UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Boas Práticas de Laboratório: Aplicação para Avaliar o Impacto
Ambiental Causado pelo Derrame de Derivados de Petróleo**

Leonardo Antonio Valentin

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos como parte
dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciências (Química
Analítica)

Orientadora: Prof^a Dra. *Maria Olímpia de Oliveira Rezende*

São Carlos

2006

Dedico esta obra ao grande amor da minha vida.

Obrigado por fazer parte da minha vida e pela ajuda e incentivo para superar mais esta fase.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela saúde, paz e fé que ele acrescentou em minha vida.

A minha mãe Inês, meu pai Cloves e meu irmão Clever, que foram colaboradores diretos para conclusão desta obra, e aos demais parentes que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

A Leny, por ter sido a primeira pessoa a acreditar em meu trabalho, e ao pessoal do Laboratório de Resíduos Químicos, Flávio, Salsicha, Tucano.

Ao grupo de Química Ambiental, Dra Maria Diva, Jussara, Maurício, Alan, Joel, Elke, Paula, Marcelo, Mônica, Fernanda, Lurdinha, Claudemir, Sônia, Frank, Rossini, Karina, Tiago.

Ao pessoal da Bioagri Ambiental (Piracicaba), Débora, Max, Graziela, Marcelo, Eliane, Júlio, Bonito, Nádia, Xuxa, Luci, Mariana, Cristiano, Ricardo, Binho, Jorge, Renato, César, Rafael, Luiz, Tetsuo (Sr Miague), Airton, Tiago, Mateus, Luizmar, Daniel, Eduardo, Gilmar, Simone.

Aos meus amigos Fabiana, Fellipe, Devaldo, Rosemari.

A minha orientadora Marió, pela oportunidade, confiança, incentivo e amizade.

A todos que contribuíram para que esta pesquisa se realizasse.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
RESUMO	ii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 - Contaminação por derivados de petróleo	1
1.2-Comportamento das Fases dos Hidrocarbonetos	3
1.2.1-Hidrocarbonetos em fase adsorvida	4
1.2.2- Hidrocarbonetos em Fase Dissolvida	5
1.2.3- Hidrocarbonetos em Fase Livre	7
1.2.4- Hidrocarboneto em Fase de Vapor	8
1.2.5- Transferência de Massa	11
1.2.6- Movimento de Vapores na Zona Não Saturada	11
1.3-Características dos Contaminantes	13
1.3.1-Gasolina	14
1.3.2-Óleo Diesel	18
1.4-Metodologia desenvolvida pelo ministério da habitação, planejamento e meio ambiente da Holanda	22
1.5- Metodologia adotada para o Estado de São Paulo	26
1.6- Legislação vigente e valores orientadores propostos pela CETESB para solo e águas subterrâneas para alguns hidrocarbonetos de petróleo	29
1.6.1- Portarias Nº 36/GM de 19 de janeiro de 1990 e Nº 1469, de 29 de dezembro de 2000 – Ministério da Saúde	29
1.6.2- Valores de referência de qualidade e de intervenção para o	

solo e água subterrânea no estado de São Paulo	30
1.7- Boas Práticas de Laboratório (BPL)	35
1.7.1 – Histórico	35
1.7.2. Organização e pessoal da instalação de ensaio	36
1.7.3. Programa de garantia da qualidade	42
1.7.4. Instalações	42
1.7.5. Equipamentos, materiais e reagentes	42
1.7.6. Sistemas de ensaio	43
1.7.7. Substâncias para estudo e de referência	44
1.7.8. Procedimentos habituais de funcionamento	44
1.7.9. Execução do estudo	45
1.7.10. Elaboração de relatórios do estudo	45
1.7.11. Armazenamento e conservação de registros e materiais	45
1.8-Cromatografia	47
1.8.1-Cromatografia Líquida de Alta Eficiência CLAE	49
1.9- Headspace	50
1.9.1-Histórico	50
1.9.2- Descrição da técnica	51
1.9.3- Princípios básicos da técnica	52
1.9.4- Métodos de análise por headspace	54

1.10-Extração dos analitos	55
1.10.1-Extração em fase sólida (SPE)	56
1.11-Espectroscopia de fluorescência	57
1.12-Detector de absorvância no ultravioleta e no visível	59
1.13-Detecção por ionização de chamas (D.I.C OU F.I.D)	60
2.OBJETIVOS	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1- Metodologia analítica utilizada para análise de HPAs	63
3.1.1-Solução-padrão de referência dos HPAs	63
3.1.2- Determinação do intervalo de linearidade para os HPAs	63
3.1.3- Limites de detecção e quantificação para os HPAs	64
3.1.4- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método para os HPAs	65
3.1.5-Extração dos HPAs em solo	65
3.1.6- Extração dos HPAs em água	66
3.1.7- Quantificação das amostras	66
3.1.8- Condições cromatográficas otimizadas para determinação dos HPAs	67
3.2- Metodologia analítica utilizada para análise de btex	68
3.2.1- Solução-padrão de referência para os BTEX	68
3.2.2- Determinação do intervalo de linearidade para os BTEX	69
3.2.3- Avaliação da sensibilidade: Limite de Detecção e Quantificação para os BTEX	69

3.2.4- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método para os BTEX	69
3.2.5- Extração dos BTEX	70
3.2.6- Quantificação das amostras	70
3.2.7- Condições cromatográficas otimizadas para determinação dos BTEX	70
3.2.8- Análise estatística dos dados	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1- Curva analítica dos HPAs	72
4.1.1.- Avaliação da Sensibilidade: Limites de Detecção e Quantificação para os HPAs	80
4.1.2.- Eficiência do método analítico para determinação dos HPAs	81
4.2.- Curvas Analíticas dos BTEX	85
4.2.1 - Avaliação da Sensibilidade: Limites de Detecção e Quantificação para os BTEX	88
4.2.2. - Eficiência do método analítico para determinação dos BTEX	89
4.3- Boas práticas de laboratório	91
4.3.1- Instalações	91
4.3.2- Equipamentos, materiais e reagentes	92
4.3.3- Substâncias para estudo e de referência	100
4.3.4- Procedimentos habituais de funcionamento	101
4.3.5- Armazenamento e conservação de registros e materiais	102
4.4- As sobras de amostragens	102

5. CONCLUSÕES	104
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Composição de uma gasolina regular americana	15
TABELA 2- Concentração e fração molar para alguns HPAs de um óleo diesel comercial da Petrobrás	20
TABELA 3- Padrões de potabilidade estabelecidos pelas portarias Nº36/GM de 19/01/1999 e Nº1469 de 29/12/2000-Ministério da Saúde	30
TABELA 4- Valores de referência de qualidade para água subterrânea segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM para amostras de água	31
TABELA 5- Valores de referência de qualidade para solos segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM	32
TABELA 6- Valores orientadas para água subterrânea no estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo	33
TABELA 7- Valores orientadas para solos no estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo	33
TABELA 8- Valores S e I para HPAs, na avaliação de solo/sedimento apresentados na Lista Holandesa (concentração em mg kg ⁻¹)	34
TABELA 9- Limites de quantificação e detecção para os HPAs	81
TABELA 10- Porcentagens obtidas na recuperação dos HPAs em solo	82
TABELA 11- Resultados obtidos das porcentagens de recuperação para extração dos HPAs em água	83

