial, fazia parte da antiga Fazenda Volta Grande, que em 1964 foi parcialmente adquirida (1.600.000m²) pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), empresa de origem estatal, construída na década de 1940 pelo governo brasileiro, que foi privatizada em 1993.

Figura 1 - Localização da Área de Estudo.

Com a privatização da CSN, a área do Bairro Volta Grande VI, anteriormente ocupada por alojamento e galpões de empreiteiras, onde também era realizado o armazenamento temporário de materiais relacionados a diversos processos siderúrgicos, foi doada ao Sindicato dos Metalúrgicos. Em 1995, após licenciamento ambiental junto a antiga FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente) e à Prefeitura Municipal de Volta Redonda, foi construído um condomínio residencial no local, com financiamento da Caixa

Econômica Federal. A linha do tempo ilustrada na **Figura 2**, apresenta um breve histórico de ocupação da área onde hoje está localizado o bairro Volta Grande IV.

Figura 2 – Linha do tempo com histórico de ocupação do Bairro Volta Grande IV.

Anteriormente à construção do bairro residencial, entre 1978 e 1993, um *blend* de materiais, composto principalmente por escória de aciaria e subprodutos de origem carboquímica, neutralizados com carbonato de cálcio, foi armazenado em uma porção da área. Após a desocupação, parte deste material permaneceu no local e, durante o processo de terraplanagem da área, foi recoberto com uma camada de solo argiloso, com aproximadamente 1,5 m de espessura (perfil de solo posteriormente confirmado por meio de centenas de sondagens investigativas). Posteriormente, em 1998 a área do bairro foi nivelada, urbanizada e foram construídas aproximadamente 750 residências no local. A fotografia apresentada na **Figura 3** apresenta um panorama da situação atual do Bairro Volta Grande IV

Em 2000, a partir da detecção de um afloramento de líquido de coloração branca (dissolução do carbonato de cálcio presente na escória de aciaria) em uma área de uso comum do bairro, iniciaram-se estudos ambientais para determinação da origem desta ocorrência.

Desde então, um total de 17 investigações ambientais foram realizadas na área do Bairro Volta Grande IV. Resumidamente, em termos quantitativos, o escopo de trabalhos

realizados durante este período compreendeu a avaliação dos seguintes domínios e matrizes ambientais:

- Camada de solos superficiais ($\leq 0,5\text{m}$): 279 sondagens, 290 amostras e determinação de 42.350 resultados analíticos;
- Camada de solos subsuperficiais ($> 0,5\text{ m}$): 174 sondagens, 213 amostras e determinação de 25.359 resultados analíticos;
- Águas subterrâneas: 132 poços de monitoramento, 202 amostras e determinação de 28.404 resultados analíticos;
- Vapores do solo: Instalação e amostragem de 198 poços de monitoramento de vapores e determinação de 14.265 resultados analíticos.

A **Figura 4** apresenta um sumário dos principais estudos ambientais desenvolvidos na área objeto desta pesquisa entre os anos de 2000 e 2015.

Figura 3 - Situação atual do Bairro Volta Grande IV, com a presença de aproximadamente 750 residências.

Figura 4 – Histórico resumido dos principais estudos realizados no Bairro Volta Grande IV entre 2000 e 2015.

A principal descoberta destes estudos foi a presença de uma camada de resíduos de coloração escura, na porção leste do bairro (**Figuras 5 e 6**), posicionada entre 1,5 a 3 m de profundidade, com uma área aproximada de 18.000 m². A composição química deste material consiste principalmente em sílica microcristalina e metais (predominantemente ferro) presentes na escória de aciaria e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) derivados de processos carboquímicos, demonstrando uma potencial correlação deste resíduo com processos de origem siderúrgica.

Figura 5 – Delimitação da área com a presença de resíduos de origem siderúrgica e localização dos pontos onde foram coletadas amostras para análise química.

Centenas de sondagens históricas foram realizadas em toda a extensão do Bairro Volta Grande IV e no seu entorno.

Em termos físicos, os dados gerados permitiram realizar a distinção visual entre o material associado às operações da siderurgia e solos de origem natural ou urbana (*background*), conforme o modelo conceitual simplificado de exposição ilustrado na **Figura 6**.

Em termos químicos, apesar das investigações indicarem que as concentrações de metais ao longo do Bairro Volta Grande IV se apresentam muito próximas aos valores orientadores para uso residencial, ainda é possível observar padrões de distribuição espacial e de concentrações de alguns compostos químicos de interesse, principalmente hidrocarbonetos, indicativos da presença de resíduos de origem siderúrgica (referido nas pesquisas ambientais anteriores como solo escuro).

Estas evidências serviram de base para a delimitação espacial do material historicamente associado à siderurgia.

Frente aos resultados e as incertezas verificadas durante os estudos para fins de atendimento aos padrões regulatórios, principalmente no que tange a determinação da origem, idade e grau de intemperismo das concentrações de hidrocarbonetos detectadas nestes trabalhos, o presente projeto de pesquisa foi realizado com objetivo de delimitar a localização precisa dos resíduos de origem siderúrgica, diferenciando as concentrações dos HAPs presentes neste material, de outras fontes existentes no bairro, associados a ocupação urbana.

Para tanto, foram utilizadas técnicas escalonadas para interpretação e determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostras de solo e de vapores subsuperficiais para a caracterização das respectivas composições químicas. É importante notar que a determinação destes aspectos, excedem questões normalmente avaliadas em investigações ambientais realizadas com objetivo de atender aspectos regulatórios.

Figura 6 - Perfil de solo e modelo conceitual simplificado de exposição do Bairro Volta Grande IV.

Atualmente, existe uma tendência de aumento da aplicação de técnicas químicas forenses nas ciências ambientais, para determinação das áreas fonte, destino e origem das contaminações. As técnicas ambientais forenses e bancos de dados relacionados foram originalmente desenvolvidas pela indústria do petróleo e foram inicialmente aplicadas para fins de recuperação ambiental durante o acidente da Exxon Valdez no Alasca, em 1989. Desde então, estas técnicas vêm sendo aprimoradas, tanto para identificação de materiais pirogênicos, gerados por combustão, quanto para materiais petrogênicos originados a partir de processos geológicos, tais como carvão, óleo, gás e seus derivados (EMSBO-MATTINGLY e LITMAN, 2016; MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006; GALPERIN; KAPLAN, 2007; WANG; FINGAS, 2003; WANG et al., 2011; NJDEP, 2017).

A determinação das áreas fontes e das assinaturas químicas de cada domínio, auxiliou na comparação entre padrões de hidrocarbonetos presentes nos solos e nos vapores do solo nos diferentes domínios avaliados ao longo do Bairro Volta Grande IV, tais como: nas áreas residenciais; na área representativa do *background* ambiental regional; nas áreas com a presença de resíduos compatíveis com processos siderúrgicos, na área industrial e nas amostras de referência laboratorial selecionadas.

Apesar da extensa literatura existente a nível internacional, a principal aplicação de ferramentas geoforenses vem sendo focada na avaliação de contaminações relacionadas a vazamentos de petróleo e derivados. Neste contexto, a presente pesquisa contribui com o avanço do uso de ferramentas químicas forenses para a identificação de padrões relacionados a presença de resíduos compatíveis com processos siderúrgicos, em cenários com a presença de múltiplas fontes de contaminação e diversos graus de intemperismo. É válido salientar que atualmente, existe uma lacuna na literatura sobre o uso de análises geoforenses no Brasil e este trabalho também visou contribuir com o desenvolvimento e aplicação das ferramentas analíticas escalonadas no país.

2 HIPÓTESES

Frente aos dados obtidos nos estudos ambientais realizados anteriormente na área de estudo e as incertezas remanescentes relacionadas a determinação da origem, idade e grau de intemperismo dos hidrocarbonetos detectados nas diversas matrizes ambientais, o presente projeto de pesquisa foi desenvolvido com base em três hipóteses principais:

1 – Os solos superficiais no bairro Volta Grande IV se assemelham em composição e concentração com os solos de outras áreas urbanas localizadas no município de Volta Redonda;

2 – Os resíduos de origem siderúrgica estão delimitados em subsuperfície, em uma área que corresponde a aproximadamente 10% da extensão total da área do Bairro Residencial Volta Grande IV;

3 – As características químicas dos vapores do solo detectados ao longo do Bairro Volta Grande IV não estão associados a presença de resíduos de origem siderúrgica e se relacionam com fontes difusas, típicas em um cenário urbano.

Ao longo do presente estudo serão descritos os aspectos relacionados a fundamentação teórica, métodos utilizados na pesquisa e resultados obtidos para a sustentação destas hipóteses.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é determinar a origem dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) detectados nas amostras de solo e vapores do solo, diferenciando fontes de contaminações relacionadas a presença de resíduos de origem siderúrgica, daquelas associadas a outras fontes relacionadas a ocupação urbana do local, como por exemplo, uso de produtos de consumo no interior de edificações e residências ou ao *background* atmosférico local.

Os principais pontos específicos a serem estudados envolvem:

- Verificar compatibilidade dos Compostos Químicos de Interesse (CQI) com processos siderúrgicos;
- Determinar assinaturas químicas do solo e vapores do solo em todo o bairro;
- Determinar a fonte dos CQI nos diferentes meios físicos;
- Definir o potencial de migração de HAPs do solo para fase vapor;
- Elaborar um modelo conceitual específico para a área em estudo, tornando a percepção dos riscos mais realística;

Apesar da vasta literatura existente sobre a utilização de técnicas geoforenses para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos, a maioria das aplicações está relacionada a investigações para avaliação de contaminações oriundas de vazamentos de petróleo e, principalmente, fora do Brasil. Este trabalho visa contribuir com o avanço da aplicação de técnicas geoforenses em diferentes cenários, incluindo a avaliação de impactos ambientais relacionados a processos siderúrgicos, envolvendo a presença de subprodutos de carvão e múltiplas fontes de contaminação, como aquelas existentes em cenários urbanos, com graus variados de intemperismo.

4 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

De acordo com Negrão *et al.* (2015), o município de Volta Redonda está geologicamente inserido no contexto do *Rift* Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), em seu segmento central, na área de ocorrência da Bacia Sedimentar de Volta Redonda.

O embasamento da bacia, assim como os demais domínios do RCSB, desenvolve-se sobre terrenos proterozoicos/eopaleozoicos da Faixa Ribeira (HEILBRON *et al.* 2004).

Invariavelmente, todas estas unidades do embasamento, na área de estudo, ocorrem sob a forma de corpos alongados, de direção NE-SW, seguindo o *trend* regional da Faixa Ribeira (**Figura 7**).

Figura 7 – Mapa Geológico do Sul do Estado do Rio de Janeiro.

Fonte: Modificado de Negrão *et al* (2015).

Na região da bacia de Volta Redonda, é notável a presença de pelo menos dois depocentros de sedimentação controlada por eventos neotectônicos. O mais expressivo, definido como graben da Usina, e acomoda o núcleo urbano e industrial do município de Volta Redonda.

Verifica-se, ainda, a presença de outras áreas com importante sedimentação quaternária ao longo da calha do rio Paraíba do Sul, como é o caso da área do Bairro Volta Grande IV, que está localizado sobre a planície de inundação do rio Paraíba do Sul, que foi aterrada e terraplanada para possibilitar a ocupação urbana.

Quando aflorante, o registro sedimentar é composto por litofácies arenosas, lamosas e cascalhosas, relacionando-se à dinâmica fluvial recente. Do ponto de vista morfoestratigráfico, são observados diversos níveis de sedimentação quaternária, desde barras de acreção lateral e demais elementos arquiteturais relacionados à dinâmica atual do Rio Paraíba do Sul, até níveis de terraços mais elevados e antigos.

Estudos geofísicos e sondagens investigativas indicam que a espessura de sedimentos sobrepostos ao embasamento cristalino na área de estudo varia entre 8 e 12 metros. Portanto, as diversas investigações ambientais realizadas na área do Bairro Volta Grande IV, se concentraram nos intervalos geológicos mais rasos, de ocorrência de sedimentos quaternários e dos níveis de aterros sobrepostos a estes sedimentos.

A **Figura 8** apresenta a seção geológica composta simplificada ilustrando o contexto geológico no qual está inserida a área do Bairro Volta Grande IV.

Figura 8 – Seção geológica simplificada da área de estudo.

Fonte: Modificado de Negrão *et al* (2015).

4.1 Hidrografia e Hidrogeologia Regional

A região estudada está inserida no contexto hidrográfico da Bacia do Rio Paraíba do Sul e Região Hidrográfica do Atlântico Sudeste. A Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul estende-se por territórios pertencentes aos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, com uma área de drenagem total de 57.000 Km² e encontra-se dividida em três regiões hidrográficas, sendo que Volta Redonda está inserida na região Hidrográfica do Médio Paraíba do Sul (VALERIANO *et al.*, 2012).

Segundo Valeriano *et al.* (2012), a área alvo de estudo encontra-se no contexto hidrogeológico da Bacia Sedimentar de Volta Redonda, onde predominam sistemas reservatórios relacionados aos sedimentos de idade Terciária e Quaternária, estes últimos, associados aos sistemas aluvionares recentes, como é o caso da planície de inundação do Rio Paraíba do Sul, predominante na área do Bairro Volta Grande IV.

Tais sedimentos são compostos por areias e argilas, dispostas de forma intercalada. Na região, há predominância de aquíferos livres a semi-confinados, com espessuras que variam entre 10 e 30 metros. São classificados como aquíferos de baixa produtividade, pois têm vazão inferior a 1 m³/hora. Existem registros de captações mistas, que ocorrem em aquífero sedimentar/fissural ou apenas no sistema aquífero fissural (VALERIANO *et al.*, 2012).

5 ESTADO DA ARTE

O processo de migração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, na fase vapor, a partir de uma fonte subsuperficial para o interior das edificações existentes na superfície é conhecido como intrusão de vapores em ambientes fechados (**Figura 9**). Os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis presentes no solo e na água subterrânea contaminada podem exalar vapores, que possuem potencial para migrar através da camada de solo subsuperficial e, por meio de trincas, tubulações, fraturas e descontinuidades eventualmente existentes nas fundações, atingir os ambientes internos, alterando a qualidade do ar no local.

Figura 9 - Base conceitual do processo de migração de vapores subsuperficiais para ambientes fechados.

Fonte: Modificado de API, 2005.

Em casos extremos, os vapores acumulados no interior das edificações podem representar riscos iminentes, como por exemplo, o de explosão. Entretanto, na maior parte dos casos, são observadas apenas baixas concentrações de compostos químicos de

interesse, que em um longo tempo de exposição, podem incrementar o risco da ocorrência de efeitos crônicos à saúde dos receptores que ocupam estes espaços (US EPA, 2002).

A intrusão de vapores provenientes de contaminações presentes no solo e/ou da água subterrânea para ambientes fechados é resultante de uma série complexa de processos físicos e químicos que podem ocorrer em diversos cenários de áreas contaminadas, que incluem: aterros sanitários, instalações industriais, postos de distribuição e armazenamento de combustíveis e outros locais onde produtos contendo compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis são armazenados, manuseados ou transportados. A partir do fim da década de 1990, o tema passou a receber maior atenção por parte das agências ambientais, principalmente nos Estados Unidos e na Europa, onde foram divulgados guias para orientar a condução de investigações focadas na avaliação da intrusão de vapores (MCHUGH e NICKELS, 2008).

No Brasil, a partir do início dos anos 2000, como por exemplo, durante a adoção da metodologia Ações Corretivas Baseadas em Risco - ACBR (CETESB, 2001), verificou-se que diversas áreas apresentavam situações potenciais de risco relacionadas a intrusão de vapores. Estas situações foram verificadas por meio da aplicação de modelos matemáticos e durante Avaliações de Riscos à Saúde Humana (ARSH), que utilizavam dados obtidos em amostras de solos e águas subterrâneas para prever concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) e Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (COSVs) presentes no ar de ambientes fechados.

Este método de análise, pode ser conservador, visto que variáveis importantes associadas aos processos de atenuação que ocorrem durante o transporte de contaminantes entre a fonte de vapores e os ambientes alvo de estudo não são incluídos nesta abordagem ou são tratadas de forma genérica. Entretanto, deve-se considerar, que a determinação ou a quantificação destas variáveis pode ser bastante onerosa e, em alguns casos, é tecnicamente inviável, principalmente por possuírem uma grande variabilidade espacial e temporal.

Este tipo de abordagem, somada à ausência de diretrizes e padrões de comparação específicos, gerou uma crescente preocupação por parte dos órgãos governamentais brasileiros e dos demais *stakeholders* envolvidos (CHIARANDA, 2006; GOUVÊA, 2011). Como resultado, o processo de intrusão de vapores passou a ser mais intensamente estudado e, como é o caso para a maioria das tecnologias em desenvolvimento, as instruções técnicas para realizar este tipo de avaliação provenientes da América do Norte

e da Europa passaram a ser adaptadas à realidade das condições brasileiras (NICOLE BRASIL, 2016; GOUVÊA; BERTOLO; HART, 2018).

A partir da revisão de diversos guias existentes a nível mundial, verifica-se que a abordagem mais comumente utilizada é focada no uso de modelos numéricos e de Análise de Risco a Saúde Humana (ARSH). Investigações de campo possuem procedimentos estabelecidos apenas na Austrália, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido (MCHUGH *et al*, 2017).

Nestes locais, novas tecnologias e formas de abordagem vêm sendo utilizadas de maneira bem-sucedida para elucidar os cenários de exposição, por meio do refinamento de modelos conceituais, e assim auxiliar a tomada de decisões. No Brasil, foram identificados desenvolvimentos com relação ao quadro regulatório e tecnológico, porém existe um campo amplo de oportunidades para o estabelecimento de diretrizes e procedimentos específicos para avaliação do processo de intrusão de vapores (GOUVÊA; BERTOLO; HART, 2018).

O reconhecimento do processo de migração de vapores subsuperficiais para ambientes fechados tem sido tema de debate entre as comunidades científicas e regulatórias há mais de três décadas. Inicialmente, o foco das pesquisas estava limitado ao mapeamento da distribuição de contaminantes, migração de radônio e de gases provenientes de aterros sanitários para ambientes fechados (MCHUGH e NICKELS, 2008).

No início dos anos 90, o processo de intrusão de vapores atraiu o interesse das agências ambientais norte americanas durante a implementação dos conceitos definidos por meio das ações corretivas baseadas em risco a saúde humana (*Risk-Based Corrective Action*) e a partir da publicação do algoritmo de Johnson e Ettinger (1991).

A solução analítica unidimensional de Johnson e Ettinger (J&E) implementou algumas funções originalmente utilizadas nos modelos de intrusão de radônio para representar os fluxos difusivo e advectivo a partir de uma fonte subsuperficial. Os resultados deste modelo fornecem um fator de atenuação (α), que considera a profundidade da fonte de vapores e as características geotécnicas específicas das áreas avaliadas. A partir da utilização dos fatores de atenuação específicos, são estimadas as concentrações de vapores esperadas para o ar interno, possibilitando uma avaliação da exposição a estas concentrações em termos de risco à saúde humana. A **Figura 10** a seguir demonstra a variação esperada para os fatores de atenuação em função da profundidade e do tipo de solo (USEPA 2002).

Figura 10 - Fator de atenuação para vapores no solo em função da profundidade da fonte de vapores em fase dissolvida.

Fonte: Modificado de USEPA (2002).

Na segunda metade da década de 1990, a US EPA (2002) passou a utilizar o modelo de J&E, associado a algumas premissas conservadoras para calcular níveis-alvo baseados em risco, de forma a prever o grau de exposição dos receptores ao ar interno impactado pela presença de COVs provenientes de fontes subsuperficiais.

As principais premissas conservadoras desta forma de abordagem se devem ao fato de que o modelo de J&E considera que a fonte de vapores está em estado estacionário, ou seja, as concentrações não variam ao longo do tempo. Adicionalmente, variáveis importantes que limitam o transporte de vapores no meio poroso, como por exemplo, teor de umidade do solo, biodegradação e temperatura, não são previstas na rotina de cálculo do algoritmo.

Em função destes aspectos, a partir de 2002, a US EPA passou a limitar a utilização de modelagens, recomendando a utilização de dados obtidos em campo. Apesar disso, a US EPA procura incentivar a utilização do maior número de linhas de evidências, para verificar se a intrusão de vapores realmente ocorre na área avaliada. Embora a US EPA (2002), tenha limitado o uso de modelos preditivos, o modelo de J&E ainda é amplamente utilizado (MCHUGH e NICKELS, 2008).

A partir da revisão de diversos guias existentes a nível mundial, verifica-se que a abordagem mais comumente utilizada é focada no uso de modelos numéricos e de Análise de Risco a Saúde Humana (ARSH). Investigações de campo possuem procedimentos estabelecidos apenas na Austrália, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido (MCHUGH *et al*, 2017).

A **Tabela 01** a seguir, apresenta uma comparação entre os aspectos e diretrizes previstas nos guias da Austrália, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido. As publicações de referência nestes países, quanto ao estabelecimento diretrizes para avaliação da intrusão de vapores, são descritas a seguir:

Austrália: O guia australiano é focado na avaliação de áreas contaminadas pela presença de hidrocarbonetos de petróleo. O guia apresenta uma série de matrizes de decisão, que incorporam fluxogramas e detalhes operacionais, desde a seleção de procedimentos de amostragem até a interpretação de dados obtidos. Apesar de incluir diversos aspectos conceituais genéricos aplicáveis a uma série de COVs, as matrizes de decisão incluídas neste guia não são aplicáveis a COVs clorados e gases provenientes de aterros sanitários (CRCCARE, 2013).

Canadá: O guia federal canadense (HEALTH CANADA, 2010) inclui, em sua abordagem, duas fases de avaliação. Na primeira etapa, é realizada uma avaliação qualitativa para categorizar a área de acordo com seu potencial para ocorrência de intrusão de vapores. Esta avaliação irá determinar a necessidade de realização de uma segunda fase, que consiste em uma avaliação de riscos quantitativa, onde são utilizados fatores de atenuação de vapores semi-específicos para estimar as concentrações esperadas para o ar interno e assim prever potenciais riscos à saúde humana. Adicionalmente, o guia apresenta uma metodologia para cálculo de níveis alvo para vapores e águas subterrâneas, baseada no modelo de J&E.

Tabela 1 - Comparação entre aspectos e diretrizes previstas nos guias sobre o processo de avaliação de intrusão de vapores subsuperficiais 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
Uso de Critérios Qualitativos (exclusão, priorização, necessidade de avaliação/ detalhamento)	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
Avaliação de Gases (ex.: Aterros Sanitários, Radônio, Rede de Esgotos)	X	X	✓	✓	X
Inclusão de Múltiplas Linhas de Evidência	X	X	✓	✓	X
Identificação de Pontos de Ingresso dos Vapores Subsuperficiais para o Interior das Construções	X	X	✓	✓	X
Uso de Valores de Referência Semi-Específicos	✓	✓	X	✓	✓
Utilização de Modelos Numéricos	✓	✓	✓	✓	✓
Método para Cálculo de Valores de Referência Específicos para o Site	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

Dinamarca: O guia dinamarquês, publicado em 2003, inclui uma descrição de diversas técnicas disponíveis para a investigação da intrusão de vapores e a aplicação potencial destes métodos em função das características específicas das áreas. Os métodos apresentados são aplicados a nível de escala de edificações individuais, onde o foco é voltado para a identificação de pontos de ingresso dos vapores subsuperficiais para o interior das construções (DANISH EPA, 2003).

Estados Unidos: Nos Estados Unidos, os procedimentos são estabelecidos a nível federal pelo *Technical Guide for Addressing Petroleum Vapor Intrusion at Leaking Underground Storage Tank Sites* (US EPA, 2015). O guia americano recomenda a realização de múltiplas campanhas de amostragens para caracterização da variabilidade temporal, além da inclusão de múltiplas linhas de evidência para avaliação dos resultados obtidos ao longo dos processos de investigação. Adicionalmente, inclui diretrizes para comunicação de riscos e adoção de medidas de mitigação (US EPA, 2015). Atualmente,

diversos estados norte-americanos possuem métodos próprios para avaliação da intrusão de vapores, com abordagem similar a recomendada pela USEPA (NEW JERSEY, 2005).

Reino Unido: No Reino Unido, são seguidas as recomendações descritas no relatório técnico *Vapour Transfer of Soil Contaminants*, elaborado para o *The Institute of Petroleum* (IP, 2002). Este relatório apresenta uma avaliação quantitativa de modelos de transporte de vapores do solo e valida a sua performance com relação a medições esperadas para verificação da qualidade do ar ambiente. O guia inclui 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 decisões.

Cenário Brasileiro: Com a ausência de uma regulamentação específica para a avaliação da intrusão de vapores, são seguidas as diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas estabelecidas pela Resolução CONAMA 420/2009 (CONAMA, 2009). Esta resolução prevê a aplicação de modelos matemáticos (ex.: Planilhas de cálculo da CETESB), para prever as concentrações de COVs em fase vapor, esperadas para o interior de edificações a partir de uma fonte de contaminação subsuperficial e assim determinar a necessidade de adoção de medidas de intervenção (CETESB, 2009). Entretanto, estudos demonstram que este método de análise pode ser conservador, visto que variáveis importantes, associadas aos processos de atenuação que ocorrem durante o processo de transporte dos contaminantes entre a fonte de vapores e os ambientes alvo de estudo, não são incluídas nesta abordagem ou são tratadas de forma genérica (CHIARANDA, 2006; GOUVÊA, 2011).

O Estado de São Paulo, único no Brasil a possuir 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, 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 identificar a possibilidade presença, manipulação ou uso produtos contendo COVs, deverá ser previsto o mapeamento de COVs em fase vapor;
- e) adoção de valores 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 (2017).

Existem também iniciativas privadas, como a NICOLE *Latin America*, organização não governamental liderada pelo setor industrial, que possui um grupo técnico de trabalho voltado ao desenvolvimento de estudos relacionados ao processo de intrusão de vapores. Em 2016, este grupo divulgou um *White Paper*, que foi elaborado com base nas melhores práticas adotadas nos Estados Unidos, adaptado às condições do meio físico verificadas no Brasil (NICOLE, 2016). Paralelamente, em 2016, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (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 vadosa, abaixo ou próximo de uma edificação.

Deve ainda se considerar que apesar deste processo ser bastante estudado para a determinação da intrusão de vapores do solo de COVs, existe uma lacuna na literatura, tanto nacional quanto internacional, com relação a relevância e magnitude deste processo em áreas onde a maior preocupação é relacionada a presença de COSVs, principalmente derivados de carvão, gerados a partir de processos carboquímicos.

Neste contexto, o presente trabalho visa auxiliar na compreensão da dinâmica do processo de intrusão de vapores de COSVs derivados de carvão, por meio da comparação de dados modelados, com uma extensa biblioteca de dados adquiridos em campo ao longo dos últimos 19 anos, onde houve a oportunidade de analisar de forma consistente tal processo, utilizando tecnologias que representam o estado da arte para este tipo de avaliação.

5.1 Desenvolvimento de Modelos Conceituais para Avaliação da Intrusão de Vapores do Solo

Conforme descrito por Gouvêa Jr (2011), o desenvolvimento de modelos conceituais para avaliação da intrusão de vapores, possui como objetivo principal a apresentação gráfica tridimensional dos dados específicos disponíveis para a área em estudo, da maneira mais abrangente e clara possível, incluindo todas as características relevantes. Este modelo deve estar embasado em dados confiáveis, descrevendo as fontes de contaminação, os mecanismos de liberação e transporte presentes, as possíveis rotas de migração subsuperficiais, receptores potenciais, bem como dados históricos a respeito do uso e ocupação da área avaliada e, eventualmente em alguns casos, o uso previsto em um cenário futuro (NEW JERSEY, 2005).

O modelo conceitual deve contemplar uma descrição textual consistente, distinguindo claramente quais aspectos são conhecidos ou determinados em campo e, pressupostos, com base em dados empíricos. Sua representação gráfica deve prever as relações existentes entre os contaminantes e os receptores eventualmente presentes. Geralmente apresentam informações relacionadas às características pedológicas, geológicas, hidrogeológicas, heterogeneidades, dados de concentrações determinadas a partir de amostras de solo e água subterrânea, direção regional do fluxo das águas subterrâneas, registros obtidos por meio de perfis descritivos de sondagens, e feições presentes em superfície (por exemplo, presença de áreas de recarga, corpos hídricos superficiais e cobertura de solo presente). Deve-se salientar, que o modelo conceitual é uma ferramenta dinâmica e, dever ser atualizado sempre que houverem novas informações disponíveis, conforme o caso, após cada nova etapa de investigação.

O modelo conceitual é uma ferramenta essencial para o auxílio nas decisões relacionadas à gestão ambiental da área, portanto, deve prover a todas partes interessadas (ex.: responsáveis legais, gestores) uma compreensão geral do cenário, incluindo o potencial de exposição aos compostos de interesse presentes. Neste contexto, para efeito de um desenvolvimento de um plano de amostragem de vapores consistente com a realidade da área, o modelo conceitual deve conter no mínimo as seguintes informações:

a) compostos químicos de interesse presentes atualmente ou previamente armazenados ou tratados no local (solventes clorados, gasolina, querosene de aviação, diesel, etc.);

b) concentrações detectadas em solo e/ou águas subterrâneas, padrões ambientais utilizados como referência de qualidade e métodos analíticos aplicados;

c) fontes potenciais para liberação de vapores (presença de fase livre, fase adsorvida ao solo, fase dissolvida na água subterrânea, etc.);

d) condições geológico-geotécnicas e hidrogeológicas da área;

e) localização das fontes subsuperficiais de vapores e as distâncias (lateral e vertical) em relação às construções avaliadas;

f) tipos de pavimentos existentes que podem condicionar o fluxo de vapores entre a subsuperfície e a atmosfera das construções do local;

g) presença de utilidades subterrâneas;

h) características das construções existentes (construção com piso no nível do solo superficial ou porão, tamanho, idade, presença de rachaduras na fundação, etc.);

i) potencial de uso e ocupação da área em um cenário futuro.

A seguir serão descritos aspectos fundamentais que devem ser avaliados e incluídos durante a elaboração de modelos conceituais para representação do processo de intrusão de vapores do solo.

5.1.1 Avaliação de Caminhos Preferenciais

No contexto da avaliação da intrusão de vapores subsuperficiais, caminhos preferenciais podem ser definidos como condutos de alta permeabilidade, que possuem a capacidade de transportar vapores a partir de uma área fonte para o interior das edificações (ITRC, 2007). Caminhos preferenciais podem ocorrer em locais onde existem redes de utilidades subterrâneas, que interceptem ou estejam sobrepostas a uma pluma de contaminação.

Instalações com características de alta permeabilidade, não necessariamente conectadas de forma direta a pluma de contaminação, também podem ter um impacto

importante na migração e distribuição de COVs no interior de ambientes fechados. Os COVs podem migrar por meio de condutos no interior de paredes, poços de elevadores, escadarias ou espaços abertos existentes em porões e sótãos. Esta migração pode resultar em uma distribuição anômala de COVs em cômodos ou pisos não diretamente adjacentes à área fonte. Adicionalmente, quando utilidades subterrâneas interceptam regiões onde existem plumas de contaminação, a água pode infiltrar-se nas tubulações, permitindo que a partição para a fase vapor ocorra no interior da rede. Nestes casos, os impactos podem ocorrer até mesmo em edificações lateralmente deslocadas em relação à pluma de contaminação.

Na maioria dos casos, a influência de caminhos preferenciais é identificada somente após a realização de investigações de detalhe que visam esclarecer situações incertas do modelo conceitual ou após medidas de mitigação falharem quanto ao controle dos riscos (GUO *et al*, 2015). Alguns guias sugerem que camadas de alta permeabilidade, de ocorrência natural (por exemplo, areia, cascalho ou rochas verticalmente fraturadas), também podem atuar como caminhos preferenciais para migração de vapores (API, 2005; ITRC, 2007; ITRC, 2014; USEPA, 2015).

5.1.2 Presença de Barreiras Físicas

Características inerentes ao meio físico podem atuar como fator limitador para a intrusão de vapores. Exemplos de barreiras físicas incluem: lentes de água limpa na porção superior do aquífero, camadas de silte ou argila saturadas, posicionadas acima da fonte de COVs, processos de biodegradação e/ou outras transformações físico-químicas que podem ocorrer na zona vadosa, bases de edificações que possuam algum tipo de impermeabilização, ventilação ou indução de pressão positiva (MCHUGH *et al.*, 2013). A **Figura 11** a seguir ilustra exemplos de barreiras potenciais para a intrusão de vapores.