TABELA 12- Concentrações correspondentes aos pontos 1, 2 e 3 das tabelas anteriores	84
TABELA 13- Limites de detecção e quantificação dos BTEX	89
TABELA 14- Resultados das porcentagens para a recuperação dos BTEX	90

RESUMO

O meio ambiente vem sofrendo diariamente com problemas relacionados a vazamentos, derramamentos e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento de petróleo e seus derivados. Em um derramamento e/ou vazamento de combustível, uma das principais preocupações é a contaminação dos aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de água subterrânea vem crescendo em todo o Brasil, já que a maioria dos postos possui mais de dez anos. Com isso, este estudo tem como objetivo contribuir na segurança, confiabilidade e qualidade nas determinações de contaminantes (BTEX e HPAs) em solo e água provenientes de derrames de derivados de petróleo. Para isso, foram aplicadas metodologias analíticas para determinação destes compostos tomando como base os métodos da EPA.

Com relação a segurança e confiabilidade nos resultados, foi proposto a aplicação das BPL nos tópicos que possuem relação com o tema.

Foi indicado, segundo a literatura, um método de descontaminação das sobras de amostragem que pode ser incluído na rotina de trabalho dos laboratórios.

ABSTRACT

The environment is suffering daily with problems related to leaks, spillings and accidents during the exploration, refinement, transport and operations of storage of petroleum and yours derived.

In a spilling and/or leak of fuel, one of the main concerns is the contamination of the watery ones that are used as source of water supply for human consumption. The concerns related to the potential of contamination of underground water are growing throughout Brazil, since most of the gas stations possesses more than ten years. With that, this study has as objective contributes in the safety, reliability and quality in the determinations of pollutants (BTEX and PAHs) in soil and water coming of hemorrhages of derived of petroleum.

For that, they were applied analytical methodologies for the determination of these pollutants taking as base the methods of EPA.

Regarding safety and reliability in the results, the application of GLP was proposed in the topics that possess relationship with the theme.

It was indicated, according to the literature, a method of treatment of the polluted sampling surpluses, that it can be included in the routine of work of the laboratories.

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Contaminação por derivados de petróleo

O meio ambiente vem sofrendo diariamente com problemas relacionados a vazamentos, derramamentos e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento de petróleo e seus derivados. Segundo dados da U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA 1999), estima-se que existam mais de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos. Destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados de acordo com as legislações federais. Mesmo assim, mais de 250.000 casos de vazamentos já foram identificados e mais de 97.000 ações remediadoras foram implementadas. Semanalmente, mais de 1.000 novos vazamentos estão sendo encontrados em todo o território norte-americano.

Segundo a AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP(ANP, 2004), no Brasil existem 13 refinarias, 19 terminais marítimos e 20 terminais terrestres, 100 bases de distribuição, 179 distribuidoras, aproximadamente 30.000 postos de revenda e um consumo de 1.600 mil barris/dia de produtos derivados de petróleo. As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de água subterrânea por derramamento de combustíveis vem crescendo em todo o Brasil, já que a maioria dos postos possui mais de dez anos. Quando ocorre um derramamento de contaminantes orgânicos em subsuperfície pode ser observada a formação de cinco fases, classificadas como: livre, residual, vapor, dissolvida e adsorvida. As duas primeiras correspondem ao produto puro em subsuperfície, com a diferença de que na fase livre o produto apresenta mobilidade, podendo fluir e ser retirado por

bombeamento, ao passo que a fase residual corresponde a gotas ou agrupamento de várias gotas isoladas no meio poroso, não móveis. A fase de vapor é representada pelo produto volatilizado e presente na zona não saturada do aquífero. A fase dissolvida corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea e por ela transportado. E, finalmente, a fase adsorvida corresponde às moléculas de produto que se aderem às partículas sólidas do aquífero, preferencialmente matéria orgânica e argilas, nessa ordem. Alguns autores consideram também que as fases adsorvida, residual e de vapor formam uma única fase denominada adsorvida. Os contaminantes transitam de uma fase para outra, e a sua permanência em cada fase é regida por propriedades físico-químicas.

Em um derramamento e/ou vazamento de combustível, uma das principais preocupações é a contaminação dos aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (a seguir será apresentada em detalhes, cada uma das fases acima citadas). Os custos da recuperação segundo a U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, para a extração do combustível e o tratamento do solo na área do posto de serviço e nas proximidades são de aproximadamente US\$ 125 mil. Considerando vazamentos em 20% dos postos daquele país (cerca de 5.000), o valor alcança a quantia de US\$ 625 milhões. Se houver contaminação da água subterrânea, o tratamento custará em torno de US\$100 mil a US\$ 1 milhão por posto de serviço (REGGIANI, 1999). De imediato percebe-se que se faz necessário compreenderem-se os mecanismos de transferência de massa entre as diversas fases e para isso é fundamental a utilização de técnicas apropriadas de laboratório como

também métodos de campo modernos, para em seguida partir-se para a escolha da tecnologia mais apropriada para a recuperação do solo, lençol freático, ambiente, enfim, os elementos atingidos pela contaminação. A seguir, na figura 1, será apresentada as regiões da subsuperfície e de diferentes fases da água subterrânea existentes no aquífero.

FONTE: Adaptado de Bedient, 1996

FIGURA 1: Esquema ilustrativo das regiões da subsuperfície e de diferentes fases da água subterrânea existentes no aquífero

1.2-Comportamento das fases dos hidrocarbonetos

Para se caracterizar um vazamento de hidrocarbonetos torna-se necessária uma compreensão qualitativa sobre o comportamento das fases dos hidrocarbonetos no solo.

O mesmo ocorre para selecionar e implementar uma ação corretiva mais efetiva. Assim, a seguir descreve-se o comportamento geral das fases dos hidrocarbonetos no solo.

1.2.1- Hidrocarbonetos em fase adsorvida

Segundo Guiguer (GUIGUER, 1994), quando os combustíveis líquidos são liberados no solo, hidrocarbonetos em fase líquida migrarão descendentemente graças à gravidade e às forças capilares. Algum espalhamento horizontal ocorre enquanto hidrocarbonetos em fase líquida migram descendentemente devido também às forças capilares e às diferenças nas condutividades hidráulicas de cada camada do solo. Esse autor comenta, ainda, que a presença de camadas de solo com condutividade hidráulica baixa também promove espalhamento horizontal dos hidrocarbonetos em fase líquida nas camadas do solo subjacentes com condutividade hidráulica maior. Fluidos em movimento descendente (água ou hidrocarbonetos em fase líquida) podem se acumular acima dessas camadas de condutividade baixa. Ao cessar o movimento vertical, seja pela presença de uma camada de condutividade muito baixa ou por se atingir o lençol freático, o produto que ficou retido nos poros do material geológico passa a ser denominado de fase adsorvida. Como já mencionado, esta fase adsorvida pode ser subdividida em três fases: uma fase adsorvida nas partículas do solo, uma fase residual (líquido sem mobilidade e livre nos vazios existentes nos poros do material geológico) e uma fase de vapor.

Segundo Oliveira (OLIVEIRA, 1992), a quantidade de produto que irá atingir o lençol freático dependerá da sua quantidade inicial, da distância vertical que separa o ponto de vazamento ou derramamento do lençol freático e da

quantidade residual do produto que ficará retida pelo solo. Esta última, sendo uma característica própria de cada tipo de material geológico, pode ser descrita de modo análogo à porosidade de retenção ou retenção específica do solo.

As variações de nível do lençol freático promovem um espalhamento vertical de hidrocarbonetos. Hidrocarbonetos líquidos livres retidos na franja capilar se moverão descendentemente se o nível do lençol freático abaixar, deixando líquido residual na zona não saturada expandida acima da nova posição do lençol freático. Uma nova elevação subsequente do lençol freático fará com que a franja capilar e os hidrocarbonetos líquidos livres associados se movam ascendentemente. Hidrocarbonetos residuais presentes na zona não saturada podem ser remobilizados devido ao aumento de hidrocarbonetos líquidos livres, causando um espalhamento lateral numa elevação diferente. Além do que, uma fase líquida residual pode permanecer na zona saturada abaixo do lençol freático reposicionado. Apenas a quantidade móvel de hidrocarbonetos líquidos, e não a quantidade total, é que muda sob essas condições. Também, as variações de nível do lençol freático, como aquelas que foram descritas, podem afetar a quantidade de combustível passível de ser recuperada e as espessuras dos combustíveis medidas em poços de monitoramento.

1.2.2 Hidrocarbonetos em fase dissolvida

A fase dissolvida dos hidrocarbonetos resulta do contato entre a água da subsuperfície e os hidrocarbonetos líquidos, sendo que este contato pode acontecer de diversas formas, como:

- processos de infiltração através da zona não saturada, contendo hidrocarbonetos residuais;
- movimento da água subterrânea que se infiltra, e entra em contato com a pluma de contaminação de hidrocarbonetos livres;
- contato direto entre a pluma de contaminação e o lençol subterrâneo.

Segundo Guiguer (GUIGUER, 1994), as concentrações de compostos de hidrocarbonetos dissolvidos em água e as quantidades que se transferem para o sistema de água subterrânea dependem de alguns fatores, tais como:

- profundidade do lençol freático;
- condutividade hidráulica do solo;
- valores de recarga pluviométrica;
- flutuações no lençol freático;
- velocidade da água subterrânea;
- solubilidade do produto;
- temperatura da água;
- concentração destes compostos dentro da fase de hidrocarboneto residual.

Contudo, os fatores que mais interferem no processo de dissolução são a solubilidade da substância e o grau de mistura entre as fases. A solubilidade dos hidrocarbonetos em misturas (como a gasolina) são muito reduzidas em comparação com a solubilidade do produto isolado. Segundo Oliveira et al. (OLIVEIRA et al.1990), o benzeno, numa gasolina normal sem chumbo, pode ter em água uma concentração da ordem de 30 mg/L, enquanto que a substância pura apresenta uma concentração em água que ultrapassa 1.700 mg L⁻¹, sendo que este fenômeno é chamado de cossolubilidade. Entretanto, com a adição de solventes hidrofílicos para aumentar o rendimento do motor

e/ou reduzir o volume de compostos voláteis lançados ao meio ambiente, como acontece no Brasil com a adição de 24% de etanol à gasolina (BRASIL, LEIS, etc. 1998), origina-se o fenômeno chamado de cossolvência. Estudado por alguns autores (BANERJEE e YALKOWSKY, 1988; PINAL et al. 1990), o efeito da cossolvência provoca aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos em contato com a água. Segundo Fernandes et al. (FERNANDES et al. 1997), com a adição de 10% de etanol à gasolina, a solubilidade dos solutos excedem a solubilidade em água pura (no sistema sem etanol) por um fator de 1,2; 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

1.2.3-Hidrocarbonetos em fase livre

Em um derramamento de hidrocarbonetos no solo, quando o produto atinge a zona saturada, passa a flutuar sobre o lençol freático ou franja capilar, por possuir densidade menor que a da água e por ser, de forma global, imiscível. Como consequência, esta fase é designada de fase livre. Dependendo da quantidade de produto que atinge a zona saturada e das características do lençol freático, o peso exercido pelo produto sobre o lençol subterrâneo pode deprimir o mesmo reduzindo a sua espessura. O contaminante, quando começa a se movimentar em sua fase livre, apresenta características próprias diferentes das apresentadas pela água subterrânea. Assim, técnicas de campo geralmente utilizadas para estimar características do lençol subterrâneo tornam-se difíceis de aplicar ao contaminante, pois a espessura da camada contaminante geralmente apresenta valores

insuficientes para tais técnicas. Blake e Fryberger (BLAKE E FRYBERGER, 1983) afirmam que um fator relevante a ser levado em consideração no momento em que se vai estimar a espessura da camada contaminante é que a espessura acumulada em poço de monitoramento é considerada aparente e não corresponde à real espessura da fase livre. Hall et al., (HALL et al., 1984), Testa e Paczkowski, (TESTA e PACZKOWSKI, 1989) afirmam, ainda, que a diferença relativa entre a espessura da camada de hidrocarbonetos aparente e a real aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos do material poroso e com o aumento do peso específico dos hidrocarbonetos. Segundo Oliveira (OLIVEIRA, 1992), o movimento vertical do lençol freático afeta a presença de produto livre e a distribuição do produto residual nas camadas saturada e não saturada. O movimento descendente resulta em hidrocarbonetos residuais presos ao solo na zona não saturada, enquanto que o movimento ascendente resulta em um aparente desaparecimento do produto livre, no momento em que uma nova fase residual é desenvolvida. Quando o nível d'água volta ao normal, esta fase residual pode ser remobilizada e produz novamente a fase livre. A remobilização pode ser confundida com um novo vazamento quando, na verdade, trata-se do mesmo processo.