A biodegradação aeróbia é bastante reconhecida e documentada como processo limitante para a migração de vapores de COVs de hidrocarbonetos de petróleo (API, 2009; CRCCARE, 2013; DAVIS, 2009; DEVAULL, 2007; HERS, 2002; ITRC, 2007; ITRC, 2014; USEPA, 2002; USEPA, 2015). Devaull (1997, *apud* HERS, 2002) sugere que em condições onde as concentrações de oxigênio excedem 4% e onde a concentração de

nitrito dissolvido exceda 1 a 2 mg/L, o processo de biodegradação aeróbia pode se desenvolver e se sustentar. Os resultados obtidos por Ziwick *et al.* (1997, *apud* HERS, 2002) sugerem que o processo de biodegradação aeróbica é significativamente diminuído à medida que o conteúdo de umidade presente no solo aumenta. Estes resultados são consistentes com os obtidos por Teixeira *et al.* (2009), que estudou o processo de oxidação aeróbica 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 presentes no perfil de solo. Estas evidências demonstram que a fase dissolvida de COVs está menos sujeita aos processos de biodegradação em condições aeróbicas e anaeróbicas na água subterrânea.

Figura 11 - 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 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: Modificado de MCHUGH *et al.*, 2017.

A biodegradação aeróbia de COVs utilizando aceptores de elétrons alternativos (ex.: 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 (GOUVÊA, 2011). Outras linhas de evidência podem ser utilizadas para demonstrar a ocorrência de biodegradação na zona não

saturada, tais como a presença de outros gases no solo. Durante o processo de biodegradação, o oxigênio será consumido e no seu lugar, será gerado dióxido de carbono (HERS, 2002).

A biodegradação aeróbia pode ser reconhecida pela assinatura ilustrada na **Figura 12**, onde as concentrações de COVs são altas próximas à fonte (fase dissolvida, livre ou residual), acompanhada pela redução de oxigênio e enriquecimento nas concentrações de dióxido de carbono. Acima da zona contaminada, as concentrações de dióxido de carbono e oxigênio retornam a condições esperadas para ambientes próximos a superfície. Dependendo da espessura da coluna de solo existente sobre a fonte de vapores, a biodegradação poderá anular completamente o processo de intrusão de vapores (DAVIS, 2009).

Figura 12 - Perfil característico de concentrações indicativas de biodegradação aeróbia.

Fonte: Modificado de Davis (2009).

Segundo alguns autores, a biodegradação aeróbia também pode ter um papel limitador quanto à migração de vapores de alguns COVs clorados, como por exemplo, cloreto de vinila (PATTERSON *et al.*, 2013) e, em alguns locais, dependendo das condições presentes, cis-1,2-dicloroeteno (SCHMIDT *et al.*, 2010).

5.2 Abordagens Inovadoras para Avaliação da Intrusão de Vapores

A maior parte dos guias atuais recomenda uma abordagem baseada na adoção de múltiplas linhas de evidências, onde nenhum resultado é considerado definitivo (HEALTH CANADA, 2010; CRCCARE, 2013; IP 2002; ITRC, 2007; ITRC, 2014; USEPA, 2002; USEPA, 2015). Todos os dados disponíveis são avaliados para determinar possíveis impactos. Embora exista uma grande variedade de métodos, concentrações de COVs determinadas em matrizes ambientais são normalmente consideradas como principais linhas de evidência nos modelos conceituais. Linhas de evidência adicionais incluem fatores complexos, como a análise da variabilidade espacial e temporal das concentrações de COVs e a presença de fontes difusas não relacionadas às contaminações presentes no meio ambiente subterrâneo. Nos últimos anos, diversas abordagens inovadoras foram desenvolvidas para verificação destas situações, conforme os seguintes exemplos:

5.2.1 Câmaras de Fluxo (*Flux Chambers*)

De acordo com Hartman (2003), a determinação de fluxos verticais de contaminantes em fase vapor, a partir da utilização de dados obtidos por meio de análises em matrizes ambientais provenientes de ambientes subsuperficiais (ex.: solo, águas subterrâneas, vapores do solo), requer a aplicação de modelos matemáticos ou o uso de fatores de atenuação para prever as concentrações dos contaminantes, com potencial para migrar para o interior de edificações existentes na superfície do terreno.

Fatores de atenuação (ex.: fator de atenuação alfa – α – calculado a partir do algoritmo de J&E), são definidos como a razão entre as concentrações presentes na fonte de contaminação subsuperficial e as concentrações medidas no interior dos ambientes fechados, sendo comumente calculados a partir de concentrações determinadas em águas subterrâneas e/ou no perfil de solo, utilizando-se a constante de Henry específica para cada contaminante para prever o particionamento para fase vapor.

Atualmente, os fatores de atenuação previstos nos modelos ainda não possuem uma validação de campo por meio de dados empíricos, visto que não existe até o momento,

uma base de dados acumulados suficiente este tipo de análise. Desta forma, a abordagem usual nos guias e manuais disponíveis a nível mundial, recomenda o uso de fatores de atenuação genéricos, que podem ser conservadores em diversas ordens de magnitude por não incluírem na sua rotina de cálculo, variáveis importantes do meio físico, que, porém, são de complexa determinação.

Sendo assim, existe a possibilidade de se obter uma falsa conclusão sobre a incidência de riscos a partir de avaliações conduzidas com a utilização de dados obtidos exclusivamente em subsuperfície, especialmente quando dados geotécnicos específicos da área sob investigação não estão disponíveis.

Neste contexto, a utilização de câmaras de fluxo, comumente referenciadas na literatura específica como *flux chambers*, fornece uma medida direta das concentrações dos contaminantes existentes em subsuperfície, diminuindo as incertezas introduzidas pela utilização de modelos preditivos de fluxos verticais ascendentes ou pelo uso de fatores de atenuação genéricos e conservadores do ponto de vista protetivo.

Teoricamente, as concentrações medidas com a utilização de câmaras de fluxo, refletem os efeitos dos processos de transporte e destino de contaminantes em subsuperfície, que operacionalmente podem ser de difícil determinação, tais como por exemplo, particionamento entre fases, biodegradação, presença de caminhos preferenciais, permeabilidade da laje de concreto e etc.

Câmaras de fluxo são mais comumente utilizadas em edificações novas, com pisos e lajes instalados sobre grade e em terrenos sem nenhum tipo de pavimentação, onde se pretende em um cenário de ocupação futuro, realizar a edificação de uma estrutura (desde que os efeitos relacionados a nova construção sejam conhecidos ou considerados durante a interpretação dos resultados).

Nestes casos, é recomendável a realização de medições suficientes para garantir que as variações espaciais no entorno da pegada da edificação (delimitação da área prevista para a construção da edificação) sejam adequadamente cobertas, devido a probabilidade da existência de possíveis caminhos preferenciais (ex.: junção da fundação com a laje/piso). Adicionalmente, as medições devem ser feitas por um período de tempo suficiente para garantir que as variações temporais no fluxo sejam representativas.

Entretanto, assim como é o caso de outras técnicas disponíveis, a utilização de câmaras de fluxo não é aplicável em todas as situações e suas limitações devem ser conhecidas para a aplicação correta no método. Exemplos destas limitações incluem:

a) Ambientes confinados: A aplicação de câmaras de fluxo em porões ou em outro tipo similar de ambiente confinado pode não ser viável, visto que as paredes laterais que delimitam o porão também podem possuir contaminações em seu entorno, sendo assim, potenciais fontes para o processo de intrusão de vapores que não serão adequadamente medidas neste tipo de abordagem.

b) Avaliação de cenários futuros: Durante a avaliação do processo de intrusão de vapores em cenários de uso futuro (ex.: lotes não urbanizados, terrenos onde é prevista a construção de empreendimentos residenciais, industriais e etc.), medições realizadas com câmaras de fluxo podem ser superestimadas, em função da ausência de estruturas impeditivas para o estabelecimento de fluxos verticais de vapores, tais como fundações, pisos ou lajes. Por outro lado, as medidas de fluxo também podem ser subestimadas, devido à falta de fluxos advectivos induzido pela pressão exercida pela edificação sobre o solo, variação de temperatura e a presença de sistemas de ventilação eventualmente instalados nas estruturas que irão compor a futura edificação, dentre outros fatores.

c) Falta de previsibilidade com relação a pontos preferenciais para intrusão de vapores em edificações: Em muitas edificações, especialmente as mais antigas, as zonas mais permeáveis normalmente estão localizadas na junção entre o pé da fundação e a laje/piso (ou seja, próximo às paredes) ou de conduítes (por exemplo, linhas de serviço público, utilidades subterrâneas e tubulações) projetando-se através das paredes ou lajes. Como os formatos usuais das câmaras de fluxo não permitem medições em tais locais, existe a preocupação de que os valores medidos sejam inferiores aos fluxos reais existentes nestas situações.

d) Representatividade das condições de fluxo de ar no interior de ambientes fechados: As condições de fluxo de ar dentro de uma câmara de fluxo podem não corresponder às condições de fluxo de ar em um ambiente fechado. Se o fluxo de ar no ambiente fechado for pequeno, os fluxos poderão ser reduzidos. Se as condições de fluxo de ar na câmara forem mais altas do que no ambiente fechado, os fluxos medidos poderão ser superestimados, caso seja criada uma orientação ascendente ou, subestimada, se o fluxo no interior da câmara for descendente, empurrando o ar para subsuperfície.

Observados os cenários mais propícios e as limitações para a aplicação da técnica, deve-se selecionar o método mais adequado para realizar as medições com a utilização de câmaras de fluxo. Atualmente, existem duas abordagens para realização de medições utilizando câmaras de fluxo:

- ✓ **Câmara de fluxo estática** (fechada) e;
- ✓ **Câmara de fluxo dinâmica.**

Ambos os métodos oferecem vantagens e desvantagens, conforme descrito a seguir:

Câmara de fluxo estática: Conforme descrito por Hartman (2003), durante a aplicação deste método, não há introdução de gás na câmara durante o período de amostragem. Os contaminantes em fase vapor fluem naturalmente para o interior da câmara e permanecem estagnados. Amostras discretas para análise são retiradas no final do período de estabilização ou, de preferência, em intervalos regulares de tempo durante o período de amostragem.

Essencialmente, a câmara representa um pequeno ambiente fechado, com a exceção de que não ocorrem trocas de ar, o que fornece uma amostra integrada no tempo, semelhante a uma amostra coletada em um *canister*, durante um período de tempo específico.

O esquema de amostragem, conforme ilustrado na **Figura 13** é simples, consistindo essencialmente em um contêiner com portas de amostragem, onde são acoplados os equipamentos para coleta das amostras, selecionados de acordo com o procedimento analítico que será utilizado para determinação das concentrações dos analitos (ex.: *canisters*, seringas, tubos recheados com resinas absorventes, seringas, *TedLarBags* e etc.). As câmaras podem ser construídas com a utilização de diversos materiais, desde que estes sejam inertes, não absorventes e com a menor quantidade possível de rugosidades e partes ásperas, tais como aço inoxidável polido, acrílico e vidro.

Figura 13 - Câmara de fluxo estática com *canister* acoplado na porta de amostragem, pronto para coleta.

Modificado de ENTECH *Instruments* (2018).

Este método oferece diversas vantagens operacionais em relação a utilização de câmaras de fluxo dinâmicas, incluindo:

a) Os equipamentos e procedimentos são simples e menos onerosos, permitindo a implantação de várias câmaras em um mesmo período de tempo, oferecendo uma melhor cobertura do local/edificação investigada;

b) O método fornece uma amostra integrada no tempo, por longos períodos, refletindo quaisquer variações de fluxo existentes em função de efeitos temporais;

c) O sistema e os procedimentos relativamente simples, minimizam a probabilidade da ocorrência de possíveis falsos positivos;

d) A ausência de fluxo de entrada e saída de gases minimiza possíveis distúrbios das condições de fluxo natural (ex.: geração de gradientes de fluxo advectivo ou de pressão no interior da câmara);

e) O método é mais sensível (ou seja, pode detectar fluxos mais baixos), pois não há gás de entrada diluindo a concentração de contaminantes no interior da câmara, ocorrendo o acúmulo de concentrações ao longo do tempo;

f) Os limites de detecção analítica aumentam, permitindo medições menos onerosas, incluindo a aplicação de técnicas de medições em tempo real, realizadas em campo;

g) Limites mais altos de detecção reduzem o potencial de falsos positivos;

h) A interpretação dos valores medidos é relativamente mais simples.

As concentrações medidas podem ser comparadas diretamente aos níveis alvo ou valores aceitáveis para exposição ao ar interno e/ou ao fluxo de vapores, utilizando-se as seguintes relações escritas nas **Equações 01 e 02**:

$$C_{\text{ambiente fechado}} = \frac{C_{\text{câmara}} * H_{\text{câmara}}}{H_{\text{ambiente fechado}}} \quad (1)$$

$$\text{Fluxo} = \frac{C_{\text{câmara}} * V_{\text{câmara}}}{A_{\text{câmara}} * T} \quad (2)$$

Onde:

C = concentração

H = Altura

V = Volume

A = Área

T = Tempo de amostragem

Entretanto, existe uma grande desvantagem quanto ao uso do método estático, visto que, se as concentrações na câmara acumularem uma fração significativa da concentração presente em subsuperfície, o fluxo de contaminantes poderá ser impedido. Segundo a lei de Fick, o fluxo está diretamente relacionado ao gradiente de concentração. Por exemplo, uma redução de 20% no gradiente de concentração levará a uma redução de 20% no fluxo. Para locais onde se sabe que as emissões são elevadas (ex.: próximo a aterros sanitários), a redução de fluxo causada pelo acúmulo de concentração pode ser significativa. Porém, para a maioria das aplicações, o aumento esperado para as concentrações não é significativo.

Qualquer redução de fluxo, pode ser medida, identificada e corrigida, medindo-se a periodicamente a concentração na câmara, durante o período de amostragem.

Se os níveis de detecção necessários puderem ser alcançados, é recomendável o uso de laboratórios móveis para permitir a obtenção de um *feedback* em tempo real. Como

alternativa, diversas amostras podem ser coletadas a partir da câmara durante o período de amostragem para análises laboratoriais externas. Se a concentração medida na câmara estiver em uma faixa inferior a 25% da concentração determinada em amostras subsuperficiais de vapores no solo, é possível que o fluxo medido tenha sido subestimado.

Câmara de fluxo dinâmica: Este método foi inicialmente descrito no Guia do Usuário da Radian (KIENBUSCH, 1986). Neste método, um gás de entrada (gás de varredura) é continuamente introduzido na câmara de fluxo durante o período de amostragem, e, uma quantidade equivalente do gás da câmara é liberada, conforme o diagrama de corte ilustrado na **Figura 14**, onde pode ser visualizado o esquema de montagem de uma câmara de fluxo dinâmica e os equipamentos para monitoramento normalmente utilizados em campo durante o procedimento de amostragem.

Figura 14– Diagrama em corte ilustrando o esquema de montagem de uma câmara de fluxo dinâmica e os equipamentos de suporte utilizados durante o procedimento de amostragem.

Modificado de Kienbusch (1986).

Presume-se que o sistema atinja uma concentração em estado de equilíbrio após quatro ou cinco tempos de permanência na câmara, onde um tempo de permanência é igual ao volume da câmara dividido pela taxa de fluxo do gás de varredura. Quando

atingida a condição de equilíbrio, a concentração de contaminantes no gás liberado deve ser equivalente à concentração existente no interior da câmara.

A concentração no gás liberado é monitorada com um medidor portátil ou a partir de análises químicas, dependendo do limite de detecção necessário para a avaliação que está sendo realizada. Para aplicações baseadas em risco, que requerem baixos limites de detecção, a abordagem típica consiste na coleta de uma amostra de lote do gás de saída para análise laboratorial, após o estabelecimento das condições de equilíbrio (aproximadamente 30 minutos, segundo descrito por Kienbusch (1986)).

A principal vantagem que esse método oferece com relação a utilização de câmaras estáticas é de que, exceto nos casos mais extremos, há pouca chance de a concentração da câmara acumular uma fração significativa da concentração da subsuperfície devido ao fluxo de entrada e saída do gás de varredura. Portanto, há muito pouca chance de que o fluxo medido seja impedido pelo acúmulo de concentração no interior da câmara. Entretanto, a utilização de câmaras dinâmicas apresenta diversas desvantagens operacionais e técnicas, tais como:

a) Este procedimento mais complexo requer o emprego de equipamentos mais sofisticados. Além da câmara, o equipamento necessário inclui tanques de gás, reguladores de fluxo, conexões, tubulações, manômetros e recipientes de amostragens maiores, normalmente equipados com bloqueadores de fluxo;

b) O potencial de falsos positivos é maior do que no método estático, especialmente quando o equipamento for reutilizado no mesmo local e no mesmo dia;

c) O equipamento mais sofisticado e oneroso limita a implantação de várias câmaras, para cobertura de longos períodos de tempo, de forma simultânea;

d) A alta diluição do volume na câmara, devido a utilização do gás de varredura, resulta em uma perda de sensibilidade em um fator de 60 a 500 em relação às câmaras estáticas, exigindo limites de detecção mais baixos para realização das análises laboratoriais;

e) Todo o equipamento deve ser esterilizado e os procedimentos de campo devem ser conduzidos com muito cuidado;

f) A comparação direta da concentração medida na amostra coletada com as concentrações aceitáveis tabuladas para ambientes internos não é possível, e o procedimento para conversão dos resultados é complexo;

g) O gás de varredura cria uma perturbação no fluxo natural (ex.: criação de fluxo advectivo no interior na câmara). Na aplicação típica desse método, não há medida do

fluxo de ar liberado a partir das portas de saída. Sem esta medição, não existem dados ou controle para determinar a direção do fluxo do gás de varredura, seja pelas portas de saída ou pelo fundo da câmara. Como o ar segue o caminho de menor resistência, é razoável esperar que uma parte do ar escape pelo fundo da câmara, dependendo do coeficiente de permeabilidade do solo;

h) Caso este cenário se configure, pode haver uma resistência ao fluxo natural. As medições de pressão, que geralmente são realizadas para resolver esse problema, não fornecem uma indicação da direção do fluxo e, portanto, não resolvem a incerteza;

i) Outra grande desvantagem desse método é a sua limitação para medir quaisquer variações temporais ao longo do dia, devido a premissa da existência de um fluxo constante (condições de equilíbrio) no interior da câmara. Os estudos de caso documentam claramente que as emissões a partir do solo variam ao longo do dia, e mesmo o relatório Radian reconhece que este fator limita a aplicação do método. Como o tempo de permanência do ar na câmara é muito curto, uma amostra discreta coletada no final de um período de amostragem reflete apenas os últimos 30 minutos, apesar da duração do período de amostragem. Esta limitação pode ser eliminada se uma fração do gás de varredura for coletado continuamente na porta de saída durante um período de amostragem mais longo.

5.2.2 Amostragens Passivas com Uso de Materiais Sorventes

Comparado a técnicas que utilizam recipientes a vácuo (ex.: *Summa Canisters*®, *Bottle-Vacs*®), amostragens passivas que utilizam materiais sorventes possuem como vantagem o fácil manuseio, tamanho reduzido dos equipamentos e a possibilidade de adaptação a procedimentos de amostragem que requerem tempos de exposição superiores a 24 horas. Tempos de amostragens mais longos reduzem os efeitos da variabilidade temporal e os resultados obtidos representam uma concentração média dos COVs ao longo tempo.

Nos últimos anos, os estudos publicados se concentraram na validação de técnicas de amostragens passivas utilizando materiais sorventes (Ex. resinas, carvão ativado, *Tenax*®, *Carbotrap*®) para o monitoramento de COVs em períodos médios a longos de

exposição, que podem variar desde semanas até meses (MCHUGH *et al.*, 2017). Amostradores passivos tubulares, axiais e radiais (ex.: tubos preenchidos com materiais absorventes específicos, como *Beacon*[®] e *Radiello*[®]) vêm sendo comumente utilizados para obter dados qualitativos e semi-quantitativos relacionados a distribuição e mapeamento das ocorrências de COVs nos vapores do solo (API, 2005; ITRC, 2007; ITRC, 2014; USEPA, 2002; USEPA, 2015).

5.2.3 Coleta de Amostras Abaixo do Piso (*sub slab*) com Alto Volume de Purga

Durante o mapeamento de vapores em uma edificação, espera-se que a distribuição das concentrações existentes abaixo do piso, apresente uma variação espacial maior do que a observada no ar ambiente, onde as concentrações tendem a ser homogêneas (EKLUND, 2010; MCALARY *et al.*, 2010; MCHUGH *et al.*, 2017; TURCZYNOWICZ *et al.*, 2012). Como resultado, um número maior de pontos de amostragem é necessário para caracterizar a concentração média de COVs com um nível razoável de confiabilidade.

Para otimizar este processo, McAlary *et al.* (2010) desenvolveram um procedimento que prevê a realização de uma purga de alto volume a partir de um número reduzido de amostragens abaixo do piso (*sub slab*), considerando a hipótese de que todos os pontos de intrusão de vapores estejam conectados. Neste procedimento conforme ilustrado na **Figura 15a**, uma bomba a vácuo é utilizada para realizar a purga de alto fluxo (ex.: entre 5 a 100 L/min). Como resultado, a amostra coletada irá fornecer uma média das concentrações de COVs presentes abaixo do piso, no entorno geral do ponto de amostragem. Adicionalmente, um instrumento de campo pode ser utilizado para medir as concentrações de COVs durante o fluxo de purga, fornecendo algumas informações importantes sobre a distribuição espacial de COVs abaixo do piso da edificação.

Normalmente, com o uso desta abordagem, é possível verificar a distribuição espacial das concentrações de COVs e COSVs, em distâncias progressivas a partir do ponto de extração, quando se percebe um aumento das concentrações que estão sendo monitoradas em tempo real, a partir da instrumentação utilizada em campo, conforme o exemplo apresentado no gráfico da **Figura 15b**, onde foi possível perceber a existência de

concentrações da ordem de 500 ppmv com a utilização de um fotoionizador portátil, após a purga de um volume equivalente a 500 L, durante a realização de um teste de 105 min.

Desta forma, torna-se possível realizar a cobertura de grandes áreas a partir da realização de poucos pontos de perfuração no piso, reduzindo assim o risco de não se conseguir identificar pontos potenciais ou concentrações elevadas de vapores em edificações de grande porte.

Segundo McAlary *et al.* (2010), este método também tem sido utilizado para auxiliar na interpretação de dados de modelos matemáticos utilizados para projetar sistemas de ventilação do contrapiso de edificações onde é necessário realizar o controle do fluxo de vapores supsuperficiais.

Figura 15 – **a)** Equipamento usado para amostragem abaixo do piso utilizando alto volume de purga e **b)** exemplo de dados de campo mostrando a presença de um concentrações de COVs a alguma distância da sonda.

Fonte: Modificado de MCHUGH *et al.* (2017).

5.2.4 Análises em Tempo Real

A realização de análises em tempo real tem o potencial de otimizar o processo de investigação, permitindo que o pesquisador escolha de maneira mais assertiva a locação dos pontos de amostragens subsequentes, com base nos resultados das concentrações de contaminantes obtidas nas amostras em tempo real. Esta rápida interação otimiza a capacidade de localizar a(s) fonte(s) de COVs detectados no ar interior relacionadas a intrusão de vapores. Este procedimento também pode ser utilizado para identificar a

presença e avaliar taxas de emissões relacionadas a fontes internas (ex.: materiais presentes no interior de residências, adesivos, produtos de limpeza, combustíveis, tintas, solventes), medindo assim a efetiva contribuição de cada tipo de fonte com relação às concentrações de COVs presentes no ar de ambientes fechados (BECKLEY *et al.*, 2014; GORDER e DETTENMAIER, 2011; MCHUGH *et al.*, 2017).

5.2.5 Medição e Controle de Pressão Exercida pelo Ar Interno da Edificação

Segundo McHugh *et al.* (2017), uma pequena diferença de pressão (< 5 Pa) entre o ar interno da edificação e a subsuperfície do terreno é suficiente para controlar a direção do fluxo de ar através das fundações. A aplicação de uma pequena pressão positiva é suficiente para anular o processo de intrusão de vapores, enquanto a existência de uma pequena pressão negativa é suficiente para ativar o processo. Assim, o monitoramento da pressão diferencial, pode fornecer informações importantes sobre as prováveis fontes dos COVs detectados.

Quando a pressão diferencial exercida é positiva, é provável que os COVs detectados no ar interior não estejam relacionados a contaminações presentes no meio subterrâneo, mas sim, associadas a presença de fontes internas ou ao *background* atmosférico. Na maioria das edificações, a pressão diferencial pode ser facilmente manipulada utilizando equipamentos simples, tais como ventiladores, sistemas de exaustão, aquecimento e de ar condicionado. Como resultado, a medição de concentrações de COVs no ar interior sob pressão diferencial pode proporcionar um melhor entendimento da dinâmica do processo de intrusão de vapores na área avaliada.

Caso existam fontes mistas, a mudança de fluxo entre as condições de pressão pode ser utilizada para estimar a contribuição de cada uma destas fontes de forma controlada (MCHUGH *et al.*, 2017). Este método é previsto nos guias do ITRC (2014) e da USEPA (2015) como uma alternativa válida para distinguir concentrações de COVs relacionadas a intrusão de vapores, sejam por fontes internas ou por aquelas relacionadas a *background*.

5.2.6 Uso de Gases Traçadores

O uso de traçadores, é baseado na capacidade que estes gases possuem de “imitar” o comportamento dos vapores presentes na zona vadosa, em termos de dinâmica de fluxo subsuperficial, possibilitando assim um refinamento do modelo conceitual. Os gases traçadores podem ter origem natural ou antropogênica, podendo estar naturalmente presentes ou liberados em uma área controlada para realização deste tipo de avaliação. Exemplos de gases traçadores comumente utilizados nesta abordagem incluem o hexafluoreto de enxofre (SF_6) e o hélio. A utilização de gases traçadores é considerada uma técnica de aplicação simples e vem sendo amplamente utilizada para uma variedade de fins não necessariamente relacionados ao processo de intrusão de vapores, como por exemplo, a avaliação das taxas de troca do ar interno para verificação da eficiência energética em sistemas de controle de temperatura (ASTM, 2001; EKLUND e SIMON, 2007; LOLL *et al.*, 2016; LUNDEGARD *et al.*, 2008; MCHUGH *et al.*, 2008; MCHUGH *et al.*, 2012; MCHUGH *et al.*, 2017; LANGE LAND *et al.*, 2014; OLSON e CORSI, 2001; RIIS *et al.*, 2010; SCHUVER e STECK, 2015).

5.2.7 Identificação de Pontos de Intrusão de Vapores em Edificações

Em algumas edificações, a intrusão de vapores ocorre principalmente por meio de caminhos preferenciais. A identificação destes caminhos pode confirmar a ocorrência do processo e também proporcionar uma oportunidade para mitigação parcial do risco (por meio da vedação dos pontos de ingresso). Foram desenvolvidos vários métodos para identificar pontos de intrusão de vapores em edificações. Todos esses métodos requerem a indução de pressão diferencial negativa do ar no interior da edificação (em relação ao piso) para induzir fluxo advectivo através do ponto avaliado.

Técnicas mais comumente utilizadas para este tipo de abordagem incluem:

- a) **avaliação a nível de ppb:** Instrumentos de detecção de COVs, como o ppbRAE® ou similares, com capacidades de detecção de nível de ppb, podem ser utilizados para identificação de pontos de intrusão de vapores. Estes instrumentos fornecem uma medida semi-quantitativa em tempo real da concentração total de COVs no ar que está sendo monitorada;
 - b) **termografia:** Para aplicação deste método, utiliza-se um sensor para identificar diferenças de temperatura nas superfícies avaliadas. Quando as temperaturas do solo são inferiores às temperaturas internas, dependendo do contaminante, a intrusão de vapores pode resultar em temperaturas mais baixas nos pontos de intrusão. Entretanto, alguns autores apontam uma série de limitações quanto a aplicação deste método (MCHUGH *et al*, 2017; SEBASTIAN, 2009; LANGE LAND *et al*, 2014);
 - c) **hidrogênio:** Este método consiste em uma liberação controlada de um gás traçador (5% H₂ / 95% N₂) junto à potencial área fonte de vapores e a avaliação de pontos potenciais para intrusão de vapores com detector de hidrogênio. Este tipo de equipamento é comumente utilizado para detectar vazamentos em gasodutos e outras utilidades. Destaca-se que este método requer pouco treinamento, utiliza equipamentos pouco onerosos e produz rápidos resultados (LOLL, 2008; LOLL, 2010; RIIS *et al* 2010; MCHUGH *et al*, 2017).
-

5.3 Métodos Forenses para Determinação de Assinaturas Químicas

Métodos para avaliação de assinaturas químicas, também conhecidos na literatura internacional específica como “*Chemical Fingerprinting Methods*” são técnicas que vêm sendo empregadas desde os anos 1990 nos EUA e mais recentemente no Brasil para investigar a origem e a idade de contaminações relacionadas a derivados de petróleo, carvão e bifenilas policloradas (PCBs).

De acordo com Douglas *et al* (2007), uma análise química detalhada destes contaminantes, quando detectados em fase líquida não aquosa (NAPLs), adsorvidos aos constituintes do solo, sedimentos, águas subterrâneas, águas superficiais, materiais particulados provenientes de emissões atmosféricas ou em tecidos biológicos, podem fornecer dados úteis para descrever de forma detalhada a natureza das contaminações ambientais.

A partir da correlação de dados de assinaturas químicas, informações históricas das áreas sob avaliação, dados geológicos, hidrológicos ou meteorológicos, é possível determinar as origens ou fontes de contaminação, distinguindo tais impactos de eventuais ocorrências naturais ou associadas ao *background* antropogênico, como aqueles verificados em áreas onde existem impactos ambientais relacionados a ocupação urbana.

Em alguns casos, este mesmo conjunto de dados pode ser utilizado para estimar o tempo decorrente desde que estes compostos foram liberados no meio ambiente, permitindo assim, avaliar o seu grau de intemperismo e a idade das contaminações.

Neste contexto, a avaliação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos, amparada pela aplicação de métodos analíticos específicos, utilizados de forma escalonada, será discutida a seguir, com o objetivo de descrever as técnicas utilizadas para determinar o potencial da intrusão de compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs) no Bairro Volta Grande VI, bem como para determinar de forma precisa as suas origens, diferenciando ocorrências relacionadas a presença de resíduos de origem siderúrgica, daqueles decorrentes de impactos antrópicos esperados para uma área com ocupação urbana típica.

Dados analíticos químicos de alta qualidade são a base fundamental para o desenvolvimento e a aplicação das técnicas de avaliação da assinatura química de hidrocarbonetos e são a componente chave para a maior parte das investigações ambientais forenses.

Da mesma forma, a disponibilidade ou seleção dos dados apropriados ou métodos empregados 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 necessários para a condução de uma investigação ambiental forense diferem daqueles previstos nas normas, diretrizes e legislações relacionadas ao processo atual de gerenciamento de áreas contaminadas, (ex.: CONAMA 420/2009), onde um número limitado de compostos ou elementos químicos de interesse (ex.: Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e BTEX, utilizando o método EPA 8260B, HPAs utilizando o método EPA 8270C) são quantificados para determinar a natureza e a extensão da contaminação (UHLER *et al.*, 1999).

Apesar destes dados geralmente serem suficientes para avaliar de forma genérica a extensão e os tipos de contaminantes presentes nas áreas sob investigação, estes podem ser insuficientes para responder questões fundamentais previstas em investigações ambientais forenses, ou seja, o entendimento detalhado da fonte de contaminação, forma de liberação ao meio ambiente, sua idade e natureza química.

A obtenção de respostas robustas para este tipo de questão requer o uso apropriado de dados relacionados a determinação de assinaturas químicas que vão além daqueles tipicamente obtidos em processos de gerenciamento de áreas contaminadas seguindo os padrões regulatórios aplicáveis, sendo desenvolvidos a partir do uso de métodos apropriados e tecnicamente defensáveis (DOUGLAS e UHLER, 1993).

Para obter tais respostas, bem como para realizar uma caracterização mais completa durante o processo de investigação, pesquisadores voltados a estudos químicos ambientais forenses vêm atualmente expandindo ou até mesmo modificando os métodos analíticos básicos padronizados pela US EPA.

Muitos destes métodos novos ou modificados vêm sendo publicados na literatura científica especializada, guias, manuais e tratados promulgados (ex.: com registro do governo federal dos EUA) (DOUGLAS *et al.*, 2007).

Nas duas últimas décadas, a intrusão de vapores do solo, a partir da emissão de fontes de contaminação subsuperficiais, especialmente aquelas contendo COVs e COSVs também vem atraindo notável atenção dos órgãos regulatórios e ambientais a nível mundial. Neste contexto, o reconhecimento 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.

Durante a presente pesquisa, um conjunto de técnicas, incluindo uma abordagem analítica forense ambiental, foram utilizadas para determinar as assinaturas químicas relacionadas às contaminações detectadas na área do Bairro Volta Grande IV e assim auxiliar na determinação da sua origem, grau de intemperismo e avaliação dos riscos relacionados à presença de hidrocarbonetos, especialmente COSV, nos vapores do solo avaliados na área alvo deste trabalho.