1.2.4- Hidrocarboneto em fase de vapor

Os hidrocarbonetos em fase de vapor resultam principalmente da volatilização dos hidrocarbonetos em fase adsorvida presentes na zona não saturada. Os hidrocarbonetos em fase de vapor também podem se volatilizar a partir de hidrocarbonetos residuais em fase adsorvida e, numa escala

menor, a partir de hidrocarbonetos em fase livre e/ou fase dissolvida presente na água do solo. Em vapores de um vazamento recente de gasolina, os constituintes com alta pressão de vapor e de menor massa molar, (por exemplo, butano e pentano) geralmente correspondem a cerca de 75 a 85 por cento dos hidrocarbonetos em fase de vapor em equilíbrio com a gasolina mais nova. Um vazamento de hidrocarbonetos mais antigo apresentará concentrações menores de constituintes voláteis e, conseqüentemente, o líquido remanescente terá uma pressão de vapor menor. Uma parcela de hidrocarbonetos em fase de vapor pode aderir ao solo ou ser adsorvida. O vapor da água e o vapor dos hidrocarbonetos disputam os mesmos espaços de adsorção nos sólidos do solo. Na maioria dos casos, a água gera uma redução drástica da capacidade de adsorção do solo para hidrocarbonetos em fase de vapor. Em solo seco ou solo com uma baixa umidade, a quantidade adsorvida de hidrocarbonetos está diretamente relacionada à área da superfície das partículas do solo e à quantidade de matéria orgânica. A área da superfície disponível para adsorção passa a ser reduzida com o aumento da quantidade de água no solo. Assim, um solo seco poroso pode adsorver hidrocarbonetos em fase de vapor mais prontamente que um solo relativamente úmido. Os hidrocarbonetos adsorvidos podem ser remobilizados como hidrocarbonetos em fase dissolvida devido ao influxo de água que se infiltra através da zona não saturada. Segundo Guiguer (GUIGUER, 1994), a migração de vapor na sub-superfície é controlada por vários parâmetros, tais como:

propriedades físicas e químicas do produto liberado:

- pressão de vapor;

- solubilidade ;
- concentração;
- densidade;
- viscosidade.

Propriedades hidrogeológicas:

- condutividade hidráulica;
- profundidade da água subterrânea;
- direção do escoamento da água subterrânea;
- temperatura da água;
- porosidade;
- conteúdo de água.

Outros:

- pressão barométrica;
- duração e intensidade de precipitação pluviométrica;
- estruturas feitas pelo homem.

Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos em fase de vapor tendem a seguir caminhos preferenciais e a migrar das áreas de grande pressão para áreas de pressão menor. Os vapores dos hidrocarbonetos são mais densos que o ar; conseqüentemente, eles podem se acumular em prédios, drenagem, caixas telefônicas subterrâneas e outras estruturas abertas para a atmosfera. Devido aos hidrocarbonetos em fase de vapor geralmente terem potencial de se mover rapidamente, eles podem ser usados para detectar a ocorrência de um vazamento e devem ser monitorados em relação à concentração de vapores explosivos.

1.2.5- Transferência de massa

Segundo Fetter (FETTER, 1993), existem dois mecanismos básicos que atuam no transporte do contaminante em solo: difusão e advecção. Como o contaminante quando em contato com o solo não se distribui uniformemente entre os vazios do solo, devido à presença de outras substâncias, ocorrerá um gradiente de concentração, ocasionando a formação de um processo denominado de difusão. Difusão é o processo pelo qual íons e moléculas dissolvidas se movem de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração. A difusão ocorre sempre que há um gradiente de concentração. A massa difundida é proporcional ao gradiente de concentração (FETTER, 1993; SCHWARZENBACH et al., 1993).

A advecção é um processo primário responsável pela migração do contaminante através do meio poroso. A advecção, também conhecida como convecção, é o processo pelo qual o poluente é transferido devido a um movimento preferencial do fluido. Sendo assim, o fluido funciona como dispersor diminuindo a concentração do contaminante. Os contaminantes que estão sendo influenciados pelo processo de advecção caminham com a mesma taxa que a velocidade linear média da água subterrânea.

1.2.6- Movimento de vapores na zona não saturada

A zona não saturada, é um termo que se refere ao perfil do terreno em que a água não preenche todos os espaços vazios. Esta zona é constituída de três fases: sólida (matéria mineral e orgânica), líquida (solução de sais minerais e

componentes orgânicos) e gasosa (gases com diversas composições). Estas fases formam um conjunto onde ocorrem variadas reações físico-químicas.

Segundo Hirata (HIRATA, 1990), a distribuição do tamanho das partículas varia amplamente e define diferentes texturas, com distintas características hidráulicas, relacionadas intimamente com os espaços vazios intergrãos. Dois tipos de poros individuais podem ocorrer: os macro e os microporos. Os primeiros definem movimentos rápidos de fluidos, também denominados de fluxos não-darcianos, e os segundos, o movimento de gases é dificultado e o da água é restrito, principalmente, a movimentos capilares. É certo, também, que o preenchimento dos espaços intergranulares pela água reduz a passagem de gases no material.

Segundo Schwillie (SCHWILLE, 1984, 1988), a zona não saturada do solo possui uma importante função na retenção e dispersão de vários contaminantes. A princípio, o mecanismo de transporte do contaminante em sub-superfície é o escoamento líquido. Uma vez que o escoamento líquido extingue-se, uma região de saturação residual de compostos orgânicos voláteis (VOC) líquidos permanecem no solo. Na zona não saturada uma fase descontínua de líquidos essencialmente imóveis na fase não aquosa (NAPL) é preservada por forças capilares (BAEHR e CORAPCIOGLU, 1987).

Segundo Van Der Waarden et al. (VAN DER WAARDEN et al., 1971, 1977), a região de saturação residual funciona como uma fonte na qual ocorrerão futuras dissoluções de contaminantes na água de infiltração e vaporização de gases nos vazios do solo. Grathwohl e Ferreira (GRATHWOHL, 1998) e (FERREIRA, 2000), afirmaram que como o coeficiente de difusão em um líquido é cerca de 10.000 vezes menor do que o coeficiente de difusão em um gás, o fluxo difusivo na zona não saturada

depende principalmente dos espaços vazios preenchidos por ar, o que é uma função do conteúdo de água. Para as espécies contaminantes com alta pressão de vapor ou baixo coeficiente de partição ar-água, existe um acréscimo potencial da migração do vapor (que altera as características da água subterrânea e do solo adjacente às fases aquosa e não aquosa) dos compostos orgânicos voláteis, imóveis (SCHWILLE, 1984, 1988). Sleer e Sykes (SLEER e SYKES, 1989) afirmaram que a contaminação da água subterrânea por difusão gasosa (distante da fonte de contaminação líquida, residual) pode se tornar um problema muito maior de contaminação do que pelo líquido residual.

1.3- Características dos contaminantes

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, constituindo-se, atualmente, na maior classe de contaminantes encontrados em sítios para investigação e remediação por profissionais da área ambiental (XIE et al., 1999). O craqueamento ou destilação do óleo cru produz várias frações do petróleo, com aplicações comerciais definidas. Essas frações são distintas pelo número de carbonos e ponto de ebulição, incluindo a gasolina, nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, GLP (gás liquefeito de petróleo), querosene e parafinas. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo compreendem classes de compostos orgânicos, como os alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (comumente chamados de naftenos) e aromáticos (SOLOMONS, 1982).

1.3.1-Gasolina

A gasolina é uma mistura de derivados de petróleo, sendo constituída por uma extensa composição (mais de 200 componentes), com a maior parte dos seus constituintes classificados como alifáticos ou como aromáticos. Dentre os compostos alifáticos encontram-se o butano, o pentano e o octano, já os aromáticos incluem constituintes como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX). Sua composição está relacionada com o petróleo que a originou, e com os aditivos utilizados para minimizar seus efeitos ao meio ambiente, aumentar seu desempenho e reduzir os desgastes mecânicos. Em refinarias típicas, o óleo cru é separado numa torre de destilação em diversas frações e, por meio de várias operações unitárias, os compostos mais leves se dividem em quatro a cinco correntes principais que são misturados fornecendo a composição final da gasolina. A gasolina comercializada no Brasil é uma mistura de 76% de gasolina e 24% de etanol (BRASIL, LEIS, etc. 1998). A adição de etanol ocorre no momento em que a gasolina é introduzida no caminhão-tanque. A seguir, é apresentada na tabela 1 a composição de uma gasolina regular.

TABELA 1-Composição de uma gasolina regular americana (JOHNSON et al.,1990)

Componente	Fórmula Química	Massa Molar g mol ⁻¹	Fração Mássica	Fração Molar
1. propano	C ₃ H ₈	44,1	0,0001	0,0002
2. isobutano	C ₄ H ₁₀	58,1	0,0122	0,1999
3. n-butano	C ₄ H ₁₀	58,1	0,0629	0,1031
4. trans-2-buteno	C ₄ H ₈	56,1	0,0007	0,0012
5. cis-2-buteno	C ₄ H ₈	56,1	0,0000	0,0000
6. 3-metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0006	0,0008
7. isopentano	C ₅ H ₁₂	72,2	0,1049	0,1384
8. 1-pentano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
9. 2-metil-1-butano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
10. 2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	68,1	0,0000	0,0000
11. n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,2	0,0586	0,0773
12. trans-2-pentano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
13. 2-metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0044	0,0060
14. 3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	68,1	0,0000	0,0000
15. 3,3-dimetil-1-buteno	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0049	0,0055
16. ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70,1	0,0000	0,0000
17. 3-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0000	0,0000
18. 2,3-dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0730	0,0807
19. 2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0273	0,0302
20. 3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0000	0,0000
21. n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,2	0,0283	0,0313
22. metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0000	0,0000
23. 2,2-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0076	0,0093
24. benzeno	C ₆ H ₆	78,1	0,0076	0,0093
25. cicloexano	C ₆ H ₁₂	84,2	0,0000	0,0000
26. 2,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0390	0,0371
27. 3-metilexano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0000	0,0000
28. 3-etilpentano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0000	0,0000
29. 2,2,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0121	0,0101
30. n-heptano	C ₇ H ₁₆	100,2	0,0063	0,0060
31. metilcicloexano	C ₇ H ₁₄	98,2	0,0000	0,0000
32. 2,2-dimetilexano	C ₈ H ₁₈	114,2	0,0055	0,0046

33. tolueno	C_7H_8	92,1	0,0550	0,0268
34. 2,3,4-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2	0,0121	0,0101
35. metilheptano	C_8H_{18}	114,2	0,0155	0,0129
36. 3-metilheptano	C_8H_{18}	114,2	0,0000	0,0000
37. n-octano	C_8H_{18}	114,2	0,0013	0,0011
38. 2,4,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,3	0,0087	0,0065
39. 2,2-dimetileptano	C_9H_{20}	128,3	0,0000	0,0000
40. p-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0957	0,0858
41. m-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0000	0,0000
42. 3,3,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,3	0,0281	0,0209
43. o-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0000	0,0000
44. 2,2,4-trimetileptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0105	0,0070
45. 3,3,5-trimetileptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0000	0,0000
46. n-propilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0841	0,0666
47. 2,3,4-trimetileptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0000	0,0000
48. 1,3,5-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0411	0,0325
49. 1,2,4-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0213	0,0169
50. metilpropilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0351	0,0249
51. dimetiletilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0307	0,0218
52. 1,2,4,5-tetrametilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0133	0,0094
53. 1,2,3,4-tetrametilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0129	0,0091
54. 1,2,4-trimetil-5-etilbenzeno	$C_{11}H_{16}$	148,2	0,0405	0,0260
55. n-dodecano	$C_{12}H_{26}$	170,3	0,0230	0,0129
56. naftaleno	$C_{10}H_8$	128,2	0,0045	0,0033
57. n-hexilbenzeno	$C_{12}H_{20}$	162,3	0,0000	0,0000
58. metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	142,2	0,0023	0,0015
TOTAL			0,9969	1,0000

Segundo Guiguer (GUIGUER, 1994), alguns dos compostos aromáticos (os quais podem ser indicadores úteis da quantidade de hidrocarbonetos resultante de vazamentos relativamente recentes) representam os compostos voláteis e solúveis encontrados na gasolina e óleo diesel. Tipicamente a gasolina é de pelo menos uma ordem de grandeza mais volátil do que o óleo diesel. Guiguer (GUIGUER, 1994) afirmou que a

composição da mistura presente na gasolina varia de acordo com o local e a temporada. Como a variação global das misturas é muito grande, enxofre, compostos de oxigênio, metais-traço e constituintes voláteis (tais como BETX) variam de maneira significativa (14 a 20 por cento por peso). Dezesete distritos nos Estados Unidos são regularmente pesquisados durante o verão e o inverno, todos os anos, para comparar as misturas de gasolina produzidas naqueles diversos distritos. A aparente diferença nas temperaturas de destilação entre as localizações geográficas não é grande. Entretanto, há diferenças significativas nos níveis de enxofre e constituintes voláteis. Oliveira et al. (OLIVEIRA et al.,1990) afirmaram que para se caracterizar a gasolina ou o diesel, não é viável um teste individual para cada um dos mais de duas centenas de compostos presentes. Por esta razão, uma série de hidrocarbonetos (baseada no número de átomos de carbono) foi selecionada como representativa do combustível em estudo. Para a gasolina, é geralmente a série de C4 a C8 (alguns pesquisadores usam C4 a C12). O diesel, menos volátil, tipicamente varia de C12 a C22. Os hidrocarbonetos da série de C1 a C3 apresentam ponto de ebulição muito baixo o que os tornam gases sob condições normais de temperatura e pressão. Os indicadores específicos usados para se caracterizar a contaminação por gasolina para a série C4 a C8 são normalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Além destes, o grupo não específico TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) também é comumente utilizado. Ocasionalmente, impulsionadores de octanas, como éter metil-tercbutílico e metanol são usados como indicadores de contaminação por gasolina.

Estrutura química dos BTEX, contaminantes presentes na gasolina

FIGURA 2: Estrutura molecular dos BTEX

1.3.2-Óleo Diesel

O óleo diesel é uma mistura de destilados intermediários do óleo cru, com hidrocarbonetos variando de C₈ a C₃₀, sendo composto de aproximadamente 40% de n-alcanos, 40% de iso e cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e pequena porcentagem de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. O diesel pode também conter vários aditivos como inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e ignição (LEE, et al., 1992).