A seguir, será apresentada uma revisão dos principais conceitos inerentes a utilização destas técnicas. As principais referências sobre este tema a nível internacional podem ser encontradas em Douglas (2007); Emsbo-Mattingly e Litman (2016); Uhler, Stout e McCarthy (1999); Morrison (2000); Morrison, Murphy, Doherty (2007); Oudijk, (2009) e (2009b).

5.3.1 Técnicas Analíticas para a Determinação de Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos

A técnica de cromatografia é a essência da maioria dos métodos utilizados para caracterizar e determinar a assinatura química de hidrocarbonetos em diversas matrizes ambientais. A forte dependência desta técnica é uma 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 salientar que produtos derivados de petróleo e carvão contém milhares de compostos químicos diferentes com concentrações que variam em diversas ordens de magnitude.

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

Atualmente, 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 (HPLC), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência por Exclusão de Tamanho (SEC-HPLC), Espectroscopia de Infravermelho (IR), Cromatografia por Fluido Supercrítico (SFC), Cromatografia em Camada Delgada (TLC), Ultravioleta (UV) e Espectroscopia de Fluorescência, Espectrometria de Massa com Relação Isotópica e Métodos Gravimétricos (WANG e FINGAS, 1999).

Dentre todas estas técnicas, as mais amplamente utilizadas são baseadas em cromatografia gasosa (GC). Comparadas às medições moleculares de duas décadas atrás, os métodos de cromatografia gasosa têm sido melhorados pelo uso de técnicas analíticas mais sofisticadas, como o GC-MS capilar, que é capaz de analisar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e compostos biomarcadores específicos com precisão compatível para finalidade forense. Avanços computacionais também têm aprimorado a precisão, o controle de qualidade e o tratamento dos dados obtidos em laboratório.

Diversas pesquisas sobre as metodologias analíticas para caracterização e identificação de hidrocarbonetos de petróleo foram publicadas nas duas últimas décadas (DOUGLAS, 2007; EMSBO-MATTINGLY e LITMAN, 2016; UHLER, STOUT e MCCARTHY, 1999; MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2007; OUDIJK, 2009 e 2009b). 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 não específicos e métodos específicos para análise detalhada de componentes. Nos métodos não específicos, tais como os métodos US EPA 1614 (USEPA, 2007) e US EPA 418.1 (XIE, BARCELONA, FANG, 1999), são determinados grupos ou frações de hidrocarbonetos químicos (por exemplo, medição de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e de HAPs prioritários da US EPA.

Devido à crescente necessidade da identificação de fontes de derramamento de óleo em cenários complexos, envolvendo a presença de múltiplas fontes de contaminação, o foco das pesquisas concentrou-se no desenvolvimento de abordagens analíticas flexíveis e escalonadas em diferentes níveis (*Tiers*), que facilitam a análise composicional detalhada por GC-MS, GC-FID e outras técnicas analíticas que determinam uma ampla gama de hidrocarbonetos de petróleo individuais.

Os métodos de referência da US EPA, utilizados para no presente estudo, para determinação das assinaturas químicas nas amostras de solo e vapores do solo, coletadas ao longo do bairro residencial Volta Grande IV incluíram:

- *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)*: 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);
 - *SW-846 Test Method 8260B: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*: 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 (HTP_g) também podem ser determinados utilizando esta técnica (USEPA, 1996);
 - *EPA Method 8260C (SW-846): Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS)*: 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: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*: Método GC/MS utilizado para determinar a 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*: Método GC/FID utilizado para determinar as concentrações de várias substâncias não halogenadas COVs e COSVs (USEPA, 2003).
-

5.3.2 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 solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas, tecidos orgânicos e vapores, pode ser realizada de maneira escalonada (UHLER *et al.*, 1999; WANG e FINGAS, 1999). O objetivo da abordagem escalonada (ou em níveis) é reunir detalhes suficientes sobre a composição química dos contaminantes sob investigação, de forma que as questões forenses, pertinentes a realidade da área sob investigação, possam ser respondidas de maneira adequada.

Um exemplo de abordagem escalonada pode ser visualizado no sumário apresentado **Figura 16**. 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 última instância, sobre a(s) fonte(s) de contaminação por hidrocarbonetos.

Conforme descrito por Douglas *et al.* (2007), o desenvolvimento da abordagem escalonada é baseado na análise da composição de derivados de petróleo, carvão e subprodutos originados pelo processo de combustão, e o comportamento cromatográfico dos constituintes maiores e menores de cada uma dessas assembleias. A utilização de diversos métodos para a identificação forense, segundo a abordagem escalonada, é sumarizada na **Tabela 2**, que relaciona os diferentes métodos utilizados para determinação analítica das espécies de hidrocarbonetos em função da sua composição, compostos alvo para determinação do método analítico e utilização comumente empregada para os dados obtidos, em avaliações ambientais forenses.

A aplicação da abordagem escalonada demonstrada na **Figura 16**, é uma divisão de métodos baseada nas técnicas analíticas empregadas. Estas técnicas primeiramente se baseiam na volatilidade (ou ponto de ebulição) dos hidrocarbonetos de interesse e na sua abundância relativa na mistura. A medida que as abundancias relativas diminuem, são requeridas aplicações de técnicas analíticas mais sensíveis.

Figura 16 – Fluxograma de aplicação da abordagem escalonada para definição das assinaturas químicas de hidrocarbonetos.

Fonte: Modificado de DOUGLAS *et al* 2007.

Tabela 2 - Métodos analíticos utilizados para caracterização de hidrocarbonetos forenses ambientais (Adaptado de DOUGLAS *et al* 2007).

Método de Medição		Compostos Alvo	Utilização para Avaliações Ambientais Forenses
Método EPA 8015 Modificado	Medição de Hidrocarbonetos totais de Petróleo, 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)	<ul style="list-style-type: none"> • 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; 	<ul style="list-style-type: none"> • 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 leves até produtos residuais.
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	<ul style="list-style-type: none"> • Medições de hidrocarbonetos e químicos relacionados, de C₅ a C₁₂; • Parafinas; • Isoparafinas; • Aromáticos; • Naftalenos; • Oleofinas; • Oxigenados; • Aditivos Seleccionados; 	<ul style="list-style-type: none"> • Identificação de produtos e diferenciação de destilados leves; • Avaliação do grau de intemperismo, evaporação, lixiviação, biodegradação; • Identificação da presença/ausência de misturas e agentes aditivos importantes em gasolina automotiva.
Método EPA 8270C Modificado	Medição de hidrocarbonetos cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), HPAs heteroatômicos e compostos biomarcadores por GC/MS de alta resolução por monitoramento iônico selecionado (SIM)	<ul style="list-style-type: none"> • Medições de HPAs derivados de petróleo, carvão e combustão; • Alquil homólogos de HPAs parentais; • HPAs, contendo S, N; • Esteranos Triterpanos e outros biomarcadores selecionados 	<p>Índices químicos detalhados utilizados para avaliação de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Identificação e diferenciação de produtos; • Mistura e alocação de produtos; • Intemperismo; • Evaporação; • Lixiviação; • Biodegradação; • Diferenciação de fontes relacionadas a petróleo, carvão ou combustão.
Método EPA 8270C Modificado	GC/MS de alta resolução para determinação das assinaturas químicas de Hidrocarbonetos em Fase Livre não Aquosa (NAPLs) nas frações de C ₄ a C ₄₄	Análise por GC/MS de produtor derivados de hidrocarbonetos de petróleo, carvão e outros NAPLs para uma ampla faixa de pontos de ebulição	<ul style="list-style-type: none"> • Visão instantânea de todos os intervalos de ponto de ebulição de hidrocarbonetos ambientalmente importantes; • Permite visualizar misturas entre diferentes tipos de produtos derivados de hidrocarbonetos; • A partir de GC/MS é possível a identificação de picos específicos no cromatograma
Métodos Auxiliares		<ul style="list-style-type: none"> • Isótopos estáveis de C, H, S; • Identificações específicas conduzidas por GC/MS; • Corantes de combustíveis; • Densidade, viscosidade; • Novos métodos (GCIRMS, GCxGC, etc.) • Destilação simulada; • Destilação simulada em alta temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> • Diferenciação de fontes/fabricantes; • Idade/classificação do período de produção/fabricação; • Datação para modelagem de transporte e destino de contaminantes; • Dados uteis para modelagens diversas

De acordo com Murphy e Morrisson (2014), a progressão das técnicas analíticas utilizadas 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 volátil que compreendem destilados leves ou hidrocarbonetos de faixa semi-volátil que compreendem destilados médios e residuais de petróleo ou líquidos de carvão) 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 situações onde a natureza da contaminação é bem conhecida ou determinada.

Em geral, durante a investigação de áreas onde a natureza dos hidrocarbonetos presentes é desconhecida, será necessário aplicar 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 na **Figura 16**.

Porém, mesmo em situações onde a natureza das contaminações presentes na área de estudo é bem conhecida ou determinada, é prudente 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.

A **Tabela 03** a seguir, relaciona os principais intervalos de HTPs analisados nas amostras de solo e vapores do solo coletadas durante a realização da presente pesquisa, siglas utilizadas nos relatórios de resultados analíticos e a sua faixa composicional.

Tabela 3 - Lista individual dos analitos alvo de detecção do método EPA 8015 GC/FID.

<i>Analitos</i>	<i>Sigla</i>	<i>Alcanos Normais</i>	<i>Isoprenóides Acíclicos</i>	<i>Faixa da Parafina</i>	<i>Faixa das Ceras Vegetais</i>
n-Nonano	C ₉	X	-	-	-
n-Decano	C ₁₀	X	-	-	-
n-Undecano	C ₁₁	X	-	-	-
n-Dodecano	C ₁₂	X	-	-	-
n-Tridecano	C ₁₃	X	-	-	-
n-Tetradecano	C ₁₄	X	-	-	-
n-Pentadecano	C ₁₅	X	-	-	-
n-Hexadecano	C ₁₆	X	-	-	-
n-Heptadecano	C ₁₇	X	-	-	-
n-Octadecano	C ₁₈	X	-	-	-
n-Nonadecano	C ₁₉	X	-	-	-
n-Eicosano	C ₂₀	X	-	-	-
n-Heneicosano	C ₂₁	X	-	X	X
n-Docosano	C ₂₂	X	-	X	-
n-Tricosano	C ₂₃	X	-	X	X
n-Tetracosano	C ₂₄	X	-	X	-
n-Pentacosano	C ₂₅	X	-	X	X
n-Hexacosano	C ₂₆	X	-	X	-
n-Heptacosano	C ₂₇	X	-	X	X
n-Octacosano	C ₂₈	X	-	X	-
n-Nonacosano	C ₂₉	X	-	X	X
n-Triacontano	C ₃₀	X	-	X	-
n-Hentriacontano	C ₃₁	X	-	X	X
n-Dotriacontano	C ₃₂	X	-	X	-
n-Tritriacontano	C ₃₃	X	-	X	X
n-Tetatriacontano	C ₃₄	X	-	X	-
n-Pentatriacontano	C ₃₅	X	-	X	X
n-Hexatriacontano	C ₃₆	X	-	X	-
n-Heptatriacontano	C ₃₇	X	-	X	X
n-Octatriacontano	C ₃₈	X	-	X	-
n-Nonatriacontano	C ₃₉	X	-	X	X
n-Tetracontano	C ₄₀	X	-	X	-
n-Hentetracontano	C ₄₁	X	-	X	-
n-Dotetracontano	C ₄₂	X	-	X	-
n-Tritetracontano	C ₄₃	X	-	X	-
n-Tetratetracontano	C ₄₄	X	-	X	-
n-Pentatetracontano	C ₄₅	X	-	X	-
2,6,10 Trimetildodecano	1380	-	X	-	-
2,6,10 Trimetiltridecano	1470	-	X	-	-
Norpristano	1650	-	X	-	-
Pristano	Pr	-	X	-	-
Fitano	Ph	-	X	-	-
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (C ₉ -C ₄₄)	HTP	-	-	-	-
Total	43	37	5	25	10

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 (**Tabela 2**). 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 16**).

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 por cadeias de hidrocarbonetos leves nas faixas entre C₄ a C₁₂. Estes produtos podem ser constituídos por uma ampla gama de compostos individuais, sendo os mais comuns aqueles definidos pelos agrupamentos chamado "PIANO": **P**arafinas, **I**soparafinas, **A**romáticos, **N**aftalenos e **O**lefinas.

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 16, Tabela 02**).

É importante ressaltar que esta extensa lista de compostos alvo também 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).

Níveis 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.

A partir da estrutura molecular dos HAPs, é possível obter informações relevantes sobre o grau de intemperismo ou degradação destes compostos, prováveis fontes predominantes e seu destino, uma vez liberados no meio ambiente.

As classes mais notáveis de compostos presentes nestas faixas são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos homo-atômicos e hetero-atômicos (HAPs; *Tier 2* na **Figura 16**) e os chamados compostos "biomarcadores" (*Tier 3* na **Figura 16**).

Segundo Emsbo-Mattingly e Litman (2016), os HAPs que apresentam em sua estrutura molecular até 3 anéis aromáticos, alquissubstituintes e/ou de heteroátomos, geralmente possuem origem petrogênica. Já, os HAPs que apresentam mais de 3 anéis aromáticos em sua estrutura molecular e baixo grau de alquilação, são geralmente originados por combustão, e, portanto, possuem origem pirogênica.

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 frequentemente detectadas em faixas de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb).

De acordo com Murphy e Morrisson (2014), para detectar e medir a concentração destes COSVs diagnósticos em matrizes ambientais, as técnicas mais adequadas são baseadas na utilização de GC/MS, com o espectrômetro de massa operando no modo de monitoramento iônico selecionado (SIM).

A **Tabela 04** a seguir, relaciona os HAPs individuais alvo de detecção do método EPA 8270M GC/MS, que foram analisados nas amostras de solo e vapores do solo coletadas

durante a realização da presente pesquisa, siglas utilizadas nos relatórios de resultados analíticos e a sua classe composicional.

Tabela 4 - Lista individual dos HAPs alvo de detecção do método EPA 8270M GC/MS.

<i>Analitos</i>	<i>Sigla</i>	<i>Anéis</i>	<i>Parental</i>	<i>Alquilado</i>	<i>Diagenético</i>
Naftaleno	N0	2	X	-	-
C1-Naftalenos	N1	2	-	X	-
C2-Naftalenos	N2	2	-	X	-
C3-Naftalenos	N3	2	-	X	-
C4-Naftalenos	N4	2	-	X	-
Bifenil	B	2	X	-	-
Acenaftileno	AY	3	X	-	-
Acenafteno	AE	3	X	-	-
Fluoreno	F0	3	X	-	-
Dibenzofurano	DF	3	X	-	-
C1-Fluoranos	F1	3	-	X	-
C2-Fluoranos	F2	3	-	X	-
C3-Fluoranos	F3	3	-	X	-
Antraceno	A0	3	X	-	-
Fenantreno	P0	3	X	-	-
C1-Fenantrenos/Antracenos	PA1	3	-	X	-
C2-Fenantrenos/Antracenos	PA2	3	-	X	-
C3-Fenantrenos/Antracenos	PA3	3	-	X	-
C4-Fenantrenos/Antracenos	PA4	3	-	X	-
Reteno	RET	3	-	-	X
Dibenzotiofeno	DBT0	3	X	-	-
C1-Dibenzotiofenos	DBT1	3	-	X	-
C2-Dibenzotiofenos	DBT2	3	-	X	-
C3-Dibenzotiofenos	DBT3	3	-	X	-
C4-Dibenzotiofenos	DBT4	3	-	X	-
Benzo(b)fluoreno	BF	4	X	-	-
Fluoranteno	FL0	4	X	-	-
Pireno	PY0	4	X	-	-
C1-Fluorantenos/Pirenos	FP1	4	-	X	-
C2-Fluorantenos/Pirenos	FP2	4	-	X	-
C3-Fluorantenos/Pirenos	FP3	4	-	X	-
C4-Fluorantenos/Pirenos	FP4	4	-	X	-
Naftobenzotiofenos	NBT0	4	X	-	-
C1-Naftobenzotiofenos	NBT1	4	-	X	-
C2-Naftobenzotiofenos	NBT2	4	-	X	-
C3-Naftobenzotiofenos	NBT3	4	-	X	-
C4-Naftobenzotiofenos	NBT4	4	-	X	-
Benzo[a]antraceno	BA0	4	X	-	-
Criseno/Trifenileno	C0	4	X	-	-
C1-Crisenos	BC1	4	-	X	-
C2-Crisenos	BC2	4	-	X	-
C3-Crisenos	BC3	4	-	X	-
C4-Crisenos	BC4	4	-	X	-
Benzo[b]fluoranteno	BBF	5	X	-	-
Benzo[k]fluoranteno	BJKF	5	X	-	-
Benzo[a]fluoranteno	BAF	5	X	-	-
Benzo[e]pireno	BEP	5	X	-	-
Benzo[a]pireno	BAP	5	X	-	-
Perileno	PER	5	-	-	X
Dibenzo[a,h]antraceno	DA	5	X	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	6	X	-	-
Benzo[g,h,i]perileno	GHI	6	X	-	-
Total		52	23	27	2

5.3.3 Análise PIANO para Determinação de Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos

Análises convencionais em amostras de vapores do solo, como as baseadas na aplicação do Método EPA TO-15 (USEPA, 1999a; NJDEP, 2017), possibilitam a determinação e a quantificação de um grupo relativamente limitado de hidrocarbonetos derivados de petróleo e de aditivos presentes na gasolina. Este tipo de análise não permite diferenciar concentrações associadas à presença de fontes subsuperficiais daquelas relacionadas a fontes existentes no interior das edificações (ex., produtos que contenham em sua composição COVs ou COSVs) ou ao *background* atmosférico local (UHLER, STOUT, MCCARTHY, 1999; WAIT, 2000).

Para possibilitar uma melhor compreensão quanto a natureza, origem e idade das concentrações detectadas em amostras de vapores de solo, foram desenvolvidos, nas últimas duas décadas, métodos específicos para a determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos, que incluem a detecção de uma lista expandida de compostos alvo, possibilitando assim a realização de um refinamento do modelo conceitual esperado para o processo de intrusão de vapores nas áreas sob investigação (MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006).

Neste contexto, a análise PIANO forense, baseada no refinamento do Método EPA TO-15 (USEPA, 1999a; UHLER *et al.*, 2003; DAVIS *et al.*, 2005; OUDJIK, 2005; PLANTZ *et al.*, 2006; GALPERIN; KAPLAN, 2007; OUDJIK, 2009a; OUDJIK, 2009b; STOUT, DOUGLAS, UHLER, 2010; NJDEP, 2017), possibilita a identificação de até 1000 hidrocarbonetos voláteis diferentes, divididos em 5 classes de compostos principais (**n-Parafinas**, **Iso-Parafinas**, **Aromáticos**, **Naftalenos** e **Olefinas**). Compostos oxigenados normalmente encontrados na gasolina também são alvo 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 realizadas calibrações multivariadas para diagnosticar hidrocarbonetos geralmente ignorados em metodologias padrão (UHLER *et al.*, 2003; PLANTZ *et al.*, 2006).

Os resultados são apresentados em razões percentuais quanto ao peso, volume ou concentração molar, a partir do qual é obtido um perfil de distribuição entre os 5 grupos principais de constituintes de petróleo, que podem ser comparados a padrões pré-estabelecidos, possibilitando, desta forma, caracterizar e diferenciar tipos de gasolina, destilados de petróleo leves e produtos de alcatrão (NJDEP, 2017).

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

A **Figura 17** ilustra um exemplo de comparação entre histogramas e perfis de distribuição de uma amostra de vapores do solo coletada em campo (VP 09) de padrões laboratoriais para vapores de gasolina, diesel e alcatrão. Nesta comparação é possível verificar que a amostra de vapores do solo coletada em campo possui uma assinatura química similar ao padrão de distribuição esperado para gasolina.

A **Tabela 05** apresenta a lista individual dos compostos alvo de detecção do método PIANO forense representados pelas barras nos histogramas ilustrados na **Figura 17**, relacionando o analito, abreviação utilizada no eixo das abscissas da representação gráfica e classificação entre as 5 classes de compostos principais e aditivos de combustíveis.

Figura 17 – Comparação entre perfis de distribuição padrão e obtidos por meio de amostragens de vapores de solo.

Fonte: Modificado de DOUGLAS et al 2007.

Tabela 5 - Lista individual dos compostos alvo de detecção do método PIANO forense.

Analito	Abreviação	Parafinas	Isoparafinas	Aromáticos	Naftalenos	Oleofinas	Tiofenos	Aditivos
<i>Pentane</i>	C5	X	-	-	-	-	-	-
<i>Hexane</i>	C6	X	-	-	-	-	-	-
<i>Heptane</i>	C7	X	-	-	-	-	-	-
<i>Octane</i>	C8	X	-	-	-	-	-	-
<i>Nonane</i>	C9	X	-	-	-	-	-	-
<i>Decane</i>	C10	X	-	-	-	-	-	-
<i>Undecane</i>	C11	X	-	-	-	-	-	-
<i>Dodecane</i>	C12	X	-	-	-	-	-	-
<i>Tridecane</i>	C13	X	-	-	-	-	-	-
<i>Isopentane</i>	IP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,3-Dimethylbutane</i>	23DMB	-	X	-	-	-	-	-
<i>2-Methylpentane</i>	2MP	-	X	-	-	-	-	-
<i>3-Methylpentane</i>	3MP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,2-Dimethylpentane</i>	22DMP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,4-Dimethylpentane</i>	24DMP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2-Methylhexane</i>	MHx	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,3-Dimethylpentane</i>	23DMP	-	X	-	-	-	-	-
<i>3-Methylhexane</i>	3MH	-	X	-	-	-	-	-
<i>Isooctane</i>	ISSO	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,5-Dimethylhexane</i>	25DMH	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,4-Dimethylhexane</i>	24DMH	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,2,3-Trimethylpentane</i>	223TMP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,3,4-Trimethylpentane</i>	234TMP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,3,3-Trimethylpentane</i>	233TMP	-	X	-	-	-	-	-
<i>2,3-Dimethylhexane</i>	23DMH	-	X	-	-	-	-	-
<i>3-Ethylhexane</i>	3EH	-	X	-	-	-	-	-
<i>2-Methylheptane</i>	2MHEP	-	X	-	-	-	-	-
<i>3-Methylheptane</i>	3MHEP	-	X	-	-	-	-	-
<i>Benzene</i>	B	-	-	X	-	-	-	-
<i>Toluene</i>	T	-	-	X	-	-	-	-
<i>Ethylbenzene</i>	EB	-	-	X	-	-	-	-
<i>p/m-Xylene</i>	MPX	-	-	X	-	-	-	-
<i>Styrene</i>	STY	-	-	X	-	-	-	-
<i>o-Xylene</i>	OX	-	-	X	-	-	-	-
<i>Isopropylbenzene</i>	IPB	-	-	X	-	-	-	-
<i>n-Propylbenzene</i>	PROPB	-	-	X	-	-	-	-
<i>1-Methyl-3-ethylbenzene</i>	1M3EB	-	-	X	-	-	-	-
<i>1-Methyl-4-ethylbenzene</i>	1M4EB	-	-	X	-	-	-	-

Tabela 5 - Lista individual dos compostos alvo de detecção do método PIANO forense (continuação).

Analito	Abreviação	Parafinas	Isoparafinas	Aromáticos	Naftalenos	Oleofinas	Tiofenos	Aditivos
1,3,5-Trimethylbenzene	135TMB	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-2-ethylbenzene	1M2EB	-	-	X	-	-	-	-
1,2,4-Trimethylbenzene	124TMB	-	-	X	-	-	-	-
sec-Butylbenzene	SECBUT	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-3-isopropylbenzene	1M3IPB	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-4-isopropylbenzene	1M4IPB	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-2-isopropylbenzene	1M2IPB	-	-	X	-	-	-	-
Indan	IN	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-3-propylbenzene	1M3PB	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-4-propylbenzene	1M4PB	-	-	X	-	-	-	-
n-Butylbenzene	BUTB	-	-	X	-	-	-	-
1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene	12DM4EB	-	-	X	-	-	-	-
1,2-Diethylbenzene	12DEB	-	-	X	-	-	-	-
1-Methyl-2-propylbenzene	1M2PB	-	-	X	-	-	-	-
1,4-Dimethyl-2-ethylbenzene	14DM2EB	-	-	X	-	-	-	-
1,3-Dimethyl-4-ethylbenzene	13DM4EB	-	-	X	-	-	-	-
1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene	13DM5EB	-	-	X	-	-	-	-
1,3-Dimethyl-2-ethylbenzene	13DM2EB	-	-	X	-	-	-	-
1,2-Dimethyl-3-ethylbenzene	12DM3EB	-	-	X	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1245TMP	-	-	X	-	-	-	-
Pentylbenzene	PENTB	-	-	X	-	-	-	-
Naphthalene	N0	-	-	X	-	-	-	-
2-Methylnaphthalene	2MN	-	-	X	-	-	-	-
1-Methylnaphthalene	1MN	-	-	X	-	-	-	-
Cyclopentane	CYP	-	-	-	X	-	-	-
Methylcyclopentane	MCYP	-	-	-	X	-	-	-
Cyclohexane	CH	-	-	-	X	-	-	-
Methylcyclohexane	MCHx	-	-	-	X	-	-	-
1-Pentene	1P	-	-	-	-	X	-	-
2-Methyl-1-butene	2M1B	-	-	-	-	X	-	-
2-Pentene (trans)	T2P	-	-	-	-	X	-	-
2-Pentene (cis)	C2P	-	-	-	-	X	-	-
1-Hexene	1HEX	-	-	-	-	X	-	-
1-Heptene/1,2-DMCP (trans)	1H	-	-	-	-	X	-	-
1-Octene	1O	-	-	-	-	X	-	-
1-Nonene	1N	-	-	-	-	X	-	-
1-Decene	1D	-	-	-	-	X	-	-
Thiophene	THIO	-	-	-	-	-	X	-

Tabela 5 - Lista individual dos compostos alvo de detecção do método PIANO forense (continuação).

Analito	Abreviação	Parafinas	Isoparafinas	Aromáticos	Naftalenos	Oleofinas	Tiofenos	Aditivos
2-Methylthiophene	2MTHIO	-	-	-	-	-	X	-
3-Methylthiophene	3MTHIO	-	-	-	-	-	X	-
2-Ethylthiophene	2ETHIO	-	-	-	-	-	X	-
Benzothiophene	BT0	-	-	-	-	-	X	-
1,2-Dichloroethane	12DCA	-	-	-	-	-	-	X
1,2-Dibromoethane	12DBE	-	-	-	-	-	-	X
MMT	MMT	-	-	-	-	-	-	X
Tertiary butanol	TBA	-	-	-	-	-	-	X
MTBE	MTBE	-	-	-	-	-	-	X
Diisopropyl Ether (DIPE)	DIPE	-	-	-	-	-	-	X
Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE)	ETBE	-	-	-	-	-	-	X
TAME	TAME	-	-	-	-	-	-	X
Total	88	9	19	34	4	9	5	8

No contexto do processo de intrusão de vapores subsuperficiais, as assinaturas químicas determinadas nas análises podem ser utilizadas para distinguir diferentes fontes de concentrações de COVs ou COSVs (ex.: fontes subsuperficiais, *background* atmosférico local e produtos químicos utilizados no interior das edificações) (MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006). Adicionalmente, em função da susceptibilidade da degradação de um determinado grupo de compostos aos processos intempéricos ou de biodegradação, pode ser possível estimar a idade relativa da contaminação (MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006; OUDIIK, 2009a; 2009b).

A análise TO-15 convencional pode ser usada como uma ferramenta preliminar de avaliação e os dados podem ser usados para determinar a necessidade de realizar análises específicas, incluindo 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).

5.3.4 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 e 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.

A **Tabela 6** a seguir, relaciona os principais compostos biomarcadores analisados nas amostras coletadas durante a realização da presente pesquisa, siglas utilizadas nos relatórios analíticos e sua classe composicional.

Tabela 6 - Principais compostos biomarcadores analisados nas amostras coletadas durante a realização da presente pesquisa, siglas utilizadas nos relatórios analíticos e sua classe composicional.

Analito	Sigla	Triterpanos Tricíclicos	Triterpanos Tetracíclicos	Triterpanos Pentacíclicos	Esteranos	Esteróides Triaromáticos
<i>C</i> ₂₃ Tricyclic Terpane	T4	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₄ Tricyclic Terpane	T5	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₅ Tricyclic Terpane	T6	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₄ Tetracyclic Terpane	T6a	-	X	-	-	-
<i>C</i> ₂₆ Tricyclic Terpane-22S	T6b	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₆ Tricyclic Terpane-22R	T6c	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₈ Tricyclic Terpane-22S	T7	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₈ Tricyclic Terpane-22R	T8	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₉ Tricyclic Terpane-22S	T9	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₂₉ Tricyclic Terpane-22R	T10	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₃₀ Tricyclic Terpane-22S	T11a	X	-	-	-	-
<i>C</i> ₃₀ Tricyclic Terpane-22R	T11b	X	-	-	-	-
18 α -22,29,30-Trisnorhopane (Ts)	T11	-	-	X	-	-
17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane (Tm)	T12	-	-	X	-	-
17 α /21 β /28,30-Bisnorhopane	T14a	-	-	X	-	-
17 α (H),21 β (H)-25-Norhopane	T14b	-	-	X	-	-
30-Norhopane (H29)	T15	-	-	X	-	-
18 α (H)-30-Norhopane (H29Ts)	T16	-	-	X	-	-
17 α (H)-Diahopane	X	-	-	X	-	-
30-Normoretane	T17	-	-	X	-	-
18 α (H)&18 β (H)-Oleananes	T18	-	-	X	-	-
Hopane (H)	T19	-	-	X	-	-
Moretane (M)	T20	-	-	X	-	-
30-Homohopane-22S	T21	-	-	X	-	-
30-Homohopane-22R	T22	-	-	X	-	-
T22 α -Gammacerane/C32-diahopane	T22A	-	-	X	-	-
30,31-Bishomohopane-22S	T26	-	-	X	-	-
30,31-Bishomohopane-22R	T27	-	-	X	-	-
30,31-Trishomohopane-22S	T30	-	-	X	-	-
30,31-Trishomohopane-22R	T31	-	-	X	-	-
Tetrakishomohopane-22S	T32	-	-	X	-	-
Tetrakishomohopane-22R	T33	-	-	X	-	-
Pentakishomohopane-22S	T34	-	-	X	-	-
Pentakishomohopane-22R	T35	-	-	X	-	-
13 β (H),17 α (H)-20S-Diacholestane	S4	-	-	-	X	-
13 β (H),17 α (H)-20R-Diacholestane	S5	-	-	-	X	-
13 β ,17 α -20S-Methyldiacholestane	S8	-	-	-	X	-
14 α (H),17 α (H)-20S-Cholestane	S12	-	-	-	X	-
14 α (H),17 α (H)-20R-Cholestane	S17	-	-	-	X	-
13 β ,17 α -20R-Ethyldiacholestane	S18	-	-	-	X	-
13 α ,17 β -20S-Ethyldiacholestane	S19	-	-	-	X	-
14 α ,17 α -20S-Methylcholestane	S20	-	-	-	X	-
14 α ,17 α -20R-Methylcholestane	S24	-	-	-	X	-
14 α (H),17 α (H)-20S-Ethylcholestane	S25	-	-	-	X	-
14 α (H),17 α (H)-20R-Ethylcholestane	S28	-	-	-	X	-
14 β (H),17 β (H)-20R-Cholestane	S14	-	-	-	X	-
14 β (H),17 β (H)-20S-Cholestane	S15	-	-	-	X	-
14 β ,17 β -20R-Methylcholestane	S22	-	-	-	X	-
14 β ,17 β -20S-Methylcholestane	S23	-	-	-	X	-
14 β (H),17 β (H)-20R-Ethylcholestane	S26	-	-	-	X	-
14 β (H),17 β (H)-20S-Ethylcholestane	S27	-	-	-	X	-
<i>C</i> ₂₆ ,20R- + <i>C</i> ₂₇ ,20S- triaromatic steroid	RC26/SC27TA	-	-	-	-	X
<i>C</i> ₂₈ ,20S-triaromatic steroid	SC28TA	-	-	-	-	X
<i>C</i> ₂₇ ,20R-triaromatic steroid	RC27TA	-	-	-	-	X
<i>C</i> ₂₈ ,20R-triaromatic steroid	RC28TA	-	-	-	-	X
Total	55	11	1	22	17	4

5.3.5 Análise de Isótopos Estáveis

A análise de isótopos em compostos específicos (ou CSIA - *Compound-Specific Isotope Analysis*) é uma abordagem relativamente recente para o cenário nacional, mas que vem sendo cada vez mais utilizada em várias aplicações ambientais (USEPA, 2008). O principal uso dos isótopos está relacionado à avaliação da degradação dos compostos químicos de interesse ambiental na água subterrânea. Com o sucesso obtido na aplicação dos CSIA em COVs dissolvidos em água subterrânea, surgiu maior interesse na utilização deste método para avaliar 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.