A especificidade de uma contaminação por óleo diesel reside no fato de que o óleo diesel é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo, incluindo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno,

benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Nos EUA, a EPA determinou, em nível mundial, a inclusão desses 16 HPAs na lista dos contaminantes orgânicos prioritários, devido à elevada toxidez, ao potencial carcinogênico e mutagênico de vários desses compostos e ao fato de serem resistentes à biodegradação.

De uma forma geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de câncer no homem (NETTO et al., 2000). Esses pesquisadores fizeram uma avaliação da contaminação humana tanto pelos HPAs, quanto por seus derivados nitrados. As principais fontes antropogênicas desses compostos no meio ambiente estão relacionadas a derramamento de óleos ou derivados e à combustão incompleta de combustíveis fósseis, quando queimados sob condições deficientes de oxigênio. Tal combustão está associada aos processos contemporâneos de emissões veiculares, aquecimento residencial e geração de energia por óleo e carvão (GABARDO et al., 1995). Os HPAs também podem ser transformados em intermediários mutagênicos e citotóxicos por exposição à luz solar e outras fontes de radiação. A seguir, é apresentado na tabela 2, a concentração e fração molar para alguns HPAs de um óleo diesel comercial da Petrobrás.

TABELA 2-Concentração e fração molar para alguns HPAs de um óleo diesel comercial da Petrobrás

HPAs	CONC. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FRAÇÃO MOLAR
naftaleno	622,40	$9,71 \times 10^{-4}$
2- metil naftaleno	2341,10	$3,29 \times 10^{-3}$
1- metil naftaleno	1496,70	$2,11 \times 10^{-3}$
C2 naftalenos	3534,50	$4,53 \times 10^{-3}$
C3 naftalenos	3677,20	$4,53 \times 10^{-3}$
C4 naftalenos	1430,60	$1,55 \times 10^{-3}$
SOMA naftalenos	13102,50	$1,70 \times 10^{-2}$
acenafteno	14,80	$1,92 \times 10^{-5}$
acenaftileno	5,40	$7,10 \times 10^{-6}$
fluoreno	76,40	$9,19 \times 10^{-5}$
C1 fluorenos	129,00	$1,43 \times 10^{-4}$
C2 fluorenos	193,10	$1,99 \times 10^{-4}$
C3 fluorenos	212,10	$2,04 \times 10^{-4}$
fenantreno	265,50	$2,98 \times 10^{-4}$
C1 fenantrenos	758,20	$7,89 \times 10^{-4}$
C2 fenantrenos	691,00	$6,70 \times 10^{-4}$
C3 fenantrenos	603,40	$5,48 \times 10^{-4}$
C4 fenantrenos	182,60	$1,56 \times 10^{-4}$
antraceno	6,90	$7,74 \times 10^{-6}$
fluoranteno	10,70	$1,06 \times 10^{-5}$
pireno	18,20	$1,80 \times 10^{-5}$
C1 pirenos	58,30	$5,40 \times 10^{-5}$
C2 pirenos	129,20	$1,12 \times 10^{-4}$
benzo(a)antraceno	3,50	$3,06 \times 10^{-6}$
criseno	16,30	$1,43 \times 10^{-5}$
C1 crisenos	63,60	$5,30 \times 10^{-5}$
C2 crisenos	75,50	$5,89 \times 10^{-5}$
benzo(b)fluoranteno	1,50	$1,19 \times 10^{-6}$
benzo(k)fluoranteno	Nd	-
benzo(a)pireno	1,70	$1,35 \times 10^{-6}$
indeno(1,2,3-cd)pireno	Nd	-
dibenzo(a,h)antraceno	Nd	-
benzo(ghi)perileno	0,20	$1,45 \times 10^{-7}$
Total de HPAs	16620,00	$2,04 \times 10^{-}$

Estrutura química dos contaminantes, HPAs presentes no óleo diesel

FIGURA 3: Estrutura molecular dos HPAs

1.4-Metodologia desenvolvida pelo Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda-VROM-para proteção do solo e água subterranea

Na Holanda, nas últimas décadas, têm sido despendidos esforços consideráveis no desenvolvimento de política ambiental para proteção de solo e água subterrânea. Como resultado, este país foi o primeiro a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando para o solo sua multifuncionalidade, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável, etc. Como parte do esforço de desenvolvimento de valores orientadores e de acordo com o princípio de multifuncionalidade, a Holanda formulou uma lista como guia de avaliação e remediação de locais contaminados. Esta lista de valores é freqüentemente referida como a “Lista Holandesa” ou “Lista ABC”, estabelecida em 1983.

Um desenvolvimento posterior ocorreu em 1987 quando o Governo Federal promulgou a Lei de Proteção do Solo (“*Soil Protection Act*”), a qual reafirma o conceito de multi-funcionabilidade do solo (VROM, 1988).

O Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda - VROM publicou, em 1994, em atendimento à Lei de Proteção de Solo, uma proposta de novos valores de orientação, com base em conhecimentos científicos, incluindo a modelagem de avaliação de risco e considerando a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila no solo (VROM,1994). Estes novos valores foram denominados STI (“**S**treefwaarde” - referência,

“Toetsingswaarde” - alerta e “Interventiewaarde”- intervenção), estabelecendo três níveis de qualidade para o solos e a águas subterrâneas:

–Valor de Referência - S, que indica o nível de qualidade para “solo limpo”, atendendo ao conceito de multifuncionalidade;

–Valor de Alerta - T, que representa a média entre o valor S e o valor I, o qual indica uma alteração das propriedades funcionais do solo e, quando excedido, pode requerer investigações detalhadas e monitoramento, e

–Valor de Intervenção - I, que indica o valor limite de qualidade, acima do qual existe risco à saúde humana e ao ambiente. Se este valor for excedido, em média, em um volume de 25 m³ de solo/sedimento ou em 100 m³ de água subterrânea, existe uma séria contaminação e a remediação é necessária.

Para determinação dos valores de referência , no que se refere a compostos naturalmente presentes (metais), foram empregadas relações empíricas, desenvolvidas como sendo uma função do conteúdo de argila e matéria orgânica no solo. A lista provisória foi discutida e criticada por um comitê de especialistas e a lista revisada foi publicada. Esses novos valores de referência estão sendo usados para caracterizar áreas contaminadas por resíduos perigosos e restringir licenças. No caso dos compostos naturalmente ausentes (antropogênicos), os valores de referência adotados são os limites de detecção dos respectivos métodos analíticos, considerando-se a melhor tecnologia disponível (THEELEN e NIJHOF, 1996). Para o estabelecimento dos valores de intervenção , foi reconhecida a necessidade de uma metodologia baseada em avaliações de risco, considerando os efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos. O primeiro estágio

do processo foi examinar os níveis de qualidade estabelecidos em outras legislações, a exemplo dos padrões da qualidade da água subterrânea estabelecidos como padrões de potabilidade. O princípio básico da metodologia desenvolvida pelo Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda, no estabelecimento dos valores de intervenção, é que uma contaminação de solo não é aceitável se o risco para a saúde humana ou ambiental exceder um nível de risco, a saber:

máximo tolerável – MTR. De acordo com essa metodologia, a exposição a contaminante apresenta as seguintes vias:

- direta : ingestão de solo, absorção dérmica, inalação de gases e inalação partículas;
- indireta: ingestão de vegetais contaminados e ingestão de água (tratada ou não).

Para substâncias não carcinogênicas, o nível de risco máximo tolerável, considerando-se a saúde humana, é determinado pelo Ingresso Diário Tolerável (Tolerable Daily Intake - **TDI**). O TDI pode ser estimado a partir de estudos epidemiológicos sobre toxicologia humana ou animais em laboratório.

Este valor descreve a exposição máxima tolerável em base diária. Os índices de referência são utilizados para avaliar o risco devido à absorção de pequenas doses diárias em período de exposição igual à duração do tempo de vida, para a população em geral (média populacional). Quando o total de exposição ultrapassa o TDI, a contaminação de solo não é aceitável e a intervenção é necessária. Para substâncias carcinogênicas, admite-se um risco para a saúde humana de 10^{-4} , ou seja, a possibilidade de ocorrer um

caso adicional de tumor letal em cada 10.000 pessoas, para uma exposição de longo termo, considerando-se a expectativa média de vida da população de 70 anos (VROM, 1988). Destaca-se que o risco de 10^{-4} é adotado em função ser calculado com base na somatória de todas as vias de exposição. utilização internacional.

Pelo uso do modelo matemático de avaliação de risco denominado C-Soil, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Saúde Humana e Meio Ambiente da Holanda (RIVM), pode-se prever, a partir de uma concentração inicial existente no solo, as concentrações do contaminante nos outros compartimentos do solo (solução do solo e ar do solo). Calcula-se, então, a concentração do contaminante na água subterrânea, considerando-se fatores de atenuação e diluição, no ar atmosférico dentro e fora de construções e nos vegetais e fatores de bioacumulação. Calcula-se o ingresso do contaminante no indivíduo, em cada via de exposição considerada, ou seja, ingestão de solo, inalação de material particulado, poeiras e vapores, contato dérmico, ingestão de água subterrânea e ingestão de vegetais. Somando-se a contribuição dessas vias de exposição, pode-se calcular o ingresso diário total de um contaminante. Então o valor de intervenção para saúde humana é definido como sendo igual à concentração de uma substância no solo ou na água subterrânea, que resulte em um ingresso diário total igual ao TDI. No cálculo da concentração do contaminante na água subterrânea, como existem processos de atenuação e diluição, utiliza-se um fator que correlaciona a concentração na solução do solo com a concentração no aquífero. Este fator foi assumido como sendo 10, ou seja, a concentração no aquífero é 10 vezes menor que

a concentração na solução do solo, calculada pelo modelo C-soil. A metodologia holandesa adota o critério da multifuncionalidade do solo, em que, além do risco à saúde humana, considera-se também o risco ambiental. A derivação de valores de intervenção é baseada em toxicologia humana e em critérios ecotoxicológicos, geralmente obtidos via testes com minhocas, peixes e outros organismos. A base da derivação dos valores ecotoxicológicos é o LC-50, ou seja, concentrações nas quais, 50% das espécies do ecossistema são adversamente afetadas (decréscimo do crescimento e/ou da reprodução). Finalmente, há uma integração dos valores determinados com base em testes toxicológicos e ecotoxicológicos, adotando-se, geralmente, o menor valor entre os dois.

1.5- Metodologia adotada para o estado de São Paulo para proteção do solo e água subterranea

Atualmente, todos os países que consideram seriamente a proteção do solo, estão tentando encontrar um meio termo entre o uso de critérios numéricos (valores orientadores) e a avaliação de risco caso-a-caso. Na Holanda, a avaliação de risco caso a caso está sendo empregada apenas para áreas extensas (VISSER,1994) e nos Estados Unidos, muitos estados estão desenvolvendo seus critérios numéricos com objetivos similares àqueles usados na Holanda (BUONICORE, 1995). No início do desenvolvimento do projeto no estado de São Paulo, a metodologia para estabelecimento de

valores orientadores era recente nos Estados Unidos e estava sujeita a aperfeiçoamentos. A Alemanha apresentava várias listas, cada uma com sua própria metodologia, sendo o gerenciamento das áreas contaminadas efetuado pelos municípios, não possuindo, até 1999, uma legislação federal unificada para ser adotada como modelo (CETESB,1997b). A Holanda já possuía uma lista de valores genéricos orientadores para solos e águas subterrâneas aceita mundialmente, cuja metodologia utilizada poderia ser aplicada no estado de São Paulo. Internacionalmente, apesar de não existir uniformidade quanto à nomenclatura utilizada (*trigger, threshold, guiding values, intervention, precaution, reference values, background, etc.*), os valores orientadores representam a base da política de proteção de solos e águas subterrâneas (BACHMANN,1999).

Cabe ressaltar que a CETESB, na falta de valores orientadores estabelecidos para o Estado, já se utiliza de valores internacionais para solos e águas subterrâneas. A metodologia utilizada por cada país, na derivação desses valores varia significativamente e, via de regra, não dispomos de informações a respeito dos critérios utilizados.

No estado de São Paulo, a CETESB é responsável pela prevenção e controle da poluição de solos e águas subterrâneas, devendo estabelecer valores orientadores com os seguintes objetivos:

- conhecer as concentrações naturais dos elementos legislados, principalmente os metais, para avaliação da qualidade de solos e águas subterrâneas;
- subsidiar uma política de prevenção que define ações para redução da quantidade de poluentes aplicados em futuras destinações finais no solo; e

– subsidiar uma política de gerenciamento de áreas contaminadas, a fim de controlar os riscos à saúde humana e ambiental.

Com base nas considerações anteriores e nas informações apresentadas no Relatório Técnico Parcial (CETESB, 1997b), conclui-se que a melhor alternativa para o estado de São Paulo, é a adoção de uma estratégia combinada, utilizando-se uma lista de valores orientadores genéricos para o monitoramento da qualidade do solo e água subterrânea e para diagnóstico e apoio à decisão quanto às ações de controle das áreas suspeitas de contaminação e avaliação de risco caso-a-caso que se fizer necessária, em etapas posteriores. Após avaliação e comparação entre várias legislações para solos e águas subterrâneas e entre metodologias para derivação de listas genéricas, elegeu-se a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios para o estado de São Paulo (CETESB, 1997b). As justificativas para adoção da metodologia holandesa, como base para o estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas são as seguintes:

– é amplamente conhecida, aceita e seguida por diversos países. Muitos países se referem à lista holandesa para suprir a falta de valores orientadores próprios para vários compostos (senão todos). Muitas empresas de consultoria ambiental que atuam no estado de São Paulo têm apresentado relatórios à CETESB, usando a lista holandesa para constatar a necessidade ou não de intervenção na área estudada. utilização internacional de valores orientadores em diferentes abordagens de gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas.