De acordo com McHugh et al (2011), diversos processos podem modificar as razões isotópicas de um determinado composto (processo usualmente denominado como fracionamento isotópico). Ligações moleculares contendo isótopos leves são quebradas em taxas significativamente mais rápidas do que aquelas que contêm isótopos pesados.

Como resultado, as razões isotópicas podem variar ao longo do tempo enquanto o composto é biodegradado em subsuperfície.

Os compostos parentais (ex.: TCE) se tornam relativamente mais enriquecidos em isótopos pesados (i.e., menos valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$), enquanto os produtos gerados pela biodegradação (ex.: cis-1,2-DCE) permanecem com menos isótopos pesados (i.e., mais valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$).

A abordagem típica de análise de isótopos em compostos específicos (CSIA) envolve:

- i) Determinação das razões dos isótopos estáveis dos COVs alvo presentes no ar ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ para PCE e TCE; $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $2\text{H}/1\text{H}$ no caso do benzeno); e,
- ii) O uso destas razões para diferenciar os COVs provenientes de subsuperfície (relacionados realmente ao processo de intrusão de vapores do solo) daqueles relacionados a presença de produtos diversos, de uso doméstico, presentes no interior das edificações.

A base conceitual para aplicação da análise de isótopos em compostos específicos para avaliação do processo de intrusão de vapores é descrita a seguir:

1 – As razões isotópicas para COVs originados a partir de diferentes fontes, relacionadas a presença de produtos manufaturados, possuem uma faixa de variação

definida (**Figura 18, painel A**). Esta variação é pequena comparada a variação das razões isotópicas geradas a partir do efeito de fracionamento que ocorre em subsuperfície;

2 – Os COVs originados a partir de fontes subsuperficiais são comumente susceptíveis a biodegradação na água subterrânea e posteriormente na zona não saturada do perfil de solo, anteriormente ao estabelecimento do processo de intrusão dos vapores para o interior das edificações. As moléculas individuais contendo as frações isotópicas mais leves são preferencialmente biodegradadas, resultando em um enriquecimento das espécies isotópicas mais pesadas na fração residual não degradada (**Figura 18, painel B**). Este processo de enriquecimento é denominado fracionamento isotópico;

3 – A consequência do processo de fracionamento isotópico é de que a composição isotópica dos COVs originados a partir de fontes subsuperficiais é claramente diferente da originalmente verificada em produtos manufaturados, que são as fontes para as concentrações dos mesmos COVs no ar interno (**Figura 18, painel C**);

4 – Esta diferença permite realizar uma diferenciação entre os COVs relacionados a presença de fontes internas, daqueles provenientes de fontes de contaminações subsuperficiais, relacionados ao processo de intrusão de vapores do solo (**Figura 18, painel D**).

A interpretação da origem das concentrações de COVs no ar interno, baseada na aplicação da análise de isótopos em compostos específicos, é relativamente mais direta em comparação aos métodos tradicionais para a investigação do processo de intrusão de vapores do solo.

As razões isotópicas de COVs no ar interno são comparadas diretamente com aquelas relacionadas a fontes subsuperficiais e as presentes em uma variedade de produtos industrializados, de uso doméstico.

Razões isotópicas diferentes das verificadas nas fontes subsuperficiais, porém similares aos valores característicos, por exemplo, de TCE presente em produtos domésticos, são uma forte indicação de que estas últimas são as responsáveis pela alteração da qualidade do ar no interior da edificação avaliada (**Figura 18, painel D, exemplo A**). Por outro lado, razões isotópicas de TCE no ar interno podem ser similares aquelas determinadas em fontes subsuperficiais e diferentes das daquelas provenientes de fontes internas, confirmando que os impactos verificados na qualidade do ar, são de fato relacionados ao processo de intrusão de vapores do solo (**Figura 18, painel D, Exemplo B**).

Figura 18 – Base conceitual e exemplo do uso de CSIA para distinguir fontes internas e subsuperficiais de TCE, relacionadas ao processo de intrusão de vapores do solo.

Modificado de MCHUGH *et al.*, 2011.

5.4 Modelos Disponíveis para Avaliação da Intrusão de Vapores e Cálculo de Níveis Alvo

Existem basicamente três abordagens para avaliar o potencial risco relacionado ao processo de intrusão de vapores:

- a) coleta, análise e comparação dos valores obtidos em amostras de ar ambiente com os valores de referência estabelecidos;
- b) compilação e análise de dados (amostragem de vapores no subsolo) e verificação entre as condições reais e as esperadas para a área; e
- c) uso de modelos para prever concentrações esperadas para o ar do interior dos ambientes fechados, a partir da existência de fontes subsuperficiais de contaminação.

Estas abordagens não precisam ser mutuamente exclusivas e cada uma pode desempenhar um papel importante para a avaliação de potenciais impactos relacionados à intrusão de vapores (US EPA, 2002). Visto que estabelecer uma rotina frequente para monitoramento da qualidade do ar no interior dos ambientes fechados pode ser tecnicamente e economicamente inviável, a utilização de modelos preditivos tem desempenhado um papel importante. As aplicações destes modelos incluem:

- a) estimar o impacto da intrusão de vapores em áreas específicas;
- b) identificar áreas que necessitam de análises mais específicas;
- c) obter níveis alvo específicos para as áreas em estudo; e,
- d) identificar como estes níveis poderão ser alterados em função de variações nas concentrações presentes em água subterrânea ou em função das características químicas dos compostos de interesse.

Apesar da limitação imposta pela USEPA com relação ao uso de modelos preditivos (USEPA, 2002), as diretrizes divulgadas recentemente (USEPA, 2015) procuram incentivar a utilização do maior número de linhas de evidências possíveis, as quais incluem o uso de modelos.

Segundo Picone (2012), os modelos preditivos podem ser divididos entre analíticos, que requerem a utilização de dados de entrada mais simples e, modelos numéricos, que exigem uma caracterização mais completa da área sob avaliação para determinação das variáveis específicas consideradas na rotina de cálculos.

Um sumário geral dos principais modelos disponíveis, relacionando as dimensões avaliadas (1, 2 ou 3D), condições de particionamento de fases da fonte de contaminantes, persistência da fonte ao longo do tempo (finita ou infinita), processos de transporte de contaminantes e influências do meio físico consideradas no modelo, incorporação dos efeitos da biodegradação, características das edificações sob avaliação, presença de fontes internas de contaminação e influência de efeitos sazonais, é apresentado na **Tabela 7**.

Conforme descrito na **Tabela 7**, a maioria dos modelos em uso são determinísticos. Eles dependem de parâmetros de referência para cada composto e tipo de solo avaliado. Alguns modelos analíticos também permitem uma abordagem probabilística, considerando a variabilidade e a incerteza relacionada aos parâmetros utilizados nos cálculos (PICONE, 2012).

Os modelos mais utilizados na prática são os modelos analíticos unidimensionais, que explicam a difusão e advecção de vapores e não consideram a biodegradação (JOHNSON e ETTINGER, 1991; WAITZ *et al.*, 1996). Todos os modelos disponíveis levam em consideração a difusão e a advecção da fase vapor, devido à existência de gradientes de pressão (JOHNSON e ETTINGER, 1991; JURY *et al.*, 1984, JURY *et al.*, 1990).

Tabela 7 - Visão geral selecionada dos modelos disponíveis para intrusão de vapores. O tipo indica as dimensões do modelo (1,2 ou 3D). (Fonte: Modificado de PICONE, 2012).

Tipo	Referência	Fonte de Contaminantes		Processos de Transporte/Influências do meio físico	Efeitos da Biodegradação	Presença de Edificações/tipo	Dependência do tempo/Efeitos Sazonais/ Fontes de contaminação internas
Analítico 1D	Jury <i>et al.</i> 1983, 1984a; 1984c	Infinita, livre dissolvida	fase ou	Volatilização, difusão, advecção, lixiviação	Sim	Não	Não
	Johnson e Ettinger, 1991	Infinita, livre dissolvida	fase ou	Difusão/Advecção	Não	Sobre palafitas, lajes ou porões	Não
	Little <i>et al.</i> , 1992	Infinita, livre dissolvida	fase ou	Difusão/Advecção	Não	Não	Não
	Sanders e Stern, 1994; Sanders e Talimcioglu, 1997	Finita		Difusão, advecção, baseado no comportamento do modelo de avaliação	Sim	Sim	Sim
	Ferguson <i>et al.</i> , 1995; Krylov e Ferguson, 1998	Finita		Vaporização, Difusão, fluxo de sucção, advecção causada por pressões diferenciais	Sim	Sobre palafitas, porões	Fontes interiores de contaminação
	Bakker <i>et al.</i> , 2008; Waitz <i>et al.</i> , 1996	Infinita, livre dissolvida	fase ou	Difusão, volatilização, advecção e sorção	Não	Sobre palafitas, lajes ou porões	Não
	Johnson <i>et al.</i> , 1999	Fase dissolvida infinita/Fase livre finita		Difusão, advecção e sorção	Sim	Sim	Não
	Olson e Corsi, 2001	Finita		Difusão, advecção causada por pressões diferenciais entre o solo e as fundações da edificação	Não	Sim	Não
	Parker, 2002	Finita, fase livre ou dissolvida		Difusão/Advecção	Sim	Sim	Bombeamento barométrico
	Mills <i>et al.</i> , 2007	Finita ou Infinita		Difusão, advecção, sorção e decaimento	Sim	Sobre palafitas, porões	Sim
	Atteia e Hoehener, 2010	Finita ou Infinita		Difusão, advecção e variação no conteúdo de umidade do solo	Não	Não	Bombeamento barométrico
	Murphy e Chan, 2011	Fase livre ou dissolvida		Difusão, advecção e ventilação	Não	Sobre palafitas, lajes ou porões	Não
Numérico 1D	Turczynowicz e Robinson, 2001	Fase dissolvida infinita		Difusão, advecção, ventilação, combinado a cálculo de risco baseado em Jury <i>et al.</i> , 1984	Sim	Sobre palafitas	Não
	Choi e Smith, 2005	Fase Vapor		Difusão, advecção	Não	Sobre lajes, porões	Variação de temperatura e nível d'água
Numérico 2D	Hers <i>et al.</i> , 2000	Fase dissolvida ou vapor		Difusão, advecção, sorção	Sim	Sobre laje	Não
	Tillman e Weaver, 2007	Infinita		Difusão/Advecção	Não	Sim	Umidade variável ao longo do tempo
Numérico 3D	Abreu <i>et al.</i> , 2009; Abreu e Johnson, 2005; Abreu e Johnson, 2006	Fase dissolvida ou vapor		Volatilização, Difusão, Advecção através de rachaduras no piso da edificação	Sim	Sobre laje	Pressão ambiente interna e ambiente transitória
	Bozkurt <i>et al.</i> , 2009; Yao <i>et al.</i> , 2011	Finita		Difusão, advecção, sorção	Não	Sim	Não
	Yu <i>et al.</i> , 2009	Fase livre ou dissolvida		Dissolução, advecção, distribuição de permeabilidade	Não	Sobre laje	Pressão Barométrica

O modelo de J&E e suas extensões (ex.: API, 2005), são atualmente os modelos mundialmente mais utilizados para avaliar o processo de intrusão de vapores. O algoritmo de J&E (**Equação 3**) 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 irão depender dos dados utilizados para entrada, que consideram os dados específicos do solo local, características das edificações e parâmetros físicos e químicos dos compostos de interesse. Como resultado, o modelo fornece uma estimativa do fator de atenuação de vapores (α), que representa a razão entre a concentração medida diretamente no interior dos ambientes fechados e a concentração de vapores do solo em subsuperfície:

$$\alpha = \frac{\left[\frac{D_T^{eff} A_B}{Q_B L_T} \right] \exp\left(\frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right)}{\exp\left(\frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right) + \left[\frac{D_T^{eff} A_B}{Q_B L_T} \right] + \left[\frac{D_T^{eff} A_B}{Q_{soil} L_T} \right] \left(\exp\left(\frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right) - 1 \right)} \quad (3)$$

Onde $\alpha = (C_{indoor}/C_{source})$, e:

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

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

D_T^{eff} = Coeficiente 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 (VB [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 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;

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

C_{source} = Concentração na Fonte

A **Figura 19** ilustra a base conceitual do algoritmo e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário.

Nota-se que a **Equação 3**, representa a versão mais utilizada em termos práticos do algoritmo. Esta versão considera que a fonte de vapores está em estado estacionário, ou seja, as concentrações não variam ao longo do tempo. A equação que considera a redução das concentrações ao longo do tempo junto à área fonte de vapores também é apresentada no modelo publicado por J&E.

Figura 19 - Base conceitual do algoritmo de Johnson e Ettinger e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário.

Fonte: Modificado de Johnson (2002).

O modelo VOLASOIL desenvolvido por WAITZ *et al.* (1996), atualizado por BAKKER *et al.* (2000), também considera diferenciais de pressão relacionados a gradientes de pressão atmosférica ou infiltração de água. Assim como o modelo Johnson e Ettinger, o VOLASOIL, assume a presença de um perfil homogêneo do solo. Ambos os modelos podem incluir a presença de fontes em fase livre (NAPL) como origem da fase de vapor (PICONE, 2012). Mais recentemente, a biodegradação aeróbia, incluindo o consumo de

oxigênio, foi incorporada em modelos analíticos, como por exemplo, o BioVapor (DEVAULL, 2007; API, 2009).

O BioVapor (API, 2009), incorpora ao modelo de J&E o potencial de biodegradação aeróbia na zona não saturada. Os resultados do modelo são calculados para intervalos da concentração de origem, as características dos solos na zona não saturada e os parâmetros físicos da construção avaliada. Em geral, os resultados deste modelo indicam que o potencial de intrusão de vapores em ambientes fechados é significativamente inferior em relação aos modelos que não consideram o processo de biodegradação (GOUVÊA, 2011).

Além dos modelos analíticos, foram desenvolvidos diversos modelos numéricos que levam em consideração a variação nas propriedades do solo ou em processos específicos. Os modelos numéricos podem representar:

- a) fatores físicos específicos, incluindo ventilação, barreiras, heterogeneidades ou a presença de fase livre não aquosa (DAVIS *et al.*, 2005; FISCHER e UCHRIN, 1996; MENDOZA e FRIND, 1990; MENDOZA e MCALARY, 1990; TILLMAN e WEAVER, 2007);
- b) condições transitórias, tais como variações na pressão atmosférica ou no nível d'água (GARBESI e SEXTRO, 1989; MASSMANN e FARRIER, 1992);
- c) processos bioquímicos e fatores que os influenciam, incluindo a presença de camadas de turfa, solos anaeróbicos e barreiras que impeçam o fluxo de oxigênio (ABREU e JOHNSON, 2006; HERS *et al.*, 2000; JOHNSON *et al.*, 1999).

Modelos analíticos, como os introduzidos por JOHNSON e ETTINGER (1991) e WAITZ *et al.* (1996), fornecem ferramentas de avaliação para estimativas de risco, mas negligenciam propriedades físicas e processos significativos, como por exemplo a biodegradação. Por outro lado, modelos numéricos tridimensionais como os apresentados por Abreu e Johnson (2005) e Bozkurt *et al.* (2009) são por vezes muito complexos e exigentes em relação a dados de entrada específicos, que podem não estar disponíveis em situações reais de campo (PICONE, 2012).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o atendimento dos objetivos propostos, o desenvolvimento do presente estudo foi baseado na realização de 3 fases principais, que resultaram na determinação das assinaturas químicas e da origem das concentrações de hidrocarbonetos detectados nas amostras de solo e vapores do solo ao longo do Bairro Residencial Volta Grande IV.

Estas fases foram divididas da seguinte maneira:

- 1) Avaliação, compilação, análise e interpretação de dados pré-existentes, adquiridos por meio da realização de campanhas de trabalhos de campo, realizadas entre os anos de 2000 a 2015, compreendendo resultados obtidos por meio de 17 investigações ambientais realizadas no Bairro Volta Grande IV;
- 2) A partir dos padrões e tendências de distribuição verificadas nesta avaliação, o estabelecimento de uma estratégia de amostragem, baseada na divisão da área em domínios distintos para caracterização das assinaturas químicas de hidrocarbonetos nas amostras de solo e vapores do solo, coletadas ao longo de toda a extensão da área avaliada;
- 3) Determinação analítica das assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostras, segundo as seguintes matrizes e níveis previstos na abordagem escalonada:

a. Amostras de Solo:

- i. **Nível 1** - Quantificação e Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e TPH *Fingerprint*;
 - ii. **Nível 2** - Quantificação e Determinação das Assinaturas Químicas de HAPs nas amostras de solo;
 - iii. **Nível 3** - Quantificação e Determinação das Assinaturas Químicas dos Biomarcadores Geoquímicos TBIO amostras de solo.
-

b. Amostras de Vapores do Solo:

- i. **Nível 2** – Determinação Analítica de vapores subsuperficiais pelo Método TO 15A;
- ii. **Nível 3** - *Fingerprint* Forense PIANO (Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos Leves, Naftalenos, Olefinas e Aditivos de Combustíveis); Validação das Amostras de Vapor (*sub slab*) e uso da Análise Forense TO-15 (análise PIANO);

Os resultados obtidos a partir da abordagem analítica escalonada foram processados estatisticamente, subsidiando a elaboração de gráficos que possibilitaram o reconhecimento de padrões, tendências a respeito da distribuição e origem das concentrações de hidrocarbonetos, bem como da relevância do processo de intrusão de vapores de COSVs ao longo da área de estudo.

A seguir, será apresentado o detalhamento das etapas envolvidas na presente pesquisa.

6.1 Organização da Biblioteca de Dados em uma Plataforma de Sistema de Informações Geográficas (SIG)

Com o intuito de permitir a elaboração do sistema de informação geográfica *online* (WebGIS) a primeira etapa de trabalho consistiu na compilação, organização e análise de toda a documentação relativa a estudos ambientais executados no Bairro Volta Grande IV. Os documentos e dados incluídos no sistema compreenderam principalmente:

- a) imagens aéreas históricas;
- b) arquivos de CAD e SIG contendo a localização das amostras;
- c) dados analíticos laboratoriais para solo, água subterrânea, vapores do solo e outros meios físicos;
- d) relatórios técnicos ambientais;
- e) pareceres de órgãos ambientais; e
- f) dados de monitoramento realizados e em curso.

A análise preliminar das informações disponíveis é fundamental para verificar quais tipos de dados farão parte do WebGIS e organização da documentação de forma sistemática que permita o seu rastreamento e consulta futura. Para realização desta atividade, os dados analíticos e os relatórios técnicos relevantes foram fornecidos pela CSN.

Para tanto, foi realizada a compilação e a análise de todos os dados históricos de água subterrânea, de solo e de vapores do solo disponíveis para a área de estudo. Os dados foram armazenados em um banco de dados ambiental (*Electronic Document Management System* - EDMS), baseado no programa *Microsoft Access* e integrados a um sistema de informação geográfica (SIG). O banco de dados ambientais utilizado (EDMS) possibilita o armazenamento de dados analíticos (laboratoriais) de amostras de solo, água subterrânea, água superficial, vapor de solo, localização e profundidade das amostras, dados da litologia do local, nível d'água, dentre outros.

Após a organização de todas as informações das áreas de estudo, os dados foram comparados aos padrões aplicáveis (CONAMA, CETESB, etc.), para subsidiar a criação dos atributos e *layers* do sistema WebGIS. O banco de dados criado foi disponibilizado nos formatos *MS Access* e *MS Excel*. Uma vez concluído, o banco de dados foi transferido para o ambiente *online*, armazenado em um servidor. O sistema de informação geográfica *online* (WebGIS) permite a gestão integrada de dados ambientais dentro de um mesmo ambiente que pode ser acessado por meio de um navegador de internet (ex. *Firefox*, *Internet Explorer*, *Google Chrome*, etc.), nome de usuário e senha.

O sistema WebGIS permite a visualização da localização das amostras com dados ambientais, concentrações, padrões de referência, localização de plumas, mapas potenciométricos e qualquer dado que tenha uma coordenada geográfica. Além disso, o sistema possui ferramentas para medição de distâncias e áreas, realização de consultas dos dados, visualização de seções transversais com geologia da área, séries temporais para compostos químicos, dentre outros recursos. As análises realizadas a partir do uso destas ferramentas, cortes de seções e outros usos permanecem disponíveis no sistema para *download* e impressão.

6.2 Amostragens de Solo

Os locais de amostragem foram selecionados com base em estudos anteriores realizados em 2012 e 2014. Com base em levantamentos geofísicos, inspeção visual e análise das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), a área de estudo foi dividida em 4 diferentes subáreas de interesse, onde a localização das amostragens foi definida com objetivo de obter uma caracterização específica de cada um destes domínios. Desta maneira, foram coletadas 36 amostras de solo para a análise de HTPs. A localização das amostragens é apresentada na **Figura 20**.

A relação completa das amostras coletadas, data e profundidade das amostragens e parâmetros analisados em cada alíquota é apresentada na **Tabela 8**.

Figura 20 - Localização dos pontos de amostragem de solo para análises de hidrocarbonetos.

Tabela 8 - Identificação das amostras de solo e parâmetros analisados.

Identificação da Amostra	Intervalo de Amostragem	Profundidade da Amostragem (m)	Domínio	Data da Amostragem	Parâmetros Analíticos			
					Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e HTPs Fingerprint	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) Fingerprint	HPAs Fingerprint e Biomarcadores	Biomarcadores Geoquímicos TBIO
BG01	R	0,50	Background	28/02/2015	X	X	X	-
BG02	R	0,50	Background	28/02/2015	X	X	X	-
BG03	R	0,50	Background	28/02/2015	X	X	X	-
S11	P	1,00	Resíduos Siderúrgicos	28/02/2015	X	X	X	-
S12	P	1,00	Aterro Industrial	02/03/2015	X	X	X	X
S13	P	1,00	Aterro Industrial	02/03/2015	X	X	X	X
S14	R	0,50	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S14	P	1,00	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S15	R	0,50	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S15	P	1,00	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S16	R	0,50	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S16	P	1,00	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S17	R	0,50	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S17	P	1,00	Resíduos Siderúrgicos	02/03/2015	X	X	X	X
S18	R	0,50	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S18	P	1,00	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S19	R	0,50	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S19	P	1,00	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S20	R	0,50	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S20	P	1,00	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S21	R	0,50	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S21	P	1,00	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S21	N	1,50	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S22	R	0,50	Área Residencial	25/02/2015	X	X	X	-
S22	P	1,00	Área Residencial	25/02/2015	X	X	X	-
S23	R	0,50	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S24	R	0,50	Área Residencial	25/02/2015	X	X	X	-
S24	P	1,00	Área Residencial	25/02/2015	X	X	X	-
S25	N	1,50	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S25	P	1,00	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S25	R	0,50	Área Residencial	27/02/2015	X	X	X	-
S26	R	0,50	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S26	P	1,00	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S27	N	1,50	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S27	P	1,00	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-
S27	R	0,50	Área Residencial	26/02/2015	X	X	X	-

Legenda: R – Raso, P – Profundo, N – Solo Nativo.

Os pontos de amostragem identificados como “Aterro Industrial”, são localizados na área industrial do bairro e refletem solos subsuperficiais impactados pela presença de subprodutos de carvão e outros resíduos relacionados a atividade siderúrgica. Os pontos identificados como “Resíduo Siderúrgico” foram coletados a partir de uma camada contínua, com aproximadamente 1,5 m de espessura, posicionada a aproximadamente 1,0 m de profundidade, localizada no limite nordeste da área residencial, com a presença de subprodutos de origem carboquímica e escória de aciaria, compatíveis com a atividade siderúrgica. Os pontos de amostragem identificados como “Área Residencial” representam as áreas do bairro ocupadas previamente pelos galpões das empreiteiras, e, portanto, em uma área menos propensa a presença de resíduos siderúrgicos. Os pontos de amostragem identificados como “*Background*” representam as condições regionais dos solos presentes na margem oposta do Rio Paraíba do Sul, no quadrante norte da área.

As amostras identificadas como R (*Raso*), P (*Profundo*) e N (*Solo Nativo*) representam as profundidades de aproximadamente 0,5 m, 1,0 m e 1,5 m respectivamente, e tais intervalos foram definidos de acordo com as características estratigráficas observadas durante a realização das sondagens pela equipe de campo.

As atividades relacionadas a amostragem de solo foram realizadas entre fevereiro e março de 2015, e se basearam nos procedimentos na metodologia da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), disponível na Seção 6300 do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001).

As amostras foram coletadas utilizando o método *Direct Push*. As amostras foram transferidas do tubo de amostragem para o recipiente apropriado com uma pá de aço inoxidável. Os trados e os *liners* utilizados para o procedimento de amostragem foram descontaminados com detergente neutro e água deionizada (**Figura 21**), foram secos naturalmente e envolvidos com folhas de alumínio antes de serem reutilizados.

As amostras foram preservadas resfriadas e enviadas para análise nos laboratórios *Alpha Analytical* (Mansfield, MA, EUA) e CEIMIC Análises Ambientais (São Paulo, SP). A relação de parâmetros analíticos e métodos utilizados para determinação e quantificação dos analitos nas amostras de solo pode ser visualizada na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Relação de parâmetros analíticos e métodos utilizados para determinação e quantificação dos analitos nas amostras de solo.

<i>Parâmetro Analisado</i>	<i>Método Analítico</i>
Quantificação e Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e TPH <i>Fingerprint</i>	EPA 8015D modificado
Quantificação e Determinação das Assinaturas Químicas de HAPs	8270D modificado
HAPs Biomarcadores Geoquímicos TBIO	EPA 8270D

Figura 21 - Foto ilustrando o procedimento de descontaminação dos equipamentos utilizados para amostragem de solo no Bairro Volta Grande IV.

6.3 Instalação de Poços de Monitoramento e Amostragem de Vapores do Solo

As atividades relacionadas a amostragem de vapor de solo se basearam no guia técnico “*Technical Guide for Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air*” (USEPA, 2015) e no manual “*Petroleum Vapor Intrusion, Fundamentals of Screening, Investigation and Management*” do Interstate Technology Regulatory Council (ITRC, 2014). As atividades de amostragem de vapor de solo incluíram descontaminação do equipamento de amostragem, construção de poços de vapor, purga de poços de vapor, execução de teste de estanqueidade com gás hélio, coleta de amostras, documentação e gerenciamento de amostras conforme metodologia descritas nas referências mencionadas anteriormente.

A instalação dos poços foi realizada com uma furadeira de impacto até a profundidade de interesse. O tubo de amostragem foi inserido a 5 cm acima do fundo. Na porção superior, o poço foi selado com bentonita e concreto ao redor do tubo para impedir a perda de vapores pelas laterais.

Antes da amostragem, foi realizada purga para a remoção de vapores estagnados no interior do poço de monitoramento e nos espaços vazios das camadas de pré-filtro ao redor da pedra porosa, do solo e da bentonita seca.

O fluxo da purga foi mantido entre 100 e 200 ml/min para minimizar o particionamento do vapor da água retida nos poros do solo e evitar que o ar ambiente diluísse as amostras de vapor do solo.

Posteriormente, foi realizado o teste de estanqueidade, com o objetivo de garantir que o ar ambiente superficial não fosse amostrado e, portanto, não interferisse na composição dos gases coletados nos poços de monitoramento de vapores. O gás utilizado como traçador foi o Hélio, que apresenta grandes vantagens em relação aos outros gases considerando seu tamanho molecular e por ser um gás leve e inerte, permitindo a rápida detecção de vazamentos.

Poços multiníveis foram instalados nos pontos amostrais localizados na área de ocorrência dos resíduos siderúrgicos escuro, de modo a caracterizar a composição dos vapores em profundidades subsuperficiais e sua difusão para camadas superficiais do solo.

Na área do Bairro Volta Grande IV, foram instalados 87 poços de monitoramento de vapores do solo entre os anos de 2013 e 2015. As **Figuras 22 e 23** apresentam a localização dos poços de monitoramento de vapores instalados nas campanhas de 2013-2014 e 2015, respectivamente.

A **Tabela 10** apresenta um sumário relacionando a quantidade de poços de monitoramento de vapores instalados por campanha, característica construtiva dos poços de monitoramento, profundidade de instalação, data da instalação e objetivo do estudo.

Figura 22 - Poços de monitoramento de vapores instalados na campanha de 2013-2014 e delimitação da área de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica.

Tabela 10 - Poços de monitoramento de vapores instalados por campanha, característica construtiva dos poços de monitoramento, profundidade de instalação, data da instalação e objetivo do estudo.

<i>Etapa</i>	<i>Quantidade de Poços Instalados</i>	<i>Denominação</i>	<i>Profundidade</i>	<i>Característica Construtiva</i>	<i>Data da Instalação</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Análises</i>	<i>Método Analítico</i>	<i>Laboratório</i>
Investigação Detalhada, Análise de Risco e Elaboração de Plano de Intervenção	75	PMSS-01 a PMSS-75	Entre 9 a 24,5 cm	Poço de monitoramento Sub Slab	Entre 21/11/2013 a 10/02/2014	Validar os resultados da Análise de Risco a Saúde Humana para a via de inalação de vapores em ambientes abertos e fechados e obter concentrações das substâncias químicas de interesse próximo aos receptores.	COVs e HPAs	US EPA TO-15A	CEIMIC
Investigação Geoforens e Avaliação de Risco a Saúde Humana Complementar	9	NF-VP-01, NF-VP-02 (S), NF-VP-03 (S), NF-VP-04(S), NF-VP-05, NF-VP-07, NF-VP-09, NF-VP-10, NF-VP-12.	50 cm	Poço de monitoramento de vapores	jul/15	Investigar a fonte dos hidrocarbonetos nas amostras de vapores de solo	COVs e HPAs PIANO	US EPA TO-15A Modificado	Alpha Analytical
Investigação Geoforens e Avaliação de Risco a Saúde Humana Complementar	3	NF-VP-01 (D), NF-VP-02 (D), NF-VP-03 (D)	150 cm	Poço de monitoramento de vapores multinível	jul/15	Investigar a fonte dos hidrocarbonetos nas amostras de vapores de solo e avaliar as taxas de atenuação de vapores α	COVs e HPAs PIANO	US EPA TO-15A Modificado	Alpha Analytical
Investigação Geoforens e Avaliação de Risco a Saúde Humana Complementar	3	NF-SW-01 NF-SW-02 NF-SW-03	30 cm	Equipamento de amostragem instalado em bueiros de esgoto	jul/15	Identificar e avaliar a possível influência de solventes, gases refrigerantes, desengraxantes, adesivos e outros hidrocarbonetos não compatíveis com os resíduos de origem siderúrgica.	COVs e HPAs PIANO	US EPA TO-15A Modificado	Alpha Analytical

Figura 23 - Poços de monitoramento de vapores instalados na campanha de 2015.

6.4 Análises para Determinação das Assinaturas Químicas de Hidrocarbonetos em Amostras de Solo e Vapores Subsuperficiais

Para determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos presentes no solo e nos vapores subsuperficiais na área do Bairro Volta Grande IV, adotou-se a abordagem escalonada, conforme descrito no **Capítulo 5.3.2** da presente pesquisa. Esta abordagem primeiramente se baseia na volatilidade (ou ponto de ebulição) dos hidrocarbonetos de interesse e na sua abundância relativa na mistura. A medida que as abundâncias relativas

diminuem, são requeridas aplicações de técnicas analíticas em níveis mais sensíveis, conforme descrito a seguir, de acordo com cada matriz ambiental avaliada.

6.4.1 Nível 1 - Quantificação e Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e TPH *Fingerprint* nas Amostras de Solo

Os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) e HTPs *fingerprint* presentes nas amostras de solo foram analisados por meio do método EPA 8015D modificado (USEPA, 2003). Esse método analítico permitiu a determinação da concentração total de HTPs de cadeias C₉-C₄₄, e simultaneamente forneceu uma varredura qualitativa (*fingerprint*) dos hidrocarbonetos dominantes em cada amostra.

Essa análise permite a caracterização do intervalo de ebulição e as diferentes fontes de petróleo ou outros produtos presentes no solo, assim como nível de degradação dos hidrocarbonetos. Após a extração com o solvente diclorometano, as amostras extraídas foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução – detecção por ionização de chama (GC/FID). As concentrações de HTPs nas amostras de solo foram registradas em mg/Kg_{seco}.

Foram preparadas e analisadas como parte dos procedimentos de controle de qualidade do laboratório as seguintes amostras: branco do método, amostra de controle do laboratório, duplicata da amostra de controle do laboratório e duplicata laboratorial.

A lista completa dos analitos alvo do método EPA 8015D é apresentada na **Tabela 3**.

6.4.2 Níveis 2 e 3 - Quantificação e Determinação das Assinaturas Químicas de HAPs e Biomarcadores nas amostras de solo

Para análise dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) nas amostras de solo, foi utilizado o método 8270D modificado, que permitiu a determinação de 51 compostos ou grupos de compostos semi-voláteis, incluindo HAPs reconhecidamente poluentes, HAPs alquilados e compostos aromáticos contendo enxofre. Esses compostos fornecem informações específicas sobre a origem/fonte dos HAPs presentes no solo. Após extração por meio do solvente diclorometano, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa e espectrometria de massa operadas no modo de monitoramento iônico para aumentar a sensibilidade (GC/MS-SIM).

As concentrações dos compostos nas amostras de solos foram registradas em mg/Kg_{seco}. Foram preparadas e analisadas como parte dos procedimentos de controle de qualidade do laboratório as seguintes amostras: branco do método, amostra de controle do laboratório, duplicata da amostra de controle do laboratório e duplicata laboratorial.

A lista completa dos HAPs individuais analisados na seguinte pesquisa segundo o método EPA 8270D é apresentada na **Tabela 4**. A lista dos biomarcadores geoquímicos é relacionada na **Tabela 6**.

6.4.3 Nível 2 - Determinação Analítica de vapores subsuperficiais pelo Método TO 15A

O método de amostragem TO 15A utiliza *containers* (ex.: *Summa*® *Canisters*, *Bottle-Vac*™) para a coleta e armazenamento das amostras de vapores de solo. Estes *containers* podem ser encontrados em volumes que variam de 400 ml a 6 litros. São fornecidos sob vácuo, que é medido antes e após os procedimentos de transporte a fim de detectar eventuais vazamentos. A taxa de amostragem é controlada por um regulador de fluxo acoplado diretamente no *container*. As amostras podem ser armazenadas por até 30 dias até a realização das análises químicas, sendo que este método não necessita de bombas ou outros dispositivos para amostragem. O *container* pode ser utilizado em diversas campanhas de amostragem, sendo que o processo de descontaminação é realizado pelo

laboratório responsável pelas análises químicas, visto que este procedimento pode ser um fator crítico quando utilizado para amostrar vapores com concentrações elevadas de compostos químicos de interesse.

As amostras de vapores de solo armazenadas nos *containers* foram analisadas pelo método EPA TO15 (US EPA, 1999a), através do qual mais de 80 compostos orgânicos voláteis tiveram suas concentrações determinadas. A análise foi realizada por meio de cromatografia gasosa *purge-and-trap* e espectrometria de massa (GS/MS), operado em modo de varredura completa e modo de monitoramento iônico. Além do monitoramento de conformidade regulamentar, os parâmetros analisados por esse método possibilitam a identificação de possível influência de solventes, gases refrigerantes, desengraxantes, adesivos e outros hidrocarbonetos. As concentrações dos compostos nos vapores foram reportadas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na área do Bairro Volta Grande IV, foram realizadas **02** campanhas de monitoramento de vapores para determinação analítica segundo o método TO-15A entre os anos de 2014 e 2015. A **Tabela 11** relaciona os COVs convencionais alvo do método analítico EPA TO15 GC/MS analisados nas amostras de vapores do solo coletadas durante a realização da presente pesquisa, siglas utilizadas nos relatórios analíticos e a sua classe composicional.

A **Tabela 12** apresenta um sumário das amostras de vapores do solo coletadas, data de realização das campanhas de monitoramento, características do equipamento de amostragem e laboratório responsável pelas análises químicas.

Tabela 11 - COVs convencionais alvo do método analítico EPA TO15 GC/MS analisados nas amostras de vapores do solo coletadas durante a realização da presente pesquisa.

<i>Analitos</i>	<i>Sigla</i>	<i>Aromático</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Bromo</i>	<i>Cloro</i>	<i>Freon</i>	<i>Cetona</i>	<i>Oxigênio</i>
Benzeno	BZ	X	-	-	-	-	-	-
Tolueno	TOL	X	-	-	-	-	-	-
Etilbenzeno	EB	X	-	-	-	-	-	-
Xileno - (m)*	Xm	X	-	-	-	-	-	-
Xileno - (p)*	Xp	X	-	-	-	-	-	-
Xileno - (o)	Xo	X	-	-	-	-	-	-
Estireno	STY	X	-	-	-	-	-	-
Trimetilbenzeno - 1,3,5	TMB135	X	-	-	-	-	-	-
Trimetilbenzeno - 1,2,4	TMB124	X	-	-	-	-	-	-
Isopropilbenzeno (Cumeno)	IPPB	X	-	-	-	-	-	-
n-Propilbenzeno	nPB	X	-	-	-	-	-	-
Tert-Butilbenzeno	tBB	X	-	-	-	-	-	-
n-Butilbenzeno	nBB	X	-	-	-	-	-	-
p-Isopropiltolueno	IPT	X	-	-	-	-	-	-
Naftaleno	N0	X	-	-	-	-	-	-
Metil Terciário Butil Eter	MtBE	-	X	-	-	-	-	-
Bromoformio	BFM	-	-	X	-	-	-	-
Bromometano	BM	-	-	X	-	-	-	-
Dibromoetano - 1,2	EDB	-	-	X	-	-	-	-
Bromodiclorometano	BDCM	-	-	X	-	-	-	-
Clorodibromometano	CDBM	-	-	X	-	-	-	-
Cloreto de Vinila	VC	-	-	-	X	-	-	-
Cloreto de Metileno	DCM	-	-	-	X	-	-	-
Carbono Tetraclorado	CT	-	-	-	X	-	-	-
Cloroetano	CEA	-	-	-	X	-	-	-
Dicloroetano - 1,1	DCA11	-	-	-	X	-	-	-
Dicloroetano - 1,2	DCA12	-	-	-	X	-	-	-
Tricloroetano - 1,1,1	TCA111	-	-	-	X	-	-	-
Tricloroetano - 1,1,2	TCA112	-	-	-	X	-	-	-
Tetracloroetano - 1,1,1,2	PCA1112	-	-	-	X	-	-	-
Tetracloroetano - 1,1,2,2	PCA1122	-	-	-	X	-	-	-
Dicloropropano - 1,2	DCPA12	-	-	-	X	-	-	-
Tricloropropano - 1,2,3	TCPA123	-	-	-	X	-	-	-
Clorobenzeno	CBZ	-	-	-	X	-	-	-
Diclorobenzeno - 1,2	DCBo	-	-	-	X	-	-	-
Diclorobenzeno - 1,3	DCBm	-	-	-	X	-	-	-
Diclorobenzeno - 1,4	DCBp	-	-	-	X	-	-	-
Triclorobenzeno - 1,2,4	TCB124	-	-	-	X	-	-	-
Dicloroetileno - (cis-1,2)	DCEc12	-	-	-	X	-	-	-
Dicloroetileno - (trans-1,2)	DCEt12	-	-	-	X	-	-	-
Dicloroetileno - 1,1	DCE11	-	-	-	X	-	-	-
Tricloroetileno	TCE	-	-	-	X	-	-	-
Tetracloroetileno	PCE	-	-	-	X	-	-	-
Dicloropropeno - (cis-1,3)	DCPEc13	-	-	-	X	-	-	-
Dicloropropeno - (trans-1,3)	DCPEt13	-	-	-	X	-	-	-
Cloroformio	CFM	-	-	-	X	-	-	-
Hexaclorobutadieno	HxCB	-	-	-	X	-	-	-
Clorotolueno - 2	CT2	-	-	-	X	-	-	-
Triclorofluorometano (Freon 11)	F011	-	-	-	-	X	-	-
Diclorodifluorometano (Freon 12)	F012	-	-	-	-	X	-	-
Acetona	ACET	-	-	-	-	-	X	-
Metil Etil Cetona	MEK	-	-	-	-	-	X	-
Metil Isobutil Cetona	MIBK	-	-	-	-	-	X	-
Dietil Eter	DEE	-	-	-	-	-	-	X
Tetrahidrofurano	THF	-	-	-	-	-	-	X
Total	55	15	1	5	27	2	3	2

Tabela 12 - Sumário das amostras de vapores do solo coletadas para análise (TO15A), data de realização das campanhas de monitoramento, características do equipamento de amostragem e laboratório responsável pelas análises químicas.

<i>Etapa</i>	<i>Quantidade de Amostras</i>	<i>Período de Amostragem</i>	<i>Equipamento de Amostragem</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Análises</i>	<i>Método Analítico</i>	<i>Laboratório</i>
Investigação Detalhada, Análise de Risco e Elaboração de Plano de Intervenção	75	12/02 a 26/02/2014	Canister de 1,4 L	Mapear a distribuição dos vapores de hidrocarbonetos e avaliar o potencial do processo de intrusão de vapores em ambientes abertos e fechados	COVs e HAPs	TO 15A	CEIMIC Análises Ambientais
Investigação Geoforese e Avaliação de Risco a Saúde Humana Complementar	14	07/03 a 10/03/2015	Canister de 2,7 L	Investigar a fonte dos hidrocarbonetos nas amostras de vapores de solo	COVs e HAPs	TO 15A	Alpha Analytical

6.4.4 Nível 3 - *Fingerprint* Forense PIANO (Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos Leves, Naftalenos, Olefinas e Aditivos de Combustíveis); Validação das Amostras de Vapor (*sub slab*) e uso da Análise Forense TO-15 (análise PIANO)

As amostras de vapores de solo (*sub slab*), coletadas durante a campanha de Investigação Detalhada de 2014, apresentaram muitas detecções que não condizem com as concentrações observadas no solo e na água subterrânea da área, incluindo os compostos: Clorofórmio, 1,2,4-Trimetilbenzeno, 1,3,5-Trimetilbenzeno, Etilbenzeno, Tetracloreto e Tricloroeteno. Estas discrepâncias podem estar relacionadas a outras fontes não relacionadas à CSN, tais como tubulações de esgoto ou fontes diversas compatíveis com um cenário de uso e ocupação urbana.

Para verificar esta hipótese e determinar a fonte das detecções de vapores, foram coletadas 5 amostras dos poços de monitoramento de vapores, especialmente distribuídos na área residencial e 7 amostras dos poços de monitoramento de vapores na área com a presença de resíduos de origem siderúrgica. Adicionalmente, 3 amostras de vapores foram coletadas nas tubulações de esgoto da área residencial. A **Figura 24** apresenta a localização dos pontos de amostragem. A relação completa das amostras coletadas, profundidade, domínio e data de coleta é apresentada na **Tabela 13**.

Os pontos de amostragem identificados como “Resíduos Siderúrgicos” foram coletados no limite nordeste da área residencial, na área delimitada com a presença de subprodutos carboquímicos e escória de aciaria. Os pontos de amostragem identificados como “Área Residencial” representam as áreas do bairro ocupadas previamente pelos galpões das empreiteiras, e, portanto, em uma área menos propensa a presença de resíduos siderúrgicos. Os pontos de amostragem identificados como “Esgoto” representam as amostras de vapores provenientes da rede de esgoto/pluvial. As amostras identificadas como S (*Sub slab*) e P (*Profundas*) representam as profundidades de aproximadamente 0,5 m e 1,0 m respectivamente.

No total, 17 amostras (15 amostras de vapores, 1 duplicata e 1 branco) de vapores foram coletadas e encaminhadas para os Estados Unidos para serem analisadas no laboratório Alpha Analytical para a lista expandida TO-15 análise PIANO (US EPA, 1999a), que determinou a concentração de 90 hidrocarbonetos voláteis em cinco classes de compostos (**P**arafinas, **I**soparafinas, **A**romáticos, **N**aftalenos e **O**lefinas [PIANO]), utilizando cromatografia gasosa *purge-and-trap* e espectrometria de massa (GS/MS), operado em modo de varredura completa e modo de monitoramento iônico. Além disso, diversos compostos oxigenados normalmente encontrados em gasolina oxigenada e reformulada são compostos alvo do método analítico utilizado. Esses resultados forneceram uma base para caracterizar e diferenciar diferentes tipos de gasolina, destilados de petróleo leves e produtos de alcatrão. As concentrações dos compostos no vapor foram reportadas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 24 - Localização das amostras de vapores do solo coletadas para a análise segundo o método TO 15 modificado PIANO.

Para a coleta das amostras de vapores do solo, foram utilizados *canisters* de 2,7 litros equipados com controladores de fluxo. Os *canisters* utilizados na amostragem de vapores foram esterilizados e certificados pelo Laboratório *Alpha Analytical* e importados temporariamente para o Brasil (**Figura 25**).

As amostras de vapores provenientes da rede de esgoto/pluvial foram coletadas com *canisters* idênticos àqueles utilizados para a amostragem de vapores do solo. O procedimento de amostragem, no entanto, foi mais simples, não envolvendo construção de poços de monitoramento ou purga. As amostras foram coletadas em caixas de passagem de águas pluviais, através de tubos de amostragem conectados ao *canister* por uma extremidade e com a outra extremidade posicionada a aproximadamente um metro de profundidade em relação ao nível da rua.

Tabela 13 - Identificação das amostras de vapores do solo coletadas para determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos de acordo com o método TO 15 modificado PIANO.

<i>Identificação da Amostra</i>	<i>Intervalo de Amostragem</i>	<i>Profundidade da Amostragem (cm)</i>	<i>Domínio</i>	<i>Data da Amostragem</i>
NF-VP-01	<i>Sub slab</i>	60	Resíduo Siderúrgico	10/03/2015
NF-VP-01 (D)	<i>Profunda</i>	105	Resíduo Siderúrgico	09/03/2015
NF-VP-02 (S)	<i>Sub slab</i>	50	Resíduo Siderúrgico	09/03/2015
NF-VP-02 (D)	<i>Profunda</i>	105	Resíduo Siderúrgico	07/03/2015
NF-VP-03 (S)	<i>Sub slab</i>	50	Resíduo Siderúrgico	09/03/2015
NF-VP-03 (S) FD	<i>Sub slab - Duplicata</i>	50	Resíduo Siderúrgico	09/03/2015
NF-VP-03 (D)	<i>Profunda</i>	105	Resíduo Siderúrgico	07/03/2015
NF-VP-04 (S)	<i>Sub slab</i>	50	Resíduo Siderúrgico	09/03/2015
NF-VP-05	<i>Sub slab</i>	50	Área Residencial	10/03/2015
NF-VP-07	<i>Sub slab</i>	50	Área Residencial	10/03/2015
NF-VP-09	<i>Sub slab</i>	50	Área Residencial	09/03/2015
NF-VP-10	<i>Sub slab</i>	50	Área Residencial	09/03/2015
NF-VP-12	<i>Sub slab</i>	50	Área Residencial	09/03/2015
NF-SW-01	<i>Esgoto</i>	50	Esgoto	10/03/2015
NF-SW-02	<i>Esgoto</i>	50	Esgoto	10/03/2015
NF-SW-03	<i>Esgoto</i>	50	Esgoto	10/03/2015

Adotaram-se procedimentos de controle de qualidade das amostras e um rigoroso processo de descontaminação dos equipamentos. Os resultados das amostras de vapor (*sub slab*) foram utilizados para auxiliar na identificação das fontes das detecções de vapores.

Figura 25 - Preparação dos *canisters* utilizados para amostragem de vapores do solo no laboratório Alpha Analytical, em Boston, EUA.

7 RESULTADOS DAS ANÁLISES

A partir dos procedimentos metodológicos descritos no **Capítulo 6**, foi possível obter resultados conclusivos para cada fase prevista na presente pesquisa, permitindo assim, caracterizar assinaturas químicas de hidrocarbonetos detectadas nas amostras de solo e em vapores do solo coletadas ao longo de toda a extensão do Bairro Residencial Volta Grande IV.

Na primeira fase, a partir da análise histórica dos dados obtidos nos diversos estudos ambientais, realizados entre os anos 2000 e 2015, foi possível definir aspectos de escala macroscópica, relacionados a delimitação da área e da profundidade da ocorrência da fonte de hidrocarbonetos associados a atividade siderúrgica.

Após o processamento dos dados históricos, foram definidos padrões de ocorrência e tendências de distribuição dos hidrocarbonetos, que auxiliaram na definição de domínios distintos, norteados assim a estratégia de amostragem prevista na segunda fase do projeto (**Nível 1**), para caracterização das diferentes assinaturas químicas presentes na área avaliada.

Na terceira fase da pesquisa (**Níveis 2 e 3**), a partir do uso de técnicas analíticas progressivamente mais refinadas, foi possível realizar a distinção entre as diferentes fontes de hidrocarbonetos existentes ao longo da área de estudo. Estas considerações foram corroboradas por meio da definição das assinaturas químicas dos hidrocarbonetos presentes nas amostras de solo e de vapores subsuperficiais e pelos resultados obtidos a partir do uso de métodos auxiliares de caracterização previstos na abordagem analítica escalonada.

7.1 Delimitação subsuperficial dos resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica

Conforme descrito no **Capítulo 6**, diversos estudos ambientais foram conduzidos na área do Bairro Volta Grande IV entre 2000 e 2015. Historicamente, foram realizadas mais de 300 sondagens superficiais e mais de 200 sondagens subsuperficiais. Estes dados foram utilizados para delimitar as áreas com presença de resíduos associado às atividades siderúrgicas. A delimitação da área com a presença de resíduos de origem siderúrgica baseou-se em múltiplas linhas de evidência, considerando a caracterização visual do material da CSN e a identificação das características químicas dos compostos detectados na área residencial conforme a seguir descrito.

7.1.1 Análise do levantamento aerofotogramétrico histórico da área

A partir da análise das fotos aéreas históricas, foi possível estabelecer uma linha de evidência adicional para corroborar a delimitação das áreas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, que foi originalmente realizada por meio de descrição do perfil de solo verificado nas 453 sondagens (279 sondagens superficiais, com profundidade $\leq 0,5$ m e 174 sondagens subsuperficiais, com profundidade $> 0,5$ m) perfuradas na área durante os estudos ambientais realizados entre os anos de 2000 a 2015.

As fotos aéreas multitemporais mais relevantes, selecionadas para verificação, datam de 1967, 1980, 1981 e 1999. A partir destas fotos aéreas foi possível definir 3 momentos distintos com relação ao histórico de ocupação da área:

- a) **1967:** Nesta foto é possível observar um baixo nível de urbanização existente em toda região. A área era formada por morrotes que se encontravam próximos às margens direita e esquerda do rio, disseminados inclusive por locais mais afastados do eixo do corpo d'água principal. Grande parte da região permanecia aparentemente em seu estado natural, sem sofrer alterações antrópicas. Examinando atentamente apenas a área de interesse, observa-se vegetação
-

presente e alguns caminhamentos no local, além de pequenos córregos que desaguavam no rio Paraíba do Sul. Na porção central, onde hoje se encontra o bairro Volta Grande IV, é possível observar alguns morrotes nos quais havia solo exposto, com escassa vegetação (**Figura 26**);

- b) **1981**: Nesta foto, é possível observar a presença de alojamentos e galpões que, segundo informações históricas, pertenciam a empreiteiras que realizavam obras de expansão no interior da Usina Presidente Vargas (UPV). A área delimitada em azul corresponde a atual área residencial do Bairro Volta Grande IV e a área delimitada em amarelo, corresponde a uma parcela do terreno de uso industrial, onde foram instaladas células para disposição de resíduos provenientes da UPV. É possível perceber a ausência de edificações na porção sudeste, entre a delimitação da atual área residencial e da área de uso industrial. Esta área corresponde a região onde foram delimitadas as ocorrências subsuperficiais de resíduos compatíveis com as atividades siderúrgicas (**Figura 27**);
- c) **1999**: Nesta foto é possível observar uma grande expansão urbana na área. Condomínios e bairros inteiros se formaram, estando presentes em praticamente toda a região da margem direita do Rio Paraíba do Sul, revelando uma configuração de área similar à encontrada atualmente (**Figura 28**).

Na **Figura 29** é apresentada uma composição entre uma foto aérea obtida em 1980, período em que a área era ocupada por galpões e alojamentos de empreiteiras, e as concentrações de ferro (Fe) determinadas em amostras de solo coletadas durante os estudos ambientais realizadas na área.

As residências atuais foram construídas sobre a área ocupada pelos galpões, estendendo-se cerca de 50m a leste do antigo perímetro (área destacada em verde na **Figura 29**). As linhas de evidência físico-químicas sugerem que não houve disposição de resíduos de origem siderúrgica nas áreas ocupadas pelos galpões, sendo que a delimitação desta ocorrência é restrita a área sem a presença de estruturas.

Figura 26 - Foto aérea nº 226 de voo realizado em dezembro/1967.

Fonte: Modificado de BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A.

Figura 27 - Foto aérea nº 156 de voo realizado em fevereiro/1981.

Fonte: Modificado de BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A.

Figura 28 - Foto aérea nº 362 de voo realizado em dezembro/1999.

Fonte: Modificado de BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A.

Figura 29 - Composição entre uma foto aérea obtida em 1980 e as concentrações de Fe determinadas em amostras de solo.

Fonte: Modificado de BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A.

7.1.2 Características físicas do material associado à atividade siderúrgica

As características físicas do material associado a atividade siderúrgica permitem uma clara distinção quando comparado aos solos presentes no aterro superficial e em outras áreas urbanizadas do Bairro Volta Grande IV.

As sondagens históricas realizadas na área permitiram a delimitação da área de ocorrência dos resíduos com base nas descrições dos perfis litológicos. Conforme observado durante as perfurações, os resíduos de origem siderúrgica exibem uma típica coloração escura.

As fotos apresentadas na **Figura 30** demonstram de forma comparativa e visual a distinção entre os materiais coletados durante a perfuração das sondagens representativas dos seguintes domínios:

- a) solos superficiais coletados em áreas de comum acesso aos residentes do Bairro Volta Redonda IV;
- b) solos superficiais referentes ao *background* ambiental local (amostras coletadas na margem oposta ao Rio Paraíba do Sul);
- c) solos subsuperficiais presentes na área residencial, distantes das áreas com a presença de resíduos relacionados a atividade siderúrgica;
- d) solos subsuperficiais com ocorrência de materiais associados a atividade siderúrgica.

O material compatível com a atividade siderúrgica ocorre em uma camada contínua, com aproximadamente 1,5 m de espessura, posicionada entre 1,0 e 1,5 metro de profundidade, nas regiões leste e nordeste do Bairro Volta Grande IV, com uma extensão aproximada de 18.000 m², que corresponde a aproximadamente 10% de toda a extensão territorial da área alvo de estudo (GOUVÊA; SILVA; BERTOLO; MOURA; EMSBOMATTINGLY, 2019). Esta camada está sotoposta a um horizonte de 1,0 a 1,5 m de espessura, composto por solo argilo-arenoso de coloração alaranjada, que foi utilizado durante o aterramento e terraplanagem da área residencial durante o processo de urbanização do Bairro Volta Grande IV. A **Figura 31** apresenta a delimitação em planta das áreas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica em

subsuperfície com base nas sondagens históricas realizadas na área. A **Figura 32** apresenta um corte esquemático da área com orientação NW-SE, onde é possível visualizar a posição da camada com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, a camada de aterro utilizado durante a urbanização da área, bem como os horizontes representativos dos solos nativos verificados na área do Bairro Volta Grande IV.

Figura 30 - Comparação visual entre os diferentes materiais coletados durante a perfuração das sondagens para delimitação da área de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica no Bairro Volta Grande IV.

Figura 32 – Seção geológica NW-SE ilustrando em corte a delimitação das áreas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, a camada superficial de aterro e o arcabouço estratigráfico relacionado aos solos nativos presentes na área do Bairro Volta Grande IV.

Durante os estudos ambientais prévios realizados entre 2000 e 2015, também foram coletadas diversas amostras de solo para caracterização de suas propriedades físicas, em locais e profundidades representativas e abrangentes a todos os domínios avaliados no presente estudo.

O **Quadro 01** a seguir apresenta um sumário das principais propriedades geotécnicas, obtidas por meio dos ensaios físicos, relacionando os valores médios para cada domínio avaliado quanto a sua classificação textural, porcentagem de partículas sólidas, teores de umidade, carbono orgânico total, matéria orgânica, permeabilidade, umidade volumétrica, umidade natural, densidade de partículas, densidade real, pH, densidade do solo e porosidades total e efetiva.

Quadro 1 - Sumário dos resultados médios obtidos nos ensaios físicos das amostras de solo coletadas nos diferentes domínios estudados ao longo do Bairro Volta Grande IV.

Parâmetro		Domínio				
		Background (superficial)	Industrial (superficial)	Residencial (superficial)	Residencial (subsuperficial)	Resíduo Siderúrgico (subsuperficial)
Classificação textural		Argila Arenosa	Argila	Argila Arenosa	Argila Arenosa	Argila Arenosa
Sólidos (%)		80,50	86,00	58,00	88,00	82,50
Umidade (%)		17,50	14,00	42,00	12,00	17,50
Carbono Orgânico Total (%)		0,33	0,10	1,08	0,17	0,96
Matéria Orgânica (%)		0,56	0,17	1,87	0,30	1,65
Permeabilidade/Condutividade (cm/h)		0,13	0,08	0,19	0,13	0,10
Umidade Volumétrica (%)		16,50	12,00	41,00	17,00	17,50
Umidade Natural (%)		17,50	14,00	42,00	12,00	17,50
Densidade de Partículas (g/cm ³)		2,71	2,69	3,34	2,75	2,97
Densidade do Solo (g/cm ³)		1,66	1,30	1,25	1,49	2,11
pH	H ₂ O	8,50	8,60	7,45	6,40	7,10
	CaCl ₂	8,00	8,00	7,10	5,80	6,30
	KCl	7,85	8,10	6,90	5,10	6,20
Porosidade (%)	Total	52,50	51,40	63,85	33,70	40,65
	Efetiva	6,85	11,70	6,45	14,90	5,05

Conforme é possível observar no **Quadro 01**, a classe textural média predominante, verificada na maior parte dos domínios existentes ao longo do Bairro Volta Grande IV é a argila arenosa, com exceção da área industrial, onde foi observado um predomínio de solos argilosos.

Na porção superficial do aterro presente no domínio residencial, foi verificado um maior teor de umidade (42%), bem como um maior valor médio de porosidade total quando comparado aos demais domínios avaliados (63,85)%. É importante notar, que apesar do valor elevado de porosidade total, a porosidade efetiva para o fluxo é relativamente baixa (6,45%). Considerando-se a classe textural, o elevado teor de umidade e a porosidade efetiva relativamente baixa, possivelmente esta camada atue como uma barreira para a migração de vapores de COVs e COSV provenientes de fontes subsuperficiais. Com relação aos demais parâmetros avaliados, não foram verificados valores médios discrepantes entre os domínios existentes ao longo da área de estudo.

7.1.3 Características químicas do material associado a atividade siderúrgica

Para a caracterização química do material associado à CSN, foram utilizados todos os resultados analíticos historicamente coletados no Bairro Volta Grande IV. Tais dados, foram interpretados com o auxílio da ferramenta SIG (Sistema de Informação Geográfica).

A partir desta análise, foi observada uma forte correlação entre as concentrações mais elevadas de compostos químicos de interesse traçadores e as áreas visualmente delimitadas, a partir da análise litológica dos perfis de sondagem, contendo a camada de resíduos compatíveis com as atividades siderúrgicas (solo escuro, conforme ilustrado na **Figura 30**).

A **Tabela 14** apresenta o resumo dos metais e compostos orgânicos selecionados para a delimitação. Foram relacionadas as concentrações médias obtidas no domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica e as concentrações obtidas no domínio residencial, a partir da qual foi calculada a diferença percentual média entre os domínios utilizados para a avaliação. Os valores orientadores foram incorporados na **Tabela 14** para prover uma base de comparação com as detecções máximas observadas no bairro.

Dentre os compostos avaliados, sete metais (Sb, B, Ba, Cr, Fe, Pb, Ni e Zn) e dois COSVs (Naftaleno e 2,4-Dinitrotolueno), fornecem uma clara delimitação das áreas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica. Por exemplo, a comparação entre as concentrações médias de Sb e B detectadas no domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos, com a média das concentrações destes metais no

domínio residencial revelou diferenças superiores a 1.000% (1.554% para Sb e 1.125% para B). Para os demais metais, as diferenças entre as concentrações médias nos domínios avaliados foram superiores a 250%, sendo que para Fe obteve-se uma diferença igual a 532%.

Esta correlação fica ainda mais clara quando são avaliadas as diferenças entre as concentrações médias de Naftaleno e 2,4-Dinitrotolueno, que apresentaram uma diferença de, respectivamente, 37.876% e 619.900% entre o domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos e o domínio residencial.

Tabela 14 - Metais e compostos orgânicos selecionados para a delimitação das áreas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica.

Composto/elemento	Concentração média do domínio Resíduo Siderúrgico (mg/Kg)	Concentração média solos do domínio Residencial (mg/Kg)	Diferença %	Valores de Referência Cenário Residencial* (mg/Kg)
Antimônio	3,39	0,21	1554	10
Boro	394,99	32,25	1125	16000
Cromo	297,12	78,34	279	300
Ferro	262011,02	41456,84	532	55000
Chumbo	73,21	15,89	361	300
Níquel	45,28	12,55	261	100
Zinco	435,45	101,48	329	1000
Naftaleno	31,9	0,08	37876	0,06
2,4-Dinitrotolueno	6,2	0,001	619900	1,7

* Boro, Ferro, 2,4-Dinitrotolueno: USEPA Region 9; Antimônio, Cromo, Chumbo, Níquel, Zinco, Naftaleno: CONAMA 420/2009

Esta situação também pode ser exemplificada visualmente por meio das **Figuras 33 e 34** a seguir, que apresentam a combinação das linhas de evidência da delimitação química (resultados analíticos) e física (caracterização visual). Para a composição destas imagens, foi realizada uma análise detalhada dos perfis de sondagem, sendo os resultados analíticos das substâncias químicas avaliadas plotados individualmente, empregando-se a máxima concentração historicamente detectada para cada elemento/compostos. Esta composição indicou uma situação bastante similar a comparação demonstrada na **Tabela 14**, onde as concentrações elevadas para os elementos Sb, B e Fe (**Figura 33**) e Naftaleno e 2,4-Dinitrotolueno (**Figura 34**), estão fortemente associadas às áreas que foram delimitadas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, em subsuperfície.

Figura 33- Imagem composta relacionando as máximas concentrações dos elementos traçadores Sb, B e Fe e a delimitação em subsuperfície dos resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica.

Figura 34 - Imagem composta relacionando as máximas concentrações dos compostos traçadores Naftaleno e 2,4-Dinitrotolueno e a delimitação em subsuperfície dos resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica.

2,4-Dinitrotolueno (mg/Kg) (1,7 EPA Residencial)

- ▲ ND
- < 0,17
- 0,17 - 1,7 (EPA Residencial)
- 1,7 - 60,4

Legenda:

- Delimitação mais conservadora para áreas com resíduo siderúrgico em subsuperfície
- Área Residencial do Bairro Volta Grande IV
- Indicação Visual de Solo Escuro

Naftaleno (mg/Kg) (0,06 CONAMA Residencial)

- ▲ ND
- < 0,06 CONAMA Residencial
- 0,06 - 0,6
- 0,6 - 553

Estatisticamente, é possível verificar que a amostragem realizada ao longo dos estudos ambientais está adaptada a uma malha regular de 50 m. Considerando as dimensões da área, seria necessário à distribuição de pelo menos 70 amostras na área residencial para se obter uma cobertura com tal resolução. Na **Figura 35**, é possível visualizar a localização das amostras coletadas ao longo dos estudos ambientais, sobrepostas a uma malha regular teórica de 50 m.

Figura 35 - Comparação entre um plano de amostragem definido por uma malha regular de 50 m e as amostras de solo coletadas ao longo das investigações realizadas entre 2000 e 2015.

A delimitação realizada por meio das sondagens, permitiu identificar duas áreas com a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, sendo a principal ocorrência delimitada na porção leste da área residencial (extensão aproximada de 18.000 m²) e uma área de ocorrência secundária, delimitada próximo à praça da Rua 260, com aproximadamente 70 m de comprimento e 40 de largura (**Figura 31**).

Portanto, definindo-se uma malha teórica regular de 50 m e considerando que se busca identificar uma fonte desconhecida quadrada de 40 m, é possível calcular matematicamente (GEOVARIANCES, 2014) a probabilidade de encontrá-la como 50.8%. A **Figura 36** ilustra a janela deste cálculo simulado no software Kartotrak®, onde é possível verificar a probabilidade de 51% no meio da curva verde associada ao tamanho de uma malha regular de 50 m.

Figura 36 - Relação do tamanho de uma malha regular teórica de 50m com a probabilidade de encontrar fonte quadrada de 40m.

No caso de se desejar uma amostragem que chegue a uma probabilidade de 94% de se encontrar uma fonte de 40 m seria necessário utilizar uma malha regular de 34 m, conforme ilustrado na **Figura 37**. Isto corresponderia a coleta de 130 amostras ao longo da área residencial do Bairro Volta Grande IV. Deve-se notar que esta análise se baseia em uma malha regular teórica a ser realizada sem conhecimento prévio da região, e que neste estudo, já foram realizadas diversas investigações ambientais entre os anos de 2000 e 2015.

Figura 37 - Relação do tamanho de uma malha regular teórica de 34m com probabilidade de encontrar fonte de 40m.

Considerando que hoje existem mais de 200 pontos com amostragem realizadas em duas profundidades, além de 100 pontos adicionais de amostragem superficiais, é possível concluir que os dados atualmente disponíveis correspondem a uma densidade amostral equivalente à de uma malha regular quadrada de 34 m, onde se procurou acessar uma variabilidade de maior detalhe nos locais onde houveram indicações de concentrações anômalas dos compostos de interesse.

Ressalta-se que a escolha dos pontos amostrais durante as investigações ambientais, também foram realizadas buscando-se utilizar informações de apoio que indicassem um maior potencial de contaminação, como por exemplo, análise das fotos aéreas históricas, medições de COVs *in situ*, análises visuais e texturais, com objetivo de se localizar as áreas com a presença potencial de resíduos compatíveis com as atividades siderúrgicas. Isto gerou a distribuição ao mesmo tempo bem equilibrada, dentro de uma malha regular com resolução maior do que 50 m e detalhada localmente quando as indicações de maior concentração foram verificadas.

Portanto, considerando-se a densidade de pontos de amostragem e resultados analíticos disponíveis, a presença de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica nas áreas fora da delimitação apresentada na **Figura 31** é pouco provável.

7.2 Abordagem Escalonada Nível 1 – Determinação de HTPs e HAPs nas Amostras de Solo

A seguir, serão apresentados os resultados das análises para determinação de HTPs previstas no **Nível 1** da abordagem escalonada, realizadas para classificação inicial das diferentes assinaturas químicas de hidrocarbonetos presentes nas amostras de solo ao longo da área de estudo.

7.2.1 Classes de Hidrocarbonetos Dominantes nas Amostras de Solo

Conforme previsto no **Nível 1** da abordagem escalonada para determinação da assinatura química de hidrocarbonetos (UHLER et al., 1999; WANG; FINGAS, 1999), os hidrocarbonetos dominantes são aqueles que podem ser extraídos e analisados no instrumento de CG/FID, e medidos para determinação das concentrações de HTPs. As descrições dos hidrocarbonetos dominantes são baseadas na concentração de HTPs e nas assinaturas químicas de alta resolução ou cromatogramas obtidos para as amostras.

As análises químicas para determinação das assinaturas de hidrocarbonetos em alta resolução, demonstraram os tipos dominantes de hidrocarbonetos em cada uma das amostras analisadas. Os resultados das análises estão relacionados na **Tabela 15**.

As concentrações de HTPs C₉-C₄₄ nas amostras de *background* ambiental variaram de 30 mg/kg a 525 mg/kg (**Tabela 15, Figura 38a**). Diversas fontes podem contribuir para a presença de concentrações de HTPs nas amostras *de background*, incluindo restos de vegetais provenientes de queimadas, ocorrências naturais de carvão e óleos, uso de veículos (deposição de fuligem e vazamento de combustíveis) e escoamento de águas superficiais em áreas urbanas. Tais fontes podem gerar concentrações de vários milhares de mg/Kg em solos e sedimentos (STOUT e UHLER, 2003).

Tabela 15 - Concentrações de HTPs e faixas de hidrocarbonetos dominantes nas amostras de solo.

Amostra	Domínio	C ₉ -C ₄₄ HTPs (mg/kg)	Faixa da Gasolina C ₈ -C ₁₂	Faixa da Querosene C ₉ -C ₁₄	Faixa do Diesel C ₉ -C ₂₈	Faixa do Óleo Lubrificante C ₂₀ -C ₄₀	Faixa do Piche C ₂₅ - C ₄₄ +	Alcatrão C ₁₀ -C ₄₀ HAPs Parentais	Fuligem/Coque C ₁₈ -C ₄₀ HAPs Parentais
NFS-BG01(S)	Background	525	-	-	-	-	-	-	++
NFS-BG02(S)	Background	30	-	-	-	-	+	-	-
NFS-BG03(S)	Background	288	-	-	-	-	+	-	+
NFS-11(D)	Aterro Industrial	7.280	-	-	-	-	-	++	-
NFS-12(D)	Aterro Industrial	6.910	-	-	-	++	-	-	-
NFS-13(D)	Aterro Industrial	8.210	-	-	-	++	-	-	-
NFS-14(S)	Resíduo Siderúrgico	62	-	-	-	-	+	-	+
NFS-14(D)	Resíduo Siderúrgico	11.600	-	-	-	++	-	-	+
NFS-15(S)	Resíduo Siderúrgico	252	-	-	+	+	-	-	++
NFS-15(D)	Resíduo Siderúrgico	554	-	-	-	-	-	-	++
NFS-16(S)	Resíduo Siderúrgico	114	-	-	-	-	-	-	+
NFS-16(D)	Resíduo Siderúrgico	574	-	-	-	-	-	-	++
NFS-17(S)	Resíduo Siderúrgico	54	-	-	-	-	-	-	+
NFS-17(D)	Resíduo Siderúrgico	111	-	-	-	-	-	-	+
NFS-18(S)	Área Residencial	120	-	-	-	-	+	-	+
NFS-18(D)	Área Residencial	97	-	-	-	-	+	-	+
NFS-19(S)	Área Residencial	130	-	-	-	-	+	-	+
NFS-19(D)	Área Residencial	223	-	-	-	-	+	-	+
NFS-20(S)	Área Residencial	49	-	-	-	-	-	-	-
NFS-20(D)	Área Residencial	332	-	-	-	-	-	-	+
NFS-21(S)	Área Residencial	43	-	-	-	-	-	-	+
NFS-21(D)	Área Residencial	262	-	-	-	-	+	-	+
NFS-21(D) LD	Área Residencial	217	-	-	-	-	+	-	+
NFS-21(E)	Área Residencial	562	-	-	-	-	+	-	+
NFS-22(S)	Área Residencial	65	-	-	-	-	-	-	+
NFS-22(S) LD	Área Residencial	72	-	-	-	-	-	-	+
NFS-22(D)	Área Residencial	147	-	-	-	-	+	-	+
NFS-23(S)	Área Residencial	33	-	-	-	-	-	-	+
NFS-24(S)	Área Residencial	102	-	-	-	-	-	-	+
NFS-24(D)	Área Residencial	65	-	-	-	-	-	-	+
NFS-25(S)	Área Residencial	133	-	-	-	-	+	-	+
NFS-25(D)	Área Residencial	156	-	-	-	-	+	-	+
NFS-25(E)	Área Residencial	163	-	-	-	-	+	-	+
NFS-26(S)	Área Residencial	199	-	-	-	-	-	-	+
NFS-26(D)	Área Residencial	627	+	+	+	-	+	-	+
NFS-27(S)	Área Residencial	296	-	-	-	-	-	-	+
NFS-27(D)	Área Residencial	124	-	-	-	-	+	-	+
NFS-27(E)	Área Residencial	146	-	-	-	-	+	-	+
Óleo Cru	Referência Laboratorial	520.000	+	+	+	+	+	-	-

Legenda: + detecção

++ concentração dominante

Figura 38 – Distribuição das concentrações de HTPs e de HAP totais prioritários nas amostras de solo.

As assinaturas químicas de hidrocarbonetos verificadas nas amostras de *background* consistem predominantemente em HAPs pirogênicos (faixa da fuligem) contendo de 3 a 6 anéis aromáticos, com proporções variáveis de cadeias pesadas de hidrocarbonetos (C_{20+}) relacionadas a misturas complexas não resolvidas. Estes padrões são consistentes com os observados em pavimento asfáltico e fuligem acumulada ao longo de rodovias e poeira de origem urbana. Subprodutos relacionados a combustão são compostos dominantemente por HAPs parentais, que incluem o naftaleno (**N0**), fenantreno (**P0**), pireno (**PY0**), criseno (**C0**), benzo(a)pireno (**BAP**), e benzo(g,h,i)pirileno (**GHI**) (**Figura 39**).

As amostras de *background* também apresentaram proporções variáveis de hidrocarbonetos leves, eluindo cadeias anteriores a $n-C_{10}$. Estes picos, conforme destaque em vermelho no canto esquerdo dos cromatogramas apresentados na **Figura 39**, sugerem a presença de gasolina residual.

As concentrações de HTPs C_9-C_{44} nas amostras representativas do aterro industrial, apresentaram concentrações variando entre 6.910,00 mg/kg a 8.210,00 mg/kg (**Tabela 15, Figura 40**). Estas concentrações são significativamente superiores às obtidas nas amostras de *background*. As assinaturas químicas determinadas nas amostras do aterro industrial, também diferem daquelas determinadas nas amostras de *background*.

Foi observado um domínio de misturas complexas não resolvidas, eluindo as cadeias entre $n-C_{20}$ e $n-C_{40}$ com eluição máxima próxima a cadeia $n-C_{30}$. Estes padrões são consistentes com óleo lubrificante automotivo comumente observado na forma de fuligem em poeiras urbanas (**Figura 40**). Estes padrões relacionados a óleo mineral pesado não foram observados nas amostras relacionadas ao domínio residencial, entretanto, as amostras representativas da área do aterro industrial não foram analisadas para caracterização de HAPs.

As concentrações de HTPs C_9-C_{44} nas amostras do domínio de ocorrência de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica apresentaram concentrações variando entre 54 mg/kg a 252 mg/kg no intervalo raso, e entre 111 mg/kg a 11.600 mg/kg no intervalo profundo (**Tabela 15, Figura 38a**). As duas amostras que apresentaram as maiores concentrações de HTPs exibiram assinaturas químicas de alta resolução distintas.

Figura 39 - Padrões cromatográficos de alta resolução **(a)** e gerados pelo método HAPs forense **(b)** para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostra de fuligem urbana (referência) e nas amostras de solo coletadas no domínio de *background*.

Figura 40 - Padrões cromatográficos de alta resolução das amostras de solo representativas do aterro industrial.

A amostra NFS-11(D) apresentou uma concentração de HTPs C₉-C₄₄ igual a 7.280,00 mg/kg, composta principalmente por HAPs pirogênicos com 2 a 6 anéis, dominadas por **N0**, com a presença mínima de misturas complexas não resolvidas. Este padrão é consistente com alcatrão de carvão (**Figura 41**).

A amostra NFS-14(D) apresentou uma concentração de HTPs C₉-C₄₄ igual a 11.600,00 mg/kg, composta predominantemente por frações de cadeias médias e pesadas de misturas complexas não resolvidas, misturadas com baixas proporções de HAPs pirogênicos de 3 a 6 anéis (**Figura 42**). Este padrão é consistente com o observado em óleos lubrificantes leves ou óleos de corte, misturados com asfalto e fuligem, conforme descrito em estudos prévios (EMSBO-MATTINGLY e LITMAN, 2016; MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006; GOUVÊA JUNIOR; SILVA; BERTOLO; MOURA; EMSBO-MATTINGLY, 2019).

Figura 41 - Padrões cromatográficos de alta resolução (a) e gerados pelo método HAP forense (b) para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostra de alcatrão de carvão (referência) e na amostra de solo coletada no domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica.

Figura 42 - Padrões cromatográficos de alta resolução (a) e gerados pelo método HAP forense (b) para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostras de piche e pavimento asfáltico degradado (referência) e na amostra de solo coletada no domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica.

As amostras de resíduo siderúrgico remanescentes, como por exemplo, a NFS-15(S) e NFS-15(D) contêm HAPs pirogênicos de 3 a 6 anéis, com baixas proporções de misturas complexas não resolvidas de cadeias pesadas (**Figura 43**).

As amostras de resíduo siderúrgico também apresentaram proporções variáveis de hidrocarbonetos de cadeias leves, eluindo as cadeias anteriores a n -C₁₀, que sugerem a presença de gasolina residual, consistente com padrões obtidos em estudos prévios (OUDJIK, 2005; GALPERIN; KAPLAN, 2007). Entretanto, duas amostras de resíduo siderúrgico apresentaram concentrações e características composicionais similares as amostras de *background*, indicando uma possível mistura com poluição urbana comum.

Figura 43 - Padrões cromatográficos de alta resolução (a) e gerados pelo método HAP forense (b) para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostras de solo coletadas no domínio de *background* e na área de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica.

As amostras do domínio residencial também apresentaram características similares as amostras de *background*, e exibiram pequenas diferenças em função da profundidade de amostragem. As concentrações de HTPs C₉-C₄₄ variaram entre 33 mg/kg a 296 mg/kg na porção rasa, de 65 mg/kg a 627 mg/kg no intervalo intermediário e de 146 mg/kg a 562 mg/kg na porção mais profunda, representativa dos solos nativos (Tabela 15, Figura 38a).

Os padrões dominantes de hidrocarbonetos entre as amostras de solo coletadas no domínio residencial são representados predominantemente por HAPs contendo de 3 a 6 anéis aromáticos, com baixas proporções de misturas complexas não resolvidas (Figura 44).

Figura 44 - Padrões cromatográficos de alta resolução (a) e gerados pelo método HAP forense (b) para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostras de solo coletadas no domínio de *background* e na área residencial.

Estes padrões em geral se assemelham em termos de concentrações e características composicionais às amostras de *background* e aos hidrocarbonetos detectados são atribuídos a fuligem e ao piche intemperizado utilizado na cobertura asfáltica (**Figura 40**) (EMSBO-MATTINGLY e LITMAN, 2016; MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006; GOUVÊA JUNIOR; SILVA; BERTOLO; MOURA; EMSBO-MATTINGLY, 2019). Algumas amostras, como a NFS-18(S), NFS-19(D) e a NFS 25(D), exibiram uma baixa abundância de alcanos normais e misturas complexas não resolvidas de cadeia média na fração de $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{28}$, sugerindo a presença de traços de diesel.

A amostra NFS-26(D) provavelmente contém concentrações relacionadas a presença de carvão, evidenciada pela presença de alcanos normais e misturas complexas não resolvidas eluindo nas cadeias entre $n\text{-C}_{10}$ a $n\text{-C}_{35}$.

As amostras de solo do domínio residencial também apresentaram como característica, proporções variáveis de hidrocarbonetos de cadeia leve, anteriores a $n\text{-C}_{10}$ (**Figura 45**), sugerindo a presença de traços de gasolina residual. Desta forma, as amostras coletadas no domínio residencial apresentam coletivamente características composicionais e em termos de concentração, similares às amostras de *background*, misturadas de forma isolada com alguns resíduos relacionados a subprodutos de petróleo de uso residencial e comercial comum. É válido ressaltar que estas assinaturas químicas diferem do padrão esperado para resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, uma vez que estes normalmente apresentam um padrão similar ao verificado em alcatrão de carvão.

Figura 45 - Padrões cromatográficos de alta resolução (a) e gerados pelo método HAP forense (b) para determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos em amostras de solo coletadas no domínio residencial.

7.3 Abordagem Escalonada Nível 2 - Determinação das Assinaturas Químicas de HAPs nas Amostras de Solo

As assinaturas químicas de HAPs ajudam a identificar a presença de padrões independentes de petróleo e combustão, em concentrações menores do que as detectadas nas assinaturas químicas de hidrocarbonetos de alta resolução, visto que o método analítico minimiza muitas interferências.

As concentrações e a distribuição de HAPs forneceram maiores detalhes e especificidades sobre o tipo de petróleo, alcatrão de hulha e condições de *background* urbano nas amostras coletadas.

Por exemplo, HAPs pirogênicos, se formam durante a combustão parcial ou pirólise da matéria orgânica. Um padrão pirogênico dos HAPs apresenta grande abundância de HAPs parentais relativos aos HAPs alquilados, como por exemplo., Naftaleno (**N0**) > C₁-Naftalenos (**N1**) > C₂-Naftalenos (**N2**), antes da degradação. Por outro lado, o petróleo possui um padrão petrogênico de HAPs, que consiste de baixa concentração de HAPs parentais relativos aos HAPs alquilados; como por exemplo., **N0** < **N1** < **N2**. Por fim, HAPs diagenéticos, como reteno e perileno, formam-se naturalmente em sedimentos contendo tipos específicos de matéria orgânica e vegetação deteriorada. Neste contexto, estudos forenses auxiliam na identificação da distribuição e abundância relativa de conjuntos de HAPs com características específicas para auxiliar na identificação da presença de HAPs a partir destas diversas fontes (DOUGLAS *et al.*, 2007).

As assinaturas químicas de HAPs são avaliadas em termos de composição e de concentração. Como exemplo, a concentração total dos 16 HAPs poluentes prioritários da EPA (EPAPAH16) nas amostras de *background* apresentaram concentrações variando entre 0,092 mg/kg a 72 mg/kg (**Tabela 16, Figura 38b**).

Tabela 16 - Características dos HAPs e Hopanos nas amostras de solo.

Amostra	Domínio	EPAPAH16 (mg/Kg)	Hopano (mg/Kg)	N0 /P0	FL0 /PY0	BBF+BJKF /BAP	DBT2 /PA2	T19 /GHI	Descrição
NFS-BG01	Background	72	0,075	0,001	1,27	1,74	0,15	0.020	Solo Ambiente HAP pirogênico 3 a 6 anéis Aromáticos
NFS-BG02	Background	0,092	0,0061	0,023	1,15	2,76	0,49	0.644	Solo Ambiente HAP pirogênico 3 a 6 anéis Aromáticos
NFS-BG03	Background	16	0,13	0,001	1,26	1,89	0,19	0.119	Solo Ambiente HAP pirogênico 3 a 6 anéis Aromáticos
NFS-11(D)	Resíduo Siderúrgico	1,583	1,950	0,262	1,47	1,75	0,71	0.050	Solo Ambiente com alcatrão de carvão residual
NFS-14(D)	Resíduo Siderúrgico	136	10,400	0,057	1,18	1,63	0,44	1.246	Solo Ambiente com coque de carvão residual
NFS-15(S)	Resíduo Siderúrgico	15	0,156	0,023	1,34	2,92	0,72	0.138	Solo Ambiente
NFS-15(D)	Resíduo Siderúrgico	100	0,229	0,045	1,05	1,96	0,18	0.034	Solo Ambiente com coque de carvão residual
NFS-16(D)	Resíduo Siderúrgico	114	0,172	0,044	1,24	1,82	0,14	0.018	Solo Ambiente com coque de carvão residual
NFS-18(S)	Área Residencial	16	NA	0,025	1,36	1,85	0,21	NA	Solo Ambiente
NFS-19(D)	Área Residencial	26	NA	0,017	1,40	1,94	0,49	NA	Solo Ambiente
NFS-20(D)	Área Residencial	70	NA	0,004	1,28	1,70	0,19	NA	Solo Ambiente
NFS-21(D)	Área Residencial	21	0,10	0,076	1,31	1,90	0,17	0.071	Solo Ambiente
NFS-21(D) Duplicata	Área Residencial	22	0,08	0,074	1,30	1,73	0,14	0.042	Solo Ambiente
NFS-21(S)	Área Residencial	1	0,02	0,008	1,30	2,38	0,32	0.199	Solo Ambiente
NFS-25(D)	Área Residencial	14	NA	0,045	1,33	1,89	0,57	NA	Solo Ambiente
NFS-25(S)	Área Residencial	16	NA	0,012	1,30	2,04	0,21	NA	Solo Ambiente
NFS-26(D)	Área Residencial	23	NA	0,114	1,10	1,83	0,16	NA	Solo Ambiente
Óleo Cru	Referência Laboratorial	1,164	150,000	0,550	2,69	ND	2,66	ND	HAP Petrogênico 2 a 4 anéis Aromáticos

Legenda: NA: Não analisado; ND: Não detectado; N0/P0: Razão Naftaleno/Fenantreno; FL0/PY0: Razão Fluoranteno/pireno; BBF+BJKF/BAP: Razão Benzo(b)fluoranteno + Benzo(k)fluoranteno/Benzo(a)pireno; DBT2/PA2: Razão C2-Dibenzofiofenos/C2-Fenantrenos/Antracenos; T19/GHI: Razão Hopano/Benzo(g,h,i)pirileno

Conforme descrito anteriormente, o padrão composicional das amostras de solo de *background* consiste em HAPs pirogênicos, possuindo de 3 a 6 anéis aromáticos (**Figura 39**).

Os processos de combustão e carbonização destroem preferencialmente os HAPs alquilados (barras vermelhas do histograma) e geram resíduos que são enriquecidos em HAPs parentais (barras em vermelho escuro no histograma) (EMSBO-MATTINGLY e LITMAN, 2016; MORRISON, 2000; MORRISON, MURPHY, DOHERTY, 2006; UHLER, STOUT, MCCARTHY, 1999; OUDJIK, 2009; OUDJIK 2009b; ROGERS et al 2002) e são evidenciados pelas diferenças de padrões entre combustíveis fósseis (ex.: carvão, diesel) e subprodutos pirogênicos (ex.: alcatrão de carvão, fuligem, poeira urbana, piche) (**Figuras 39 , 41 e 42**).

Estes dados são consistentes com os obtidos por Stout *et al* (2004), que indicaram que amostras de solos em áreas urbanas e sedimentos coletados em diversas áreas nos Estados Unidos apresentam concentrações de EPAHAPs 16 de 0,1 a 100 mg/Kg, compostas predominantemente por cadeias pesadas de petróleo, contendo HAPs pirogênicos de 3 a 6 anéis aromáticos derivados de fuligem e outras fontes mistas provenientes de escoamento de águas pluviais. Ou seja, os solos no domínio de *background* do Bairro Volta Grande IV são similares em termos de composição e concentração com aqueles verificados em outras áreas urbanizadas.

As concentrações de EPAHAPs16 variaram entre 15 mg/kg e 136 mg/kg (**Tabela 16, Figura 38b**). A amostra NFS-15(S) se enquadra no campo de variação esperado para as amostras de *background* (**Figura 46**), entretanto, as amostras mais profundas apresentam concentrações significativamente superiores que as de *background* (> 74 mg/kg). Provavelmente, esta variação se deve a mistura de concentrações de *background* com pelo menos uma fonte adicional de HAPs em profundidade. Todas as amostras de resíduo siderúrgico possuem HAPs pirogênicos com 3 a 6 anéis aromáticos, com sutis diferenças nos padrões. Muitas destas amostras exibem um ligeiro enriquecimento de **N0**, o que indica a possível presença de alcatrão de carvão misturado com solos de *background*.

Figura 46 - Gráfico de dupla proporção ilustrando a composição de hidrocarbonetos (HTPs x EPAHAPs16) entre amostras de campo e as referências laboratoriais.

Fonte: Adaptado de Douglas *et al* (2007).

As amostras de solo coletadas no domínio residencial combinam em termos de concentração e composição com as amostras de *background*. As concentrações de EPAHAPs16 variaram entre 1,2 mg/kg e 70 mg/kg (**Tabela 16**) e são representativas para os HAPs de *background* e em toda a extensão da área residencial (**Figura 38b**).

Todas as amostras de resíduo siderúrgico possuem HAPs pirogênicos com 3 a 6 anéis aromáticos, com padrões distintos. As razões entre os compostos destacam as diferentes fontes e assinaturas dos HAPs e exibem efeitos mínimos de intemperismo ambiental. Diversas razões observadas foram adequadas para avaliar os dados obtidos no presente estudo.

De acordo com Stout e Wang (2016), combustíveis fósseis que não sofreram processos de combustão, contém baixas proporções de fluoranteno (**FL0**), benzo(b)fluoranteno (**BBF**) e indeno(1,2,3 cd)pireno (**IND**), visto que as condições geoquímicas para formação destes grupos de HAPs de 5 anéis aromáticos não são favoráveis, quando comparadas aos grupos de HAPs que contém 6 anéis aromáticos,

como, por exemplo, pireno (**PY0**), benzo(a)pireno (**BAP**) e benzo(g,h,i)pirileno (**GHI**), respectivamente. A abundância dos grupos de HAPs contendo 5 anéis, tende a aumentar com a exposição a altas temperaturas e ao craqueamento catalítico. Desta forma, os padrões qualitativos dos isômeros de fluoranteno e pireno variam de forma significativa quando expostos a condições pirolíticas, sendo que o petróleo cru e subprodutos tendem a exibir baixas razões de **FL0(PY0)**, enquanto no alcatrão, fuligem, poeira urbana e piche, as razões tendem a ser elevadas.

Portanto, a razão das concentrações de fluoranteno, dividido pelas concentrações de pireno (**FL0/PY0**) é um indicador efetivo para separação de fontes mistas, pois as proporções variam de acordo com o tipo de combustível fóssil (ex.: carvão, gasolina, diesel) e temperatura de combustão (ex.: motores, fogos abertos, fornos industriais, caldeiras). Em geral, a razão de **FL0/PY0** em combustíveis fósseis é menor do que 0,4, processos pirolíticos de baixa temperatura variam de 0,5 a 1,0, e, em processos de alta temperatura excedem 1,0.

A segunda razão de fontes de HAPs também refletem processos pirogênicos. Consiste na soma das concentrações de benzo(b)fluoranteno e benzo(j,k)fluoranteno, dividido pela concentração de benzo(a)pireno (**BBF+BJKF/BAP**).

Segundo Douglas *et al* (2007), o gráfico de dupla proporção de **FL0/PY0** versus (**BBF+BJKF/BAP**) separa efetivamente as fontes de HAPs pesados (**Figura 47**). A precisão destas razões é de aproximadamente 0,1 em ambos os eixos e pode ser evidenciado pelas duplicadas laboratoriais.

Em contraste, as amostras provenientes do aterro industrial e provenientes do domínio de ocorrência de resíduos siderúrgicos refletem a presença de HAPs formados em alta temperatura, portanto, a maior parte das amostras é plotada fora da área com assinatura característica dos solos de *background*.

Esta constatação auxilia na confirmação de que os solos escuros contêm concentrações elevadas de HAPs com a presença de pelo menos uma fonte secundária de HAPs pirogênicos.

Outras razões observadas entre as diferentes fontes concentram-se no grau de decomposição do combustível fóssil que ocorre durante a pirólise.

Segundo Douglas *et al* (2007), as concentrações de dialquil-dibenzotiofenos em relação as concentrações de dialquil-fenantrenos e antracenos (**DBT2/PA2**) diminuem durante a pirolise. De forma similar, a concentração do biomarcador geoquímico, hopano (**T19**) em relação a benzo(g,h,i)pirileno reduzem durante a pirolise. O gráfico de dupla proporção de **DBT2/PA2** e **T19/GHI** indicam a origem dos processos de pirolise em altas temperaturas (**Figura 48**).

Como observado previamente, a variabilidade entre as fontes pirogênicas dos solos de *background* combinam com as amostras coletadas no domínio residencial. Desta forma, os HAPs detectados no domínio residencial são atribuídos ao *background* ambiental regional. As amostras de resíduo siderúrgico e do aterro industrial apresentam resultados composicionais distintos das amostras de *background*, assim sendo, estas amostras contêm concentrações elevadas de HAPs associadas a pelo menos uma fonte secundária de HAPs pirogênicos.

Figura 48 - Gráfico de dupla proporção ilustrando a composição de hidrocarbonetos com índices de combustíveis fósseis ($T19/GHI \times DBT2/PA2$) entre amostras de campo e as referências laboratoriais.

Fonte: Adaptado de Douglas *et al* (2007).

7.4 Abordagem Escalonada Nível 3 - Determinação das Assinaturas Químicas dos Biomarcadores Geoquímicos nas Amostras de Solo

As concentrações de triterpanos e esteranos (Biomarcadores totais ou TBIO) variam de 0,052 mg/kg a 1,0 mg/kg entre as amostras de solo de *background* (**Tabela 17**). As concentrações de TBIO nas amostras de solo residencial também apresentaram concentrações com variações similares, entre 0,12 mg/kg e 1,2 mg/kg.

A maior parte das amostras de resíduo siderúrgico apresentaram concentrações significativamente mais elevadas de TBIO (1,2 mg/Kg a 2,1 mg/Kg), com apenas uma exceção (**Figura 49**).

Essas amostras podem conter concentrações adicionais atribuídas a subprodutos adicionais originários de combustíveis fósseis. A concentração elevada de TBIO no resíduo siderúrgico, verificado na amostra NFS-14(D) (70 mg/kg), é provavelmente associada a presença de óleo mineral. A concentração de TBIO na amostra do aterro industrial NFS-11(D) é de 17 mg/kg e se deve a presença de partículas de carvão não totalmente carbonizado (alcatrão de hulha) presentes no alcatrão de carvão (**Figura 50**).

Os padrões de biomarcadores podem ser utilizados como assinaturas de fontes para os diferentes tipos de produtos de combustíveis fósseis observados na área de estudo. As razões de fontes de biomarcadores são usadas para distinguir as características específicas de um padrão que diferencia as fontes independentes (**Tabela 17**).

Figura 49 - Distribuição das concentrações totais de biomarcadores nas amostras de solo.

Figura 50 - Comparação entre padrões de distribuição das concentrações de TBIO na amostra do aterro industrial NFS 11(D) e referência laboratorial para carvão

As principais diferenças entre os padrões de biomarcadores são indicadas por letra, enquanto pequenas diferenças são indicadas por número. Em resumo, nenhum dos padrões de biomarcadores é idêntico. Os padrões são altamente variados, o que indica o uso de muitos combustíveis fósseis diferentes (por exemplo, carvões e petróleos de diferentes formações geológicas). Esta variabilidade sugere que os HAPs pirogênicos podem ser derivados a partir de diversas fontes (por exemplo, vários tipos de óleo combustível ou carvão). Pode também significar a presença de diferentes produtos petrolíferos (por exemplo, fragmentos de pavimentos, telhas, impermeabilização) encontrados em aterros urbanos.

Tabela 17 - Padrões dos marcadores biogeoquímicos nas amostras de solo.

Amostra	Domínio	Biomarcadores Totais (mg/kg)	$\frac{T4-T6}{T19}$	$\frac{T15}{T19}$	$\frac{T18}{T19}$	$\frac{(S14+S15)}{(S26+S27)}$	$\frac{(S22+S23)}{(S26+S27)}$	Assinatura da Fonte
NFS-BG01(S)	Background	0,64	0,16	0,81	0,045	0,43	0,63	Padrão A1
NFS-BG02(S)	Background	0,052	0,16	0,85	-	0,42	0,60	Padrão A2
NFS-BG03(S)	Background	1,0	0,22	0,76	0,042	0,36	0,68	Padrão A3
NFS-11(D)	Aterro Industrial	17	0,53	0,92	0,037	0,56	0,76	Padrão B
NFS-14(D)	Resíduo Siderúrgico	70	0,17	0,62	0,018	0,70	0,72	Padrão C1
NFS-15(S)	Resíduo Siderúrgico	1,2	0,46	0,87	0,070	0,63	0,75	Padrão C2
NFS-15(D)	Resíduo Siderúrgico	2,1	0,19	0,99	0,041	0,71	0,72	Padrão C3
NFS-16(D)	Resíduo Siderúrgico	1,2	0,11	0,78	0,043	0,67	0,70	Padrão C4
NFS-21(S)	Área Residencial	0,12	0,17	0,83	0,023	0,63	0,62	Padrão D1
NFS-21(D)	Área Residencial	1,2	0,40	0,65	0,12	0,58	1,1	Padrão D2
NFS-21(D) LD	Área Residencial	0,58	0,30	0,67	0,11	0,59	0,86	Padrão D2
Óleo Cru	Referência Laboratorial	1.603	0,95	0,56	-	0,83	0,99	Padrão E
Propriedades do Padrão								
Padrão A	Background	0.05-1.0	0.16-0.22	0.76-0.85	0-0.04	0.36-0.43	0.6-0.68	
Padrão B	Aterro Industrial	17	0,53	0,92	0,037	0,56	0,76	
Padrão C	Resíduo Siderúrgico	1.2-70	0.11-0.46	0.62-0.99	0.02-0.07	0.63-0.71	0.70-0.75	
Padrão D	Área Residencial	0.12-1.2	0.17-0.40	0.65-0.83	0.02-0.12	0.58-0.63	0.62-1.1	
Padrão E	Óleo Cru	1.602	0,95	0,56	0,00	0,83	0,99	

7.5 Abordagem Escalonada Nível 2 – Análise Convencional TO15 para Vapores do Solo

Conforme descrito no **Capítulo 6.4.3**, na área do Bairro Volta Grande IV, foram realizadas 02 campanhas de monitoramento de vapores para determinação analítica segundo o método TO-15A, entre os anos de 2014 e 2015.

Na primeira campanha, realizada entre 2013 e 2014, buscou-se realizar uma caracterização inicial da ocorrência dos vapores do solo ao longo da área do Bairro Volta Grande IV, tanto do ponto de vista químico, quanto com relação a distribuição espacial dos compostos detectados nos diferentes domínios avaliados.

Na segunda campanha, realizada em 2015, buscou-se realizar uma validação adicional das ocorrências verificadas na primeira campanha, principalmente em função das anomalias não condizentes com as concentrações históricas observadas nas amostras de solo e de águas subterrâneas determinadas nos estudos ambientais anteriores realizados entre 2000 e 2013, que indicavam a provável ocorrência de outras fontes potenciais para a liberação de vapores no meio, não relacionadas com a presença de resíduos de origem siderúrgica.

Os resultados obtidos e padrões de ocorrência verificados nestas duas campanhas serão descritos a seguir.

7.5.1 Resultados da Determinação Analítica de Vapores do Solo (*sub slab*) pelo Método TO 15A

Conforme o sumário apresentado na **Tabela 18** e o gráfico ilustrado na **Figura 51**, os resultados analíticos obtidos nas amostras de vapores do solo *sub slab*, indicaram que os 10 COVs mais frequentemente detectados (frequência de detecção entre 93 a 76%), correspondem a aproximadamente 99% da massa média de todos os analitos contemplados pelo método TO 15A. Dentre todos 83 analitos, o Diclorometano (**DCM**) foi o composto com a maior frequência de detecção, ocorrendo em 93% de todas as amostras analisadas, correspondendo a aproximadamente 19% da massa de COVs em fase vapor.

O Diclorometano (**DCM**) também apresentou a maior concentração média entre todos analitos ($201,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e a maior concentração máxima dentre todos os compostos alvo do método analítico ($2027,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 18 - Resumo estatístico dos resultados analíticos das amostras de vapores do solo (*sub slab*) coletadas ao longo do Bairro Volta Grande IV, analisadas segundo o método TO 15A.

Analito	Frequência de Detecção (%)	Concentração Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração Máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Massa Média (%)
Diclorometano	93%	201,01	2027,80	19%
1,2,4-Trimetilbenzeno	92%	41,90	304,70	6%
Etanol	87%	157,94	863,00	20%
Acetona	87%	18,93	185,90	19%
Tolueno	85%	63,45	1527,10	7%
Estireno	84%	150,00	413,90	21%
2-Butanona	83%	12,95	61,20	2%
Naftaleno	83%	82,67	62,00	2%
m-Xilenos	81%	81,33	92,30	3%
Etilbenzeno	76%	76,00	53,50	1%
Total	-	-	-	99%

Figura 51 - Gráfico ilustrando o resumo estatístico dos resultados analíticos das amostras de vapores do solo (*sub slab*), coletadas ao longo do Bairro Volta Grande IV, analisadas segundo o método TO 15A.

Em termos de massa total de COVs, o composto mais representativo é o Estireno (**STY**), que corresponde 21% da massa média de todos os analitos, seguido pelo Etanol (**ETOH**), que é o composto com a terceira maior frequência de detecção (87% das amostras) com uma massa média correspondente a 20%. Destacam-se ainda o 1,2,4-Trimetilbenzeno (**TMB124**), composto com a segunda maior frequência de detecção, ocorrendo em 92% das amostras analisadas e o Tolueno (**T**), que apresentou a segunda maior concentração máxima dentre todos os analitos analisados (1527,10 µg/m³) e uma taxa de frequência de 85%.

Este padrão de ocorrência torna-se mais evidente quando são selecionados os dados provenientes das amostras coletadas na porção superficial do domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica. Conforme os dados relacionados na **Tabela 19**, neste cenário, o 1,2,4-Trimetilbenzeno (**TMB124**) foi detectado em 100% das amostras analisadas, sendo também frequentes as detecções de Etanol (**ETOH**) e Diclorometano (**DCM**), que ocorrem em 95,45% das amostras. Em termos de massa, o Diclorometano (**DCM**) é corresponde a 34% e o Etanol (**ETOH**) a 24%, sendo assim responsáveis por 58% de toda a massa de COVs em fase vapor detectada no domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos. Estas relações podem ser melhor visualizadas no gráfico ilustrado na **Figura 52**.

Tabela 19 - Resumo estatístico dos resultados analíticos das amostras de vapores do solo (*sub slab*) coletadas no domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos, analisadas segundo o método TO 15A.

Analito	Frequência de Detecção (%)	Concentração Média (µg/m³)	Concentração Máxima (µg/m³)	Massa Média (%)
1,2,4 Trimetilbenzeno	100,00%	63,11	304,70	7%
Etanol	95,45%	232,44	863,00	24%
Diclorometano	95,45%	419,14	2027,80	34%
2-Butanona	90,91%	15,39	61,20	1%
1,3,5-Trimetilbenzeno	90,91%	18,02	46,70	2%
m-Xilenos	86,36%	16,06	50,40	2%
Estireno	86,36%	104,85	388,30	13%
Naftaleno	86,36%	20,53	52,50	2%
o-Xilenos	81,83%	11,75	47,00	1%
Tolueno	77,27%	20,93	90,10	3%
Total	-	-	-	90%

Figura 52 - Gráfico ilustrando o resumo estatístico dos resultados analíticos das amostras de vapores do solo (*sub slab*), coletadas no domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica, analisadas segundo o método TO 15A.

O padrão de detecção também é bastante similar quando são analisadas as maiores concentrações médias obtidas ao longo de toda a malha amostral, conforme a listagem das 10 maiores concentrações médias apresentada na **Tabela 20**.

Tabela 20 - Listagem das 10 maiores concentrações médias de COVs detectadas nas amostras de vapores do solo sub slab analisadas segundo o método TO 15A tradicional.

Analito (µg/m³)	Concentração média (µg/m³)
Diclorometano	201,01
Etanol	157,94
Estireno	150,1
Tolueno	63,45
1,2,4-Trimetilbenzeno	41,9
Clorofórmio	28,45
Tetracloroeteno	27,87
m-Xilenos	21,69
Acetona	18,93
Naftaleno	17,43

De uma forma geral, as concentrações de COVs detectadas nas amostras de vapores do solo não condizem com as concentrações observadas no solo e na água subterrânea da área. Tais discrepâncias, como por exemplo, as concentrações frequentes e elevadas em fase vapor de Etanol (**ETOH**), Acetona (**ACET**), Clorofórmio (**CFM**), 1,2,4 Trimetilbenzeno (**TMB124**), 1,3,5-Trimetilbenzeno (**TMB135**), Etilbenzeno (**EB**), Tetracloroeteno (**PCE**) e Tricloroeteno (**TCE**) podem estar relacionadas a presença de tubulações de esgoto ou fontes diversas compatíveis com um cenário de uso e ocupação urbana.

Esta hipótese também é corroborada pela distribuição composicional total das amostras de vapores do solo ilustrada na **Figura 53**, que indica uma predominância de compostos aromáticos (42% da massa total), possivelmente relacionados a vazamentos pontuais de combustíveis, compostos clorados (33% da massa total), comumente atribuídos a produtos de limpeza a seco, desengraxantes ou outros produtos contendo solventes e álcoois (20%), que podem estar associados a rede de drenagem de esgotos e a vazamentos recentes de combustíveis automotivos a base de etanol.

Figura 53 - Análise da distribuição composicional total das amostras de vapores do solo.

Apesar dos padrões de detecção dos compostos individuais serem bastante recorrentes, em termos de distribuição espacial, os resultados das análises não indicaram uma correlação clara entre potencial área fonte, relacionada ao domínio de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica e maiores concentrações detectadas.

Dentre todos 83 os analitos alvo do método, foi verificado em um nível bastante limitado, uma branda correlação entre concentrações em fase vapor e o domínio de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica apenas para os compostos Diclorometano (**DCM**), Naftaleno (**N0**), 1,3,5-Trimetilbenzeno (**TMB135**) e somatório de COVs, conforme os mapas de distribuição ilustrado nas **Figuras 54, 55, 56 e 57**.

Porém, concentrações elevadas também foram observadas em outros locais ao longo do domínio residencial, em áreas distantes do domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos, como é o caso poço de monitoramento PMSS-58, localizado na porção sudoeste do Bairro Volta Grande IV, na Rua 100, onde foi detectada a máxima concentração de Tolueno ($1527,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) verificada em toda a malha amostral. Por se tratar de um destilado de petróleo leve, bastante susceptível aos processos intempéricos, provavelmente esta detecção esteja relacionada a um episódio recente de vazamento pontual de combustível.

Figura 54 - Mapa de distribuição das concentrações de Diclorometano nas amostras de vapores do solo *sub slab*.

Diclorometano ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Figura 55 - Mapa de distribuição das concentrações de Naftaleno nas amostras de vapores do solo *sub slab*.

Naftaleno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Figura 56 - Mapa de distribuição das concentrações de 1,3,5-Trimetilbenzeno nas amostras de vapores do solo *sub slab*.

1,3,5-Trimetilbenzeno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

7.5.2 Resultados da Validação das Amostras de Vapores do Solo (*sub slab*)

Conforme descrito no capítulo anterior, as amostras de vapores de solo (*sub slab*), coletadas durante a campanha de Investigação Detalhada de 2014, apresentaram muitas detecções que não condizem com as concentrações observadas no solo e na água subterrânea da área, incluindo os compostos: Clorofórmio, 1,2,4-Trimetilbenzeno, 1,3,5 Trimetilbenzeno, Etilbenzeno, Tetracloroeteno e Tricloroeteno.

Estas discrepâncias podem estar relacionadas a outras fontes não relacionadas à presença de resíduos de origem siderúrgica, tais como tubulações de esgoto ou fontes diversas compatíveis com um cenário de uso e ocupação urbana.

O objetivo das análises químicas nesta etapa foi avaliar a ocorrência de COVs não relacionados a petróleo, carvão e derivados, que foram verificados nas amostras coletadas na área de ocorrência dos resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, nas demais áreas do domínio residencial e nas amostras de vapores de esgoto coletadas a partir de bueiros existentes ao longo do Bairro Volta Grande IV.

Os resultados das análises de COVs totais obtidos a partir das amostras de vapores subsuperficiais, apresentaram as seguintes concentrações (**Tabela 21**):

- a) domínio residencial: 419 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- b) domínio de ocorrência de resíduos siderúrgicos: 456 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 11.191 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- c) esgotos: 2.788 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 3.277 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabela 21 - Resultados das análises convencionais TO-15 para determinação das concentrações de COV nas amostras de vapores subsuperficiais.

Amostra	Domínio	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	% Cl	% F	% Br	% Ox	% S	% H	M	Sol	Refr	Adv	G
NF-VP-01	Resíduo Siderúrgico	831	5%	1%	0%	11%	3%	80%	-	+	-	-	++
NF-VP-01(D)	Resíduo Siderúrgico	3796	3%	0%	0%	12%	9%	76%	-	+	-	-	++
NF-VP-02(S)	Resíduo Siderúrgico	456	14%	1%	0%	21%	3%	62%	-	+	-	-	++
NF-VP-02(D)	Resíduo Siderúrgico	11191	0%	0%	0%	3%	6%	92%	-	-	-	-	++
NF-VP-05	Área Residencial	419	14%	1%	0%	25%	2%	58%	-	+	-	-	++
NF-SW-01	Esgoto	3277	0%	0%	0%	94%	0%	6%	++	+	-	++	-
NF-SW-03	Esgoto	2788	0%	0%	0%	94%	0%	5%	++	+	-	++	-

Legenda: Cl – Clorados; F – Fluorados; Br – Bromatados; Ox – Oxigenados; S – Sulfonados; H – Hidrocarbonetos; M – Metabolitos; Sol – Solventes; Refr. – Refrigerantes; Adv – Adesivos; G – Gasolina; + detecção; ++ concentração dominante

Estes resultados demonstram que gasolina é a fonte primária de COVs na área de estudo. Parafinas, isoparafinas, aromáticos e oxigenados atribuíveis à gasolina compreendem a maioria dos COVs detectados nas amostras de vapores, conforme o gráfico ilustrado na **Figura 58**.

No entanto, proporções variáveis de solventes não petrolíferos, tais como COVs clorados, bromados, fluorados e/ou oxigenados atribuídos a uma grande variedade de fontes também foram detectados. A **Figura 59** apresenta a distribuição das classes de compostos em cada uma das amostras coletadas na etapa de validação dos resultados das amostras de vapores *sub slab*.

Figura 58 - Análise da distribuição composicional total das amostras de vapores do solo.

Figura 59 - Distribuição por classe de compostos nas análises TO-15 convencionais.

As **Figuras 60 e 61** ilustram as concentrações dos compostos alvo do método TO15 tradicional em formato de histograma para as amostras de vapores de esgoto e do solo, respectivamente e os padrões de referência laboratoriais para gasolina oxigenada e alcatrão. Estes resultados demonstram proporções elevadas de etanol (ETOH) e hidrocarbonetos voláteis derivados de gasolina intemperizada misturada com COVs heteroatômicos normalmente atribuídos a água de esgoto não tratada de municípios.

O dissulfeto de carbono (**CD**) é um dos COVs não derivados de petróleo mais frequentemente detectado em todas as amostras coletadas (**Figuras 60 e 61**). Historicamente, este composto era frequentemente utilizado como solvente industrial, fumigante e inseticida. Atualmente, é utilizado principalmente como solvente de aplicação industrial. Os solventes oxigenados, como acroleína (**ACL**), acetona (**ACET**) e outras cetonas (**2B**, **MIBK** e **MBK**), foram detectados na maioria das amostras, porém de forma mais pronunciada nas amostras de vapores de esgoto (**Figura 60**), sendo que tais concentrações podem estar relacionadas ao uso de adesivos, presentes em materiais de construção e outras aplicações de uso industriais. O acetaldeído (**ACT**), detectado nas amostras de vapor do esgoto, é atribuível à atividade metabólica de bactérias e/ou outros organismos (**Figura 60**).

Figura 60 - Histogramas das concentrações dos COVs alvo do método TO15 tradicional obtidas nas amostras de campo representativas da rede de esgotos e padrões de referência laboratoriais para gasolina oxigenada e alcatrão.

Figura 61 - Histogramas das concentrações dos COVs alvo do método TO15 tradicional obtidas nas amostras de campo representativas dos vapores do solo e padrões de referência laboratoriais para gasolina oxigenada e alcatrão.

Os Clorometanos (**CF**, **DCM** e **CM**) são solventes detectados em baixas concentrações na maioria das amostras de campo, possivelmente relacionados ao uso de decapantes, refrigerantes, propelentes e outros produtos comuns de aplicação automotiva. Os Cloroetenos (**PCE**, **TCE**, **DCE** e **CE**) são recorrentes nas áreas residenciais e de resíduos siderúrgicos e, provavelmente, estão relacionados ao uso de produtos de limpeza a seco, desengraxantes ou outros produtos contendo solventes (**Figura 61**).

Os Freons (**F113**, **DCFM** e **TCTFM**) são comumente detectados em baixos níveis em muitas amostras de campo e provavelmente têm como origem liberações acidentais de fluídos refrigerantes e propelentes no meio ambiente (**Figuras 60 e 61**).

Em uma abordagem mais ampla, a detecção de COVs a partir de fontes relacionadas a subprodutos de petróleo e de produtos não-petrolíferos, corrobora as hipóteses verificadas durante a primeira campanha de monitoramento de vapores, visto que pode indicar vazamentos generalizados de esgoto nas áreas do domínio residencial e de ocorrência dos resíduos siderúrgicos. Alternativamente, os compostos orgânicos não-petrolíferos também podem indicar a infiltração de águas residuais não tratadas provenientes da rede de esgoto para os solos subsuperficiais próximos.

7.6 Abordagem Escalonada Nível 3 – Determinação de Assinaturas Químicas Forenses PIANO em Amostras de Vapores do Solo

Os analitos PIANO incluem os compostos dominantes presentes em gasolina e de solventes de petróleo. Muitos destes COVs foram detectados nas amostras coletadas na área de ocorrência dos resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica, nas demais áreas do domínio residencial e nas amostras de vapores de esgoto coletadas a partir de bueiros existentes ao longo do Bairro Volta Grande IV. Os resultados das análises para determinação de COVs PIANO obtidos a partir das amostras de vapores subsuperficiais, apresentaram as seguintes concentrações (**Tabela 22**):

- a) domínio residencial: 166 µg/m³ a 54.847 µg/m³;
- b) domínio de ocorrência de resíduos siderúrgicos: 351 µg/m³ a 17.365 µg/m³;
- c) esgotos: 3.297 µg/m³ a 3.988 µg/m³.

Tabela 22 - Resultados da análise forense PIANO para a determinação de hidrocarbonetos em amostras de vapores subsuperficiais (EPA TO15M GS/MS)

Amostra	Domínio	Concentração µg/m ³	% P	% I	% A	%t N	% O	% S	% Aditivos	Gasolina	Gasolina Intemperizada /Diesel	Alcatrão
NF-VP-01	Resíduo Escuro	1.204	21%	42%	11%	9%	15%	0%	2%	++	+	ND
NF-VP-01(D)	Resíduo Escuro	5.469	18%	47%	9%	7%	16%	0%	2%	++	+	ND
NF-VP-02(S)	Resíduo Escuro	628	26%	28%	22%	8%	12%	0%	3%	++	+	ND
NF-VP-02(D)	Resíduo Escuro	17.365	27%	40%	8%	13%	11%	0%	0%	++	+	ND
NF-VP-03(S)	Resíduo Escuro	408	38%	13%	23%	4%	11%	0%	11%	++	+	ND
NF-VP-03(S)FD	Resíduo Escuro	351	35%	13%	23%	4%	11%	0%	14%	++	+	ND
NF-VP-03(D)	Resíduo Escuro	506	29%	19%	22%	5%	15%	0%	9%	++	+	ND
NF-VP-04(S)	Resíduo Escuro	3.599	9%	40%	19%	15%	14%	1%	2%	++	+	ND
NF-VP-05	Área Residencial	642	37%	21%	17%	7%	10%	0%	8%	++	+	ND
NF-VP-07	Área Residencial	166	43%	2%	22%	4%	6%	0%	23%	+	++	ND
NF-VP-09	Área Residencial	54.847	12%	47%	2%	35%	4%	0%	0%	++	+	ND
NF-VP-10	Área Residencial	231	31%	5%	24%	1%	5%	1%	33%	+	++	ND
NF-VP-12	Área Residencial	545	27%	18%	21%	5%	19%	0%	10%	+	++	ND
NF-SW-01	Esgoto	3.628	2%	0%	4%	0%	0%	0%	94%	+	++	ND
NF-SW-02	Esgoto	3.988	2%	0%	2%	0%	0%	0%	95%	++	+	ND
NF-SW-03	Esgoto	3.297	1%	0%	3%	0%	0%	0%	95%	++	+	ND

Legenda: P – Parafinas; I – Isoparafinas; A – Aromáticos; N – Naftalenos; O – Oleofinas; S – Enxofre;
+ detecção; ++ - concentração dominante; ND – Não detectado.

Conforme pode ser visualizado no mapa de distribuição ilustrado na **Figura 62**, as concentrações totais de COVs PIANO ocorrem de maneira relativamente uniforme, tanto no domínio residencial quanto na área de ocorrência dos resíduos siderúrgicos, com exceção da amostra NF-VP-09, coletada na porção sudoeste do domínio residencial, que apresentou a maior concentração de COVs dentre todas as amostras historicamente coletadas, evidenciando assim que não existe uma correlação espacial clara entre as maiores concentrações de COVs em fase vapor e o domínio de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica.

Figura 62 - Distribuição das concentrações totais de COVs PIANO detectadas nas amostras de vapores subsuperficiais

As assinaturas químicas dos COVs PIANO permitiram comparar as amostras de campo com as amostras de referência laboratoriais. Estas assinaturas demonstram claramente a presença de gasolina residual nas amostras coletadas ao longo do Bairro Volta Grande IV.

Resíduos de gasolina fresca ou levemente intemperizada foram observados de forma generalizada ao longo do domínio residencial e da área de ocorrência dos resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica. Uma comparação entre as amostras de vapor de solo VP-09, VP-04(S) e a amostra referência de gasolina ilustra os elementos da assinatura PIANO que confirmam a identificação da gasolina (**Figura 63**).

Figura 63 - Comparação das assinaturas químicas PIANO obtidas para as amostras de vapores do solo VP-09 e VP-04(S) e a amostra de referência laboratorial para gasolina aditivada.

A assinatura química da gasolina consiste tipicamente em cadeias parafínicas de $n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_9$, misturadas com isoparafinas, compostos aromáticos leves (BTEX-benzeno, toluento, etilbenzeno e xilenos), naftalenos e oleofinas com fração e peso molecular comparáveis. Assinaturas químicas de gasolina intemperizada e de óleo diesel também foram evidenciadas em algumas amostras, que exibiram elevadas proporções de cadeias parafínicas de $n\text{-C}_{10}$ a $n\text{-C}_{13}$ misturadas com tri e tetra-alquilbenzenos (**Figura 63**).

Estes padrões são evidenciados na maior parte das amostras caracterizadas para determinação da assinatura PIANO. Uma comparação entre a amostra de vapor de solo VP-05 e as amostras de referência de gasolina e diesel, ilustrada na **Figura 64** demonstra os elementos da assinatura PIANO que confirmam a identificação destes combustíveis. Nesta comparação, observa-se que a assinatura química da amostra VP-05 (padrão de distribuição das concentrações conforme o gráfico da amostra VP-05) é similar à união das assinaturas químicas das amostras de referência laboratorial para gasolina e diesel.

Figura 64 - Comparação entre a amostra de vapores de solo VP-05 e assinaturas químicas de referência para Diesel e gasolina.

Os resultados da determinação de assinaturas químicas PIANO também demonstrou que não existe uma associação entre as concentrações residuais de gasolina, que foram verificadas em grande parte das amostras analisadas, e o domínio de ocorrência de resíduos atribuídos as atividades siderúrgicas.

A ocorrência de HAPs pirogênicos em conjunto com traços de gasolina é comumente observada nas amostras dos domínios de *background* da área residencial.

Conforme ilustrado na **Figura 65**, uma comparação entre as amostras de vapores do solo VP-01 (camada superficial) e VP-01 (D) (camada subsuperficial), que foram coletadas no centro do domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica, com a amostra de referência laboratorial para gasolina, demonstra que ambas amostras possuem assinaturas químicas atribuíveis a gasolina, incluindo compostos traçadores, como por exemplo o metil-terc-butil-éter (**MTBE**), pertencente a classe dos aditivos oxigenados de gasolina, que não possuem nenhum tipo de associação com processos ou resíduos originados por meio de processos relacionados a siderurgia.

A ausência de assinaturas químicas de óleo diesel dentre as assinaturas químicas de hidrocarbonetos presentes nas amostras de solo (**Figuras 39, 40, 41, 42, 43,44 e 45**) coletadas nas proximidades das amostras de vapores de solo, sugerem que a mistura de cadeias parafínicas de $n\text{-C}_{10}$ a $n\text{-C}_{13}$ e de tri e tetra-alquilbenzenos estão relacionadas a gasolina intemperizada.

Como exemplo, uma comparação de pares de amostras de solo e de vapores subsuperficiais coletadas em áreas muito próximas, como no caso das amostras VP-02 e S15, VP03 e S16, e VP- 05 e S19, demonstraram que a mistura das cadeias parafínicas de $n\text{-C}_{10}$ a $n\text{-C}_{13}$ e de tri e tetra-alquilbenzenos são derivadas de gasolina intemperizada, sem evidências da presença de óleo diesel.

Ainda, conforme ilustrado na **Figura 65**, compostos como o Naftaleno (**N0**) presentes nas amostras de solo coletadas na área do domínio de ocorrência de resíduos siderúrgicos, foram detectados apenas em concentrações traço nos vapores do solo, ao passo que a composição da gasolina é claramente dominante nas assinaturas químicas determinadas nas amostras de vapores do solo.

Figura 65 - Comparação das amostras de vapor de solo VP-01 e VP-01(D), coletadas na área do domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos com a assinatura química de referência para gasolina

As concentrações muito elevadas de etanol (**ETOH**), álcool isopropílico (**IPA**) e butanol terciário (**TBA**) podem indicar a liberação de combustível automotivo à base de etanol. Estes compostos oxigenados ocorrem em concentrações elevadas e relativamente uniformes nas amostras de vapores do esgoto, conforme pode ser visualizado na **Figura 66**. Estes compostos tendem a evaporar e se dissolver rapidamente em águas subterrâneas, portanto, a alta concentração destes compostos verificadas nos vapores de esgoto sugerem uma liberação recente de gasolina que sofreu pouca ou nenhuma evaporação.

Figura 66 - Distribuição por classe de compostos na análise TO-15 PIANO

Entretanto, a ocorrência simultânea de **ETOH**, gasolina fresca e gasolina intemperizada nas amostras do esgoto e de vapores do solo não é consistente com um episódio de liberação pontual. Os padrões espaciais e de composição sugerem ocorrência de vazamentos de gasolina na área residencial de forma pontual, independente, e ocorrendo periodicamente a longo prazo.

As concentrações mais altas de vapores do solo, derivadas de gasolina fresca, são verificadas na amostra de vapores do solo NF-VP-09, localizada em uma área distante do domínio de ocorrência dos resíduos siderúrgicos (**Figura 67**)

A assinatura química de gasolina, verificada nas amostras de vapores do solo não pode ser associada com migração de compostos dissolvidos em águas subterrâneas, uma vez que as parafinas detectadas nos vapores do solo são compostos hidrofóbicos, que não particionariam para água subterrânea. Portanto, a detecção das parafinas nos vapores do solo indica prováveis episódios de vazamentos pontuais de gasolina.

Desta forma, a presença de **ETOH**, gasolina fresca e gasolina intemperizada na maioria das amostras sugere uma liberação recorrente de gasolina, a longo prazo, que é amplamente distribuída nas áreas residenciais e de ocorrência dos resíduos siderúrgicos (**Figura 66**). Provavelmente esta liberação ocorra por meio da rede de esgotos e de eventuais extravasamentos verificados nos períodos mais chuvosos.

Figura 67 - Localização das amostras de vapores do solo para determinação das assinaturas químicas PIANO, delimitação do domínio de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica e localização da maior concentração de COVs detectada.

A **Figura 68** apresenta a composição volátil das amostras de vapores (DOUGLAS *et al*, 2007) utilizando **(a)** proporções de assinatura de hidrocarbonetos, **(b)** proporção de identificação dos produtos, **(c)** proporções de dissolução da água, e **(d)** proporções de biodegradação. Conforme ilustrado na **Figura 68**, as proporções indicam que as amostras de vapores são agrupadas similarmente e são indicativas de gasolina em vários estados de intemperismo, não possuindo relação com assinaturas químicas esperadas para alcatrão de hulha, que seriam as esperadas para o domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica.

Figura 68 - Comparação entre amostras de vapores e assinaturas químicas de referência (Gasolina e Diesel) baseando-se na proporção composicional dos produtos.

Fonte: Adaptado de Douglas *et al* (2007).

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A utilização de uma abordagem analítica escalonada, para determinação da origem dos hidrocarbonetos observados nas amostras de solo e vapores do solo ao longo do Bairro Volta Grande IV, foi eficaz para verificação das hipóteses que nortearam a presente pesquisa, uma vez que foi possível definir padrões e assinaturas químicas específicas para cada domínio e matriz ambiental avaliada, permitindo assim realizar uma comparação entre padrões laboratoriais de referência e amostras de campo.

A seguir, serão discutidos os principais resultados obtidos para cada matriz avaliada, bem como as relações existentes entre as detecções observadas nas amostras de solo e vapores do solo.

8.1 Origem das Concentrações de Hidrocarbonetos nas Amostras de Solo

Os resultados da determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos nas amostras de solo, permitiram distinguir claramente as características predominantes em cada domínio avaliado, diferenciando as ocorrências associadas as atividades siderúrgicas, daquelas associadas ao *background* natural ou antropogênico, inerentes ao cenário de ocupação urbana existente no Bairro Volta Grande IV.

Em termos composicionais e de magnitude das concentrações, os resultados obtidos nos diferentes níveis da abordagem analítica escalonada indicaram que os solos presentes no domínio residencial são compatíveis em termos composicionais e de concentrações com os solos presentes no domínio de *background*.

As concentrações de HTPs C₉-C₄₄ nas amostras de *background* ambiental variaram de 30 mg/kg a 525 mg/kg, consistindo predominantemente em HAPs pirogênicos (faixa da fuligem) contendo de 3 a 6 anéis aromáticos, com proporções variáveis de cadeias pesadas de hidrocarbonetos (C₂₀+) relacionadas a misturas complexas não resolvidas.

No domínio residencial, as concentrações de HTPs C₉-C₄₄ variaram entre 33 mg/kg a 562 mg/kg, representadas predominantemente por HAPs contendo de 3 a 6 anéis aromáticos, com baixas proporções de misturas complexas não resolvidas.

A amostra residencial NFS-26(D) apresentou uma concentração de 627 mg/Kg de HTPs C₉-C₄₄ e 23 mg/Kg de EPAPAH 16, devido a mistura de solos de *background* e traços de óleo diesel, provavelmente relacionados a episódios de vazamentos pontuais.

As razões de HAPs nas amostras de solo de *background* e do domínio residencial, indicam que os hidrocarbonetos detectados são derivados de fontes com de processos similares de combustão em altas temperaturas (fuligem) ou de carbonização (coquerias).

Conforme descrito anteriormente no **capítulo 7.2.1**, diversas fontes podem contribuir para a presença de concentrações de HTPs nas amostras de *background*, incluindo restos de vegetais provenientes de queimadas, ocorrências naturais de carvão e óleos, uso de veículos (deposição de fuligem e vazamento de combustíveis) e escoamento de águas superficiais em áreas urbanas. Tais fontes podem gerar concentrações de vários milhares de mg/Kg em solos e sedimentos (STOUT e UHLER, 2003).

A foto apresentada na **Figura 69** a seguir, ilustra um exemplo de situação comum verificada ao longo do domínio residencial, onde é possível verificar a ocorrência de vazamentos de óleo e combustível de origem veicular diretamente sobre a cobertura asfáltica, que pode ser associada as concentrações de HAPs e HTPs detectadas nos solos ao longo do domínio residencial, em áreas distantes dos locais onde ocorrem os resíduos associados as atividades siderúrgicas.

As amostras de solo coletadas no domínio de ocorrência de resíduo siderúrgicos contem primariamente misturas de solo de *background*, entretanto são enriquecidas com uma segunda fonte de hidrocarbonetos. As amostras coletadas no intervalo raso do domínio de ocorrência de resíduos compatíveis com a atividade siderúrgica apresentaram concentrações de HTPs C₉-C₄₄ e EPAHAPs de 252 mg/kg e 15 mg/kg, respectivamente, consistindo predominantemente em HAPs pirogênicos contendo de 3 a 6 anéis aromáticos. Estas concentrações se enquadram no campo de variação esperado para as amostras de *background*, entretanto, foram observadas algumas variações que não são compatíveis com as condições esperadas para este domínio.

Figura 69 – Exemplo de vazamentos de origem veicular verificados ao longo do domínio residencial do Bairro Volta Grande IV.

As amostras representativas do intervalo profundo, NFS-15(D), NFS-16(D) e NFS-17(D), apresentam concentrações de hidrocarbonetos significativamente superiores que as amostras de *background*, com concentrações de HTPs C₉-C₄₄ e EPAHAPs de 574 mg/kg e 114 mg/kg, respectivamente, consistindo predominantemente em HAPs pirogênicos contendo de 3 a 6 anéis aromáticos, com um ligeiro enriquecimento de Naftaleno (**N0**). Provavelmente, esta variação se deve a mistura de concentrações também verificadas no domínio de *background* com pelo menos uma fonte adicional de HAPs pirogênicos no intervalo mais profundo.

Este enriquecimento de Naftaleno (**N0**), sugere uma possível mistura com quantidades traço de alcatrão de carvão, comumente presente nos resíduos de origem siderúrgica.

A amostra NFS-14(D) apresenta características distintas, contendo concentrações de HTPs C₉-C₄₄ e EPAHAPs de 11.600 mg/kg e 136 mg/kg, respectivamente, consistindo predominantemente em HAPs pirogênicos, contendo de 3 a 6 anéis aromáticos, atribuíveis a condições ambientais de *background*. A assinatura química obtida nesta amostra, é representativa de uma mistura entre o domínio de *background* e alcatrão de carvão

presente no domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica. Portanto, é provável que traços de alcatrão verificados nesta amostra estejam relacionados a ocorrência de resíduos de origem siderúrgica.

As amostras representativas do domínio industrial, NFS-12(D) e NFS-13(D), apresentaram padrões de assinaturas químicas únicos, eluindo as cadeias entre n -C₂₀ e n -C₄₀ com eluição máxima próxima a cadeia n -C₃₀. Estes padrões são consistentes com óleo lubrificante automotivo e não foram observados nas demais amostras. As amostras do domínio industrial apresentaram concentrações máximas de HTPs C₉-C₄₄ de 8.210 mg/kg. As concentrações de EPAHAPs não foram mensuradas, visto que as assinaturas químicas obtidas nas análises de HTPs em alta resolução indicaram de forma clara que as assinaturas relacionadas a presença de óleo mineral não estavam presentes nas demais amostras coletadas, incluindo as amostras mais próximas do domínio residencial.

Em uma análise mais ampla, estes resultados são consistentes com aqueles obtidos nos estudos ambientais prévios realizados entre os anos de 2000 a 2015, demonstrando que as duas primeiras hipóteses adotadas para o desenvolvimento da presente pesquisa foram confirmadas, ou seja:

1 – Os solos superficiais presentes no domínio residencial do bairro Volta Grande IV se assemelham em composição e em concentrações com os solos de outras áreas urbanas localizadas no município de Volta Redonda, incluindo áreas de *background*, localizadas na margem oposta do Rio Paraíba do Sul.

2 – Os resíduos de origem siderúrgica, possuem concentrações e características composicionais distintas quando comparados aos outros domínios avaliados ao longo do Bairro Volta Grande IV. As assinaturas químicas são relacionadas a presença de escória de aciaria e subprodutos do carvão oriundos de processos carboquímicos e de coqueificação, como por exemplo, alcatrão e hulha de carvão. Estes resíduos estão delimitados em subsuperfície, em uma camada contínua, posicionada a aproximadamente 1,5 metros de profundidade, com espessura média de 1,5 metros, ocupando uma área que corresponde a aproximadamente 10% da extensão total da área do Bairro Residencial Volta Grande IV.

8.2 Origem das Concentrações de Hidrocarbonetos nas Amostras de Vapores do Solo

O uso de uma abordagem analítica escalonada, permitiu realizar uma caracterização detalhada das assinaturas químicas de hidrocarbonetos presentes nos vapores do solo ao longo da área alvo de estudo. Desta maneira, foi possível avaliar as potenciais fontes de emissão de vapores, bem como a sua relação com a presença da camada de resíduos de origem siderúrgica, que ocorre em uma área delimitada, correspondente a 10% da extensão total do Bairro Volta Grande IV.

De uma forma geral, tanto os resultados obtidos no segundo Nível da abordagem escalonada, com a caracterização segundo o método TO-15A para amostras *sub slab* e coletadas em profundidades distintas, quanto os resultados obtidos no Nível 3 com a determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos segundo o método forense PIANO, indicaram que não existe uma relação clara entre as concentrações detectadas em solo e em águas subterrâneas nos estudos anteriores (realizados entre 2000 e 2015), e as concentrações observadas nos vapores do solo.

Apesar dos padrões de detecção dos compostos individuais serem bastante recorrentes, em termos de distribuição espacial, os resultados das análises não indicaram uma correlação clara entre potencial área fonte, relacionada ao domínio de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica e maiores concentrações detectadas.

A distribuição composicional dos vapores do solo verificadas na abordagem escalonada Nível 2, indicou o predomínio de compostos aromáticos (42% da massa total), possivelmente relacionados a vazamentos pontuais de combustíveis, compostos clorados (33% da massa total), comumente atribuídos a produtos de limpeza a seco, desengraxantes ou outros produtos contendo solventes e álcoois (20%), que podem estar associados a rede de drenagem de esgotos e a vazamentos recentes de combustíveis automotivos a base de etanol.

As concentrações muito elevadas de etanol (**ETOH**), álcool isopropílico (**IPA**) e butanol terciário (**TBA**) podem indicar a liberação de combustível automotivo à base de etanol. Estes compostos oxigenados ocorrem em concentrações elevadas e relativamente uniformes nas amostras de vapores do esgoto. Estes compostos tendem a evaporar e se

dissolver rapidamente em águas subterrâneas, portanto, a alta concentração destes compostos verificadas nos vapores de esgoto sugerem uma liberação recente de gasolina que sofreu pouca ou nenhuma evaporação.

Entretanto, a ocorrência simultânea de **ETOH**, gasolina fresca e gasolina intemperizada nas amostras do esgoto e de vapores do solo não é consistente com um episódio de liberação pontual. Os padrões espaciais e de composição sugerem ocorrência de vazamentos de gasolina na área residencial de forma pontual, independente, e ocorrendo periodicamente a longo prazo.

A assinatura química de gasolina, verificada nas amostras de vapores do solo não pode ser associada com migração de compostos dissolvidos em águas subterrâneas, uma vez que as parafinas detectadas nos vapores do solo são compostos hidrofóbicos, que não particionariam para água subterrânea. Portanto, a detecção das parafinas nos vapores do solo indica prováveis episódios de vazamentos pontuais de gasolina.

Desta forma, a presença de **ETOH**, gasolina fresca e gasolina intemperizada na maioria das amostras sugere uma liberação recorrente de gasolina, a longo prazo, que é amplamente distribuída nas áreas residenciais e de ocorrência dos resíduos siderúrgicos. Provavelmente esta liberação ocorra por meio da rede de esgotos e de eventuais extravasamentos verificados nos períodos mais chuvosos.

A gasolina fresca e intemperizada identificada nas amostras de vapor do solo não tem relação com os resíduos de origem siderurgia. As amostras de solo coletadas neste domínio não contêm o perfil de gasolina identificado nas amostras de vapores, como por exemplo, os traços de solventes e produtos químicos caseiros identificados nas amostras de vapores do solo e de esgoto.

Espacialmente, a maior concentração atribuível a gasolina, detectada nos vapores do solo foi observada na amostra VP-09 (**Figura 67**), localizada no lado oposto ao domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica, o que sugere o predomínio de outras fontes.

Frente a estas constatações iniciais, foi conduzida uma avaliação de Nível 3, com o uso de uma abordagem forense PIANO. Os resultados desta etapa indicaram que as amostras de vapores do solo coletadas na área residencial e no domínio de ocorrência de resíduos de origem siderúrgica contém misturas de gasolina fresca ou levemente

intemperizada, misturadas com outros COVs provenientes de uma grande variedade de fontes não relacionadas a presença de subprodutos petrolíferos ou de carvão.

Em geral, as maiores concentrações observadas ocorrem na profundidade equivalente a franja capilar, próximo ao nível d'água. As concentrações de hidrocarbonetos associados a gasolina variam entre $166 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $54,847 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e composicionalmente consistem basicamente em parafinas, isoparafinas, compostos aromáticos, naftalenos e oleofinas misturadas com proporções elevadas de etanol.

As misturas de gasolina com diferentes padrões de intemperismo são consistentes com a presença de fontes múltiplas e independentes de vazamentos, que provavelmente ocorrem ao longo de um período extenso de tempo.

Os COVs não relacionados a petróleo ou a carvão e seus subprodutos refletem a ocorrência de liberações de solventes, adesivos, subprodutos metabólicos, materiais de construção, removedores de pintura, refrigerantes propelentes, produtos de uso automotivo e outras substâncias comumente observadas em esgotos não tratados.

As amostras de vapores de esgoto contêm uma mistura relativamente uniforme de gasolina fresca ou intemperizada misturada a uma grande variedade de subprodutos não petrolíferos ou relacionados a presença de carvão e seus subprodutos (associados a presença de resíduos de origem siderúrgica). Nestas amostras, os hidrocarbonetos relacionados a gasolina apresentaram concentrações variando entre $3.297 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $3.988 \mu\text{g}/\text{m}^3$, consistindo basicamente em parafinas, isoparafinas, compostos aromáticos, naftalenos e oleofinas misturados com proporções elevadas de etanol, cetonas e outros subprodutos de origem metabólica.

Portanto, a determinação das assinaturas químicas nos Níveis 2 e 3 apresentaram resultados similares e foram conclusivos quanto a identificação das características relacionadas a concentração e composição química dos solos e vapores na área de estudo, corroborando a terceira hipótese adotada como premissa inicial para condução da presente pesquisa:

3 – As características químicas dos vapores do solo detectados ao longo do Bairro Volta Grande IV não estão associados a presença de resíduos de origem siderúrgica e se relacionam com fontes difusas, típicas em um cenário urbano.

9 CONCLUSÕES

O uso de uma abordagem analítica escalonada para a determinação de assinaturas químicas de hidrocarbonetos, vem sendo utilizada sistematicamente desde o final da década de 1990 para diferenciar fontes de liberação de contaminantes no meio ambiente. Inicialmente, o foco das pesquisas se concentrou na determinação da origem de hidrocarbonetos detectados em diferentes matrizes ambientais, após grandes acidentes envolvendo principalmente vazamentos de petróleo em grandes campos de exploração, como por exemplo, o acidente da Exxon Valdez, no Alasca, em 1989.

Desde então, técnicas forenses e banco de dados foram desenvolvidos pela indústria do petróleo e foram empregados em outros acidentes ambientais notáveis e de grandes proporções, como por exemplo, na identificação de passivos ambientais decorrentes da Guerra do Golfo, nos anos de 1990, para determinação de responsabilidades sobre passivos ambientais após o Furacão Katrina, em New Orleans, em 2005 e, durante o grande vazamento de petróleo no Golfo do México, de corrente da explosão da plataforma *Deepwater Horizon* em Abril de 2010.

Estas técnicas vêm sendo aprimoradas, permitindo identificar e diferenciar materiais de origem pirogênicos, gerados por combustão de materiais petrogênicos, originados a partir de processos geológicos, tais como carvão, óleo, gás e seus derivados.

Apesar da extensa literatura a nível internacional, a principal aplicação vem sendo focada na avaliação de contaminações relacionadas a vazamentos de petróleo e derivados. Porém, existe uma grande lacuna de dados envolvendo o emprego desta tecnologia para a identificação da origem de hidrocarbonetos associados a carvão e seus subprodutos, notavelmente fundamentais para diversas finalidades industriais, como por exemplo, na indústria siderúrgica, e a sua interação em cenários complexos, com a presença de múltiplas fontes de contaminação não associadas ao uso de subprodutos petrolíferos ou de carvão, como é o caso das áreas urbanizadas.

Considerando estes aspectos, a presente pesquisa se concentrou na determinação das assinaturas químicas de hidrocarbonetos em solo e em vapores do solo, no Bairro Residencial Volta Grande IV, onde diversos estudos ambientais, realizados entre os anos de 2000 e 2015, indicaram a presença de contaminações nestas matrizes ambientais,

potencialmente associadas ao uso pretérito da área e a presença de resíduos de origem siderúrgica que foram identificados em uma parcela da área estudada.

Os resultados da abordagem analítica escalonada indicaram que a camada superficial de solo, presente na área de comum acesso ao bairro, no domínio residencial, apresenta características composicionais e quantitativas similares aquelas verificadas nas condições de *background*, sendo que a origem das concentrações dos hidrocarbonetos detectados nestes domínios está associada a diversas fontes pirogênicas, incluindo restos de vegetais provenientes de queimadas, ocorrências naturais de carvão e óleos, uso de veículos (deposição de fuligem e vazamento de combustíveis) e escoamento de águas superficiais em áreas urbanas.

Os resíduos de origem siderúrgica, foram adequadamente mapeados e delimitados, ocorrendo exclusivamente em uma camada contínua, a aproximadamente 1,5 metros de profundidade, com aproximadamente 1,5 metros de espessura, em uma extensão que corresponde a aproximadamente 10% (18.000 m²) da área total do Bairro Volta Grande IV.

Em termos de composição, os solos verificados neste domínio são constituídos por uma mistura entre os solos característicos da área de *background* associados a subprodutos de origem siderúrgica, como por exemplo, escória de aciaria, metais, HAPs, apresentando concentrações e características composicionais distintas do restante dos solos verificados nos outros domínios ao longo da área de pesquisa.

As análises químicas de alta resolução permitiram também determinar as assinaturas químicas de hidrocarbonetos nas amostras de vapores do solo e vapores de esgoto coletadas ao longo da área de estudo. Os resultados da abordagem escalonada indicaram que os COVs presentes nas amostras de vapores do solo são derivados principalmente de gasolina fresca ou levemente intemperizada, etanol, produtos metabólicos presentes no esgoto bruto não tratado e diversos solventes de uso doméstico, compatíveis com um ambiente urbanizado.

A gasolina identificada nas amostras de vapores do solo não apresenta relação com os resíduos de origem siderúrgica ou da água subterrânea local. A maior concentração de COVs foi detectada em uma área distante do domínio de ocorrência dos resíduos de origem siderúrgica, indicando que não existe uma associação clara entre estas ocorrências. Os dados indicam que a possível fonte de gasolina e compostos associados

à mesma estariam relacionados a vazamentos pontuais deste combustível no Bairro Volta Grande IV e adjacências.

As amostras de vapores de esgoto contêm uma mistura relativamente uniforme de gasolina fresca ou intemperizada misturada a uma grande variedade de subprodutos não petrolíferos ou relacionados a presença de carvão e seus subprodutos (associados a presença de resíduos de origem siderúrgica). Nestas amostras, os hidrocarbonetos relacionados a gasolina consistem basicamente em parafinas, isoparafinas, compostos aromáticos, naftalenos e oleofinas misturados com proporções elevadas de etanol, cetonas e outros subprodutos de origem metabólica.

Desta forma, a presença de etanol, gasolina fresca e gasolina intemperizada na maioria das amostras sugere uma liberação recorrente de gasolina, a longo prazo, que é amplamente distribuída nas áreas residenciais e de ocorrência dos resíduos siderúrgicos. Provavelmente esta liberação ocorra por meio da rede de esgotos e de eventuais extravasamentos verificados nos períodos mais chuvosos.

Em uma análise mais ampla, foi possível concluir que as premissas adotadas como hipóteses iniciais para a condução da presente pesquisa foram confirmadas, ou seja:

- Os solos superficiais no bairro Volta Grande IV se assemelham em composição e concentração com os solos de outras áreas urbanas localizadas no município de Volta Redonda;
- Os resíduos de origem siderúrgica estão delimitados em subsuperfície, em uma área que corresponde a aproximadamente 10% da extensão total da área do Bairro Residencial Volta Grande IV;
- As características químicas dos vapores do solo detectados ao longo do Bairro Volta Grande IV não estão associados a presença de resíduos de origem siderúrgica e se relacionam com fontes difusas, típicas em um cenário urbano.

Além do cumprimento dos objetivos definidos para o desenvolvimento desta pesquisa, este caso ilustra a importância do uso de diferentes linhas de evidência para caracterização ambiental em situações complexas. Estudos geoforenses podem ser aplicáveis em ambientes urbanos onde há a presença de fontes difusas. Além da magnitude das concentrações, é crítico determinar a composição química na matriz

estudada para elaboração de um modelo conceitual robusto, necessário para apropriada tomada de decisão.

Em resumo, esta pesquisa foi pautada na utilização de técnicas geoforenses para distinguir fontes de hidrocarbonetos presentes no solo de uma área urbana com a presença de resíduos de origem siderúrgica. Apesar da vasta literatura existente sobre a utilização de técnicas geoforenses, a maior utilização está relacionada a contaminações originadas por vazamentos de petróleo, principalmente em áreas localizadas fora do Brasil.

Neste contexto, a presente pesquisa contribui com o avanço do uso de ferramentas químicas forenses em diversos cenários, incluindo a identificação de assinaturas relacionadas ao processo siderúrgico em cenários com a presença de múltiplas fontes de contaminação e diversos graus de intemperismo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L. D. V.; JOHNSON, P. C.. Effect of Vapor Source Building Separation and Building Construction on Soil Vapor Intrusion as Studied with a Tree-Dimensional Numerical Model. **Environment Science & Technology**, Arizona State University, Tempe, v. 12, n. 39, p.4550-4561, 2005.
- ABREU, L. D. V.; JOHNSON, P. C.. Simulating the Effect of Aerobic Biodegradation on Soil Vapor Intrusion into Buildings: Influence of Degradation Rate, Source Concentration, and Depth. **Environment Science & Technology**, Arizona State University, Tempe, v. 40, n. 12, p.2304-2315, 2006.
- 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. . Disponível em: < <http://www.api.org/oil-and-natural-gas/environment/clean-water/ground-water/vapor-intrusion/vi-publication/assessing-vapor-intrusion> >. Acesso em: 29 jan. 2018.
- API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **BIOVAPOR-A 1-D Vapor Intrusion Model with Oxygen-Limited Aerobic Biodegradation Version 2.0**. United States Of America: American Petroleum Institute, 2009. 58 p. Disponível em: < <http://www.api.org/oil-and-natural-gas/environment/clean-water/ground-water/vapor-intrusion/vi-publication/assessing-vapor-intrusion> >. Acesso em: 29 jan. 2018.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Air Change in a Single Zone by Means of a Tracer Gas Dilution**. Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standards, 2001. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/E741.htm> >. Acesso em: 29 jan. 2018.
- BAKER, R.J., BAEHR, A.L. ; LAHVIS, M.A.. Estimation of hydrocarbon biodegradation rates in gasoline-contaminated sediment from measured respiration rates. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 41, p.175-192, 2000.
-

BECKLEY, L., GORDER, K., DETTENMAIER, E., RIVERA-DUARTE, I., MCHUGH, T.. On-site gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis to streamline vapor intrusion investigations. **Environmental Forensics**, v. 15, p.234-243, 2014.

BOZKURT, O.; PENNEL, K.G; SUUBUERG, E.M..Simulation of the vapor intrusion process for nonhomogeneous soils using a three-dimensional numerical model.

Groundwater Monitoring and Remediation, v. 29, p.92-104, 2009.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2. ed. São Paulo: Cetesb, 2001. 389 p.

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: 29 jan. 2018.

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: 29 jan. 2018.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria Nº 38/2017/C**. São Paulo, CETESB. 2017. 65 p. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

CHIARANDA, E. S. **Volatilização dos compostos BTEX em ambientes subsuperficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas**. Florianópolis, 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **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.

DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **816**: Feltafprøvning 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: 29 jan. 2018.

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, Robin 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.

DEVAULL, George E.. Indoor Vapor Intrusion with Oxygen-Limited Biodegradation for a Subsurface Gasoline Source. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 9, p.3241-3248, 2007.

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

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

EKLUND, B., SIMON, M., Concentration of tetrachloroethylene in indoor air at a former dry cleaner facility as a function of subsurface contamination e a case study. **Journal of Air Waste Management**, v 57, 753-760, 2007.

EKLUND, B. Typical spatial and temporal variability in vapor intrusion data sets and implications for regulatory policy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON REMEDIATION OF CHLORINATED AND RECALCITRANT COMPOUNDS, 7., 2010, Monterey. **Proceedings...** . Monterey: Batelle, 2010.

EMSBO-MATTINGLY, Stephen D. and LITMAN, Eric. Polycyclic aromatic hydrocarbon homolog and isomer fingerprinting. In: Stout, S.A. and Wang, Z. **Standard Handbook of Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification**, 2. ed. Boston: Elsevier Publishing Co. 2016. P. 255-312.

ENTECH INSTRUMENTS (Califórnia). **Soil Gas**: Sampling Solutions. 2018. Disponível em: <<https://www.entechinst.com/featured-products/Soil-Gas-Monitoring-Solutions/Chameleon>>. Acesso em: 30 out. 2018.

FISCHER, D; UCHRIN, C.G.. Laboratory simulation of VOC entry in to residence basements from soil gas. **Environment Science & Technology**, v 30 p.2598-2603, 1996.

HERS, I; ATWATER, J; LI, L; ZAPF-GILJE, R.. Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. **Journal of Contaminant Hydrology**, v 46 p.233- 264, 2000.

MENDOZA, C.A.; FRIND, E.O.. Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone. 1. Model development. **Water Resources Research**, v 26 p. 379-387, 1990.

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

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.

GARBESI, K.; SEXTRO, R.G..Modeling and field evidence of pressure-driven entry of soil gas into a house through permeable below-grade walls. **ES and T Contents**, v 23, 1481-1487, 1989.

GEOVARIANCES (França) (Org.). **Kartotrak**. 2014. Disponível em: <<https://www.geovariances.com/en/software/kartotrak-software-contamination-characterization/>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

GOUVÊA, J. C. R. G. Jr. 2011. **Influência dos parâmetros do meio físico sobre as concentrações de referência para intrusão de vapores de BTEX em ambientes fechados**. 2011. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Tecnologias Ambientais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2011.

GOUVÊA JÚNIOR, José Carlos Rocha; BERTOLO, Reginaldo Antônio; HART, Sasha Tom. 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, 15 dez. 2018. Lepidus Tecnologia. <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v18i2.12307>.

GOUVÊA JUNIOR, José C. R.; SILVA, Fernando Simão e; BERTOLO, Reginaldo A.; MOURA, Tiago R.; EMSBO-MATTINGLY, Stephen. Environmental Forensic Investigation in the Residential Neighborhood Volta Grande IV, Volta Redonda, RJ, Brazil, Using TPH and PAHs Analyses in Soil Samples. **Journal Of Environmental Protection**, [s.l.], v. 10, n. 07, p. 972-991, 2019. Scientific Research Publishing, Inc..
<http://dx.doi.org/10.4236/jep.2019.107058>.

GORDER, K.A., DETTENMAIER, E.M.. Portable GC/MS methods to evaluate sources of CVOC contamination in indoor air. **Ground Water Monitoring**, v 31, 113-119, 2011.

GUO, Y., HOLTON, C., LUO, H., DAHLEN, P., GORDER, K., DETTENMAIER, E., JOHNSON, P. Identification of alternative vapor intrusion pathways using controlled pressure testing, soil gas monitoring, and screening model calculations. **Environmental Science & Technology**. 49 (22), 13472-13482, 2015.

HARTMAN, Blayne. How to Collect Reliable Soil-Gas Data for Upward Risk Assessments: Part 2: Surface Flux-Chamber Method. **Lustline Bulletin**. New England, p. 14-34. ago. 2003.

HEALTH CANADA. **FEDERAL CONTAMINATED SITE RISK ASSESSMENT IN CANADA, PART VII**: Guidance for Soil Vapour Intrusion Assessment at Contaminated Sites. Ottawa: Health Canada, 2010. 152 p. Disponível em:

<<https://www.canada.ca/en/health-canada.html>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A.C.; SILVA, L.C.; CAMPOS NETO, M.C.; TROUW, R.A.J. A evolução tectônica da Província Mantiqueira. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO NEVES, B.B. (Coords.), **Geologia do continente sul-americano**: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, p. 203-234, 2004

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

ITRC - THE INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline**. Washington D.C: The Interstate Technology & Regulatory Council, 2007. 172 p. Disponível em: <
<https://www.itrcweb.org/documents/VI-1.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

ITRC - THE INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **Petroleum Vapor Intrusion: Fundamentals of Screening, Investigation and Management.**

Washington D.C: The Interstate Technology & Regulatory Council, 2014. 391 p.

Disponível em: < <https://www.itrcweb.org/PetroleumVI-Guidance/>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

JOHNSON, P. C.; ETTINGER, R. A.. Heuristic Model for Predicting the Intrusion Rate of Contaminant Vapors into Buildings. **Environmental Science & Technology**, Houston, v. 25, n. 8, p.1445-1452, 1991.

JOHNSON, P.C.; KEMBLOWSKI, M.W; JOHNSON, R.L.. Assessing the significance of subsurface contaminant vapor migration to enclosed spaces: site-specific alternatives to generic estimates. **Soil and Sediment Contamination**, v 8 p. 389-421, 1999.

JURY, W.A.; SPENCER, W.F.; FARMER, W.J.. Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. **Journal of Environmental Quality**, v 13 p. 567-572, 1984.

JURY, W.A.; RUSSO, D.; STREILE, G.; EL ABD, H.. Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. **Water Resources Research**, v 26 p. 13-20, 1990.

KIENBUSCH, M. R.. **Measurement of Gaseous Emission Rates from Land Surfaces Using An Emission Isolation Flux Chamber: Users Guide.** Austin: US EPA, 1986. 58 p.

LANGELAND, M., HYLDEGAARD, W., KREILGAARD, S . **Metoder til sporing af indtrængningsveje for poreluft til indeklima.** Danish EPA, 2014, 46 p.

LOLL, P.; LARSEN, C.; GRØN, M.. Opløsningsmidlers vej til indeklimaet. **Vand & Jord** v 3 p. 93-96, 2008.

LOLL, P; LARSEN, P; LARSEN, C. Tracking vapor intrusion pathways e an active tracer gas test. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON REMEDIATION OF CHLORINATED AND RECALCITRANT COMPOUNDS, 7., 2010, Monterey. **Proceedings...** . Monterey: Batelle, 2010.

LOLL, P. et al. Tracer estimation of attenuation factors at vapor intrusion sites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON REMEDIATION OF CHLORINATED AND RECALCITRANT COMPOUNDS, 10., 2016, Palm Springs. **Proceedings...** . Palm Springs: Batelle, 2016.

LUNDEGARD, P. D.; JOHNSON, P. C.; DAHLEN, P.. Oxygen Transport From the Atmosphere to Soil Gas Beneath a Slab-on-Grade Foundation Overlying Petroleum-Impacted Soil. **Environmental Science & Technology**, Fullerton, v. 42, n. 15, p.5534-5540, 2008.

MASSMANN, J.; FARRIER, D.F.. Effects of atmospheric pressure on gas transport in the vadose zone. **Water Resources Research**, v 28, p. 777-791, 1992.

MCALARY, T.; NICHOLSON, P. J.; LEE, Y. K., BERTRAND, D. D.; TRUPP, G.. ***High purge volume sampling e a new paradigm for subslab soil gas monitoring.*** Groundwater Monitoring. 2010, 32, (2), 73-85.

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.E.; BECKLEY, L.; BAILEY, D.; GORDER, K.; DETTENMAIER, E.; RIVERA-DUARTE, I.; BROCK, S.; MACGREGOR, I.C.. Evaluation of vapor intrusion using controlled building pressure. **Environment Science & Technology**, v 46, p. 4792-4799, 2012.

MCHUGH, T.; BECKLEY, L.; BAILEY, D. ***Influence of shallow geology on volatile organic chemical attenuation from groundwater to deep soil gas.*** Groundwater Monitoring. 2013, 45, 92-100.

MCHUGH, T.; LOLL, P ; EKLUND, B ; ***Recent advances in vapor intrusion site investigations.*** Journal of Environmental Management, 2017, 1-10.

MORRISON, Robert 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, Brian; MORRISON, Robert. **Introduction to Environmental Forensics.** 3. ed.: Academic Press, 2014. 704 p.

NEGRÃO, André Pires et al. Mapa geológico do cenozoico da região da bacia de Volta Redonda (RJ, segmento central do Rifte Continental do Sudeste do Brasil): identificação de novos grabens e ocorrências descontínuas, e caracterização de estágios tectonossedimentares. **Brazilian Journal of Geology**, [s.l.], v. 45, n. 2, p.273-291, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/23174889201500020007>.

NEW JERSEY. Diane Groth. NJDEP Vapor Intrusion Committee (Org.). **Vapor Intrusion Guidance**. New Jersey, 2005. 283 p. Disponível em: <
<http://www.nj.gov/dep/srp/guidance/vaporintrusion/>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **TECHNICAL GUIDANCE DOCUMENT**: Commingled Plume Technical Guidance Document. 1 ed. New Jersey, 2017. 105 p. Disponível em:
<http://www.nj.gov/dep/srp/guidance/srra/commingled_plume_guidance.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2018.

NEW YORK. United Nations. Department Of International Economic And Social Affairs. **PATTERNS OF URBAN AND RURAL POPULATION GROWTH**. New York: United Nations Publication, 1980. 184 p. Disponível em:
<[https://esa.un.org/unpd/wup/Archive/Files/studies/United%20Nations%20\(1980\)%20-%20Patterns%20of%20Urban%20and%20Rural%20Population%20Growth.pdf](https://esa.un.org/unpd/wup/Archive/Files/studies/United%20Nations%20(1980)%20-%20Patterns%20of%20Urban%20and%20Rural%20Population%20Growth.pdf)>. Acesso em: 29 ago. 2018.

NICOLE BRASIL - NETWORK FOR INDUSTRIALLY CONTAMINATED LAND IN LATIN AMERICA. José C. R. Gouvêa. 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.

OLSON, D.A.; CORSI R.L.. Characterizing exposure to chemicals from soil vapor intrusion using a two-compartment model. **Atmospheric Environment**, v 35, p. 4201-4209, 2001.

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

OUDIJK, G. 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.

OUDIJK, G. 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.

PATTERSON, B.M., ARAVENA, R., DAVIS, G.B., FURNESS, A.J., BASTOW, T.P., BOUCHARD, D.. Multiple lines of evidence to demonstrate vinyl chloride aerobic biodegradation in the vadose zone, and factors controlling rates. **Journal of Contaminant. Hydrology**, v 153, p. 69-77, 2013.

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.

PICONE, Sara. **Transport and biodegradation of volatile organic compounds: influence on vapor intrusion into buildings**. 2012. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso Socio-economic and Natural Sciences Of The Environment, The Netherlands Research School For The Socio-economic And Natural Sciences Of The Environment, Wageningen University, Wageningen, 2012.

PLANTZ, Gina 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.

RIIS, C. et al. Vapor intrusion through sewer systems: migration pathways of chlorinated solvents from groundwater to indoor air, G-021, in remediation of chlorinated and recalcitrant Compounds. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON REMEDIATION OF CHLORINATED AND RECALCITRANT COMPOUNDS, 7., 2010, Monterey. **Proceedings...** . Monterey: Batelle 2010.

ROGERS, S.W., ONG, S.K., KJARTANSON, B.H., GOLCHIN, J.. Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v 6, p. 141-155, 2002.

[http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)1090-025x\(2002\)6:3\(141\)](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)1090-025x(2002)6:3(141)).

SCHUVER, H.J., STECK, D.J.. Cost-effective rapid and long-term screening of chemical vapor intrusion (CVI) potential: across both space and time. **Remediation Journal**, v 25, p. 27-53, 2015.

SCHMIDT, K., AUGENSTEIN, T., HEIDINGER, M., ERTI, S., TIEHM, A.. Aerobic biodegradation of cis-1,2-dichloroethene as sole carbon source: stable carbon isotope fractionation and growth characteristics. **Chemosphere**, v 78 p. 527-532, 2010.

SEBASTIAN, Walter. Kontrol af indeklimasikring ved termografi med undertryk: Et metodestudie. In: ATV JORD OG GRUNDTVAND - TEMADAG 9. MARTS 2009 - PORELUFT OG INDEKLIMA, 1., 2009, Copenhagen. **NIRÁS**. Copenhagen: Bygge Og Miljøteknik A/s, 2009. p. 1 - 22. Disponível em: <<http://www.atv-jord-grundvand.dk/>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

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.

STOUT, Scott A.; WANG, Zhendi (Org.). **Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprint and Source Identification**. 2. ed. London: Academic Press Elsevier, 2016.

STOUT, S.A., UHLER, A.D.. Distinguishing “Background” Hydrocarbons from Contamination Using Chemical Fingerprinting. **Environmental Claims Journal**, 15, 241-259, 2003.

TEIXEIRA, Cláudia 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.

THE INSTITUTE OF PETROLEUM. **P5-018/TR**: Vapour Transfer of Soil Contaminants. 2002. 118 p. Disponível em: <<http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20100408233916/http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SP5-018-TR-e-p.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

TILLMAN, J.F.D; WEAVER, J.W.. Temporal moisture content variability beneath and external to a building and the potential effects on vapor intrusion risk assessment. **Science of the Total Environment**, v 379 p. 1-15, 2007.

TURCZYNOWICZ, L., PISANIELLO, D., WILLIAMSON, T.. Health risk assessment and vapor intrusion: a review and Australian perspective. **Human and Ecological Risk Assessment**, v 18, p. 984-1013, 2012.

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 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **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: 13 mar. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **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: 11 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **Draft Guidance for Evaluating the Vapor Intrusion to Indoor Air Pathway from Groundwater and Soils**. United States of America: United States Environmental Protection Agency, 2002. 53 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **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 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SW-846**: U.S. EPA Method 8260C – Volatile Organic Compounds (VOCs) by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS). 3 ed. Washington, Dc: United States Environmental Protection Agency, 2006. 92 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8260c.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **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: 11 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **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: 29 jan. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **Technical Guide for Addressing Petroleum Vapor Intrusion at Leaking Underground Storage Tank Sites**. United States of America: United States Environmental Protection Agency, 2015. 129 p. Disponível em: < <https://www.epa.gov/ust/technical-guide-addressing-petroleum-vapor-intrusion-leaking-underground-storage-tank-sites>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **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: 11 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SW-846**: EPA Method 8270E (SW-846): Semivolatile 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: 11 fev. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **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: 11 fev. 2019.

VALERIANO, Cláudio de Morisson *et al.* **Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara SF.23-Z-B-IV**: estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000. Belo Horizonte, CPRM: Serviço Geológico do Brasil - CPRM, 2012. Mapa Geológico. Escala 1:100.000.

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=NRMRL&dirEntryId=65164>. Acesso em: 11 fev. 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.

WAITZ, M.;FREIJER, J.I.; KREULE, P.;SWARTJES, F.A..**The VOLASOIL risk assessment model based on CSOIL for soils contaminated with volatile compounds**. Netherlands: National Institute for Public Health and The Environment, 1996.

WANG, Zhendi; FINGAS, Mervin 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>.

WANG, Zhendi; FINGAS, Merv F.. 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: 30 ago. 2018.

WANG, Zhendi et al. Forensic fingerprinting and source identification of the 2009 Sarnia (Ontario) oil spill. **Journal of Environmental Monitoring**, [s.l.], v. 13, n. 11, p.3004-17, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1em10620a>. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21956546>>. Acesso em: 30 ago. 2018.