1.6- Legislação vigente e valores orientadores propostos pela CETESB para solo e águas subterrâneas para alguns hidrocarbonetos de petróleo

O controle e a fiscalização da qualidade dos solos e das águas subterrâneas têm sido importantes nos últimos anos em função do aumento da demanda dos recursos hídricos subterrâneos para abastecimento público. A CETESB, no uso de suas atribuições para prevenção e controle da poluição no estado de São Paulo elaborou um relatório para implementação de ações específicas e valores orientadores para proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas em áreas contaminadas. Este item visa apresentar a legislação vigente para as águas subterrâneas de alguns hidrocarbonetos de petróleo. O conhecimento dos valores permitidos pela legislação é importante para uma avaliação da magnitude da concentração dos hidrocarbonetos encontrada em caso de contaminação por derivados de petróleo.

1.6.1- Portarias Nº 36/GM de 19 de janeiro de 1990 e Nº 1469, de 29 de dezembro de 2000 – Ministério da Saúde

A Portaria Nº 36 trata apenas das normas e dos padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, a ser observado no território nacional. Já a Portaria Nº 1469, revisou esses valores e os complementou, estabelecendo, ainda, os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água de abastecimento. Os valores

estabelecidos pelas portarias como padrões de potabilidade são apresentados na tabela 3.

TABELA 3 -Padrões de potabilidade estabelecidos pelas portarias Nº36/GM de 19/01/1999 e Nº1469 de 29/12/2000-Ministério da Saúde.

Hidrocarbonetos	Portaria Nº36/GM (19/01/1999)	Portaria Nº 1469 (29/12/2000)
Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,00	5,00
Tolueno (mg L^{-1})	-	0,17
Etilbenzeno (mg L^{-1})	-	0,20
Xilenos (mg L^{-1})	-	0,30

1.6.2- Valores de referência de qualidade e de intervenção para o solo e água subterrânea no estado de São Paulo

A CETESB (2001) adotou valores orientadores denominados de referência de qualidade e de intervenção. Esses valores orientadores são usados para subsidiar decisões e controlar as áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação. O valor de referência de qualidade indica a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em ações de prevenção da poluição e no controle de áreas contaminadas. Os valores de referência de qualidade para as águas subterrâneas foram adotados com base nos limites de detecção (LOD) dos métodos analíticos adotados pela CETESB. Para os compostos cuja análise não é executada pela CETESB, adotaram-se os

LOD da ASTM (EUA) (tabela 4 com os valores de água e tabela 5 com valores de solo).

TABELA 4- Valores de referência de qualidade para água subterrânea segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM para amostras de água.

Hidrocarbonetos	Valores de referência de qualidade para a água subterrânea	
	CETESB ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ASTM ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	1,00	-
Tolueno	1,00	-
Estireno	-	5,00
Xilenos	1,00	-
Naftaleno	-	3,00
Antraceno	-	5,00

TABELA 5- Valores de referência de qualidade para solos segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM.

Hidrocarbonetos	Valores de referência de qualidade para solos	
	CETESB (mg kg⁻¹)	ASTM (mg kg⁻¹)
Benzeno	0,25	-
Tolueno	0,25	-
Estireno	-	0,05
Xilenos	0,25	-
Naftaleno	-	0,20
Antraceno	-	5,00

O valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual existe risco potencial à saúde humana, e será utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas e, quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada, como interceptação das vias de exposição e realização de uma análise de risco (RBCA). Os valores orientadores para as águas subterrâneas no estado de São Paulo compreendem somente alguns hidrocarbonetos de petróleo. Esses valores serão adotados pela CETESB por um período de 4 anos, podendo sofrer futuras alterações ou adaptações. Vale ressaltar que os valores de intervenção de compostos na água subterrânea foram estabelecidos como sendo o padrão de potabilidade da Portaria Nº1469 de

29/12/2000-Ministério da Saúde. A seguir, nas tabelas 6 e 7, são apresentados os valores de intervenção para água e solo respectivamente.

TABELA 6- Valores orientados de intervenção para água subterrânea no estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo.

Hidrocarbonetos	Águas subterrâneas ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Intervenção
Benzeno	5,00
Tolueno	170,00
Xilenos	300,00

TABELA 7- Valores orientados de intervenção para solos no estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo.

Hidrocarbonetos	Solos (mg kg^{-1}) intervenção		
	Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial
Benzeno	0,6	1,5	3,0
Tolueno	30	40	140
Xilenos	3,0	6,0	15

APM_{ax}-Área de Proteção Máxima

Para os HPAs, os valores adotados pela CETESB de referencia de qualidade S e de intervenção I, para água subterrânea ,são da Lista Holandesa e são apresentados na tabela 8 .

TABELA 8- Valores S e I para HPAs, na avaliação de água subterrânea apresentados na Lista Holandesa (concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$)

Parâmetro	Valor - S	Valor - I
Σ HPAs de 1-10	0,1	70
Naftaleno⁹	0,02	5
Antraceno¹	0,02	5
Fenantreno⁶	0,005	1
Fluoranteno⁷	0,002	0,5
Benzo(a)antraceno²	0,002	0,05
Criseno⁵	0,001	0,05
Benzo(a)pireno⁴	0	0,05
Benzo(ghi)perileno¹⁰	0,001	0,05
Benzo(k)fluoranteno³	0	0,05
Indeno(1,2,3cd)pireno⁸	-	-

Os valores de S para solos, são a somatória dos HPAs igual a 1 mg kg^{-1} , e o valor de I é a somatória dos HPAs igual a 40 mg kg^{-1} .

1.7- Boas práticas de laboratório (BPL)

Por boas práticas de laboratório (BPL), entende-se um sistema de qualidade relacionado com o processo de organização e as condições segundo as quais são planejados, executados, acompanhados, registrados, arquivados e apresentados os resultados de estudos, não clínicos, de segurança para a saúde e o ambiente (HANDBOOK Good Laboratory Practice).

1.7.1 – Histórico

O Governo e a indústria têm interesse em garantir a qualidade dos estudos não clínicos de segurança para a saúde e o ambiente, dado que estes constituem a base para a avaliação dos riscos. Em consequência, os países membros da OCDE (*Conselho da Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico*) estabeleceram critérios para a execução desses estudos. A fim de evitar diferentes regimes de implementação que poderiam prejudicar o comércio internacional de produtos químicos, os países membros da OCDE têm-se empenhado na harmonização internacional dos métodos de ensaio e das boas práticas de laboratório. Em 1979 e 1980, um grupo internacional de peritos, instituído no âmbito do programa especial para o controle de produtos químicos, elaborou os «Princípios de boas práticas de laboratório da OCDE» (BPL), utilizando práticas científicas e de gestão usuais e a experiência de várias fontes nacionais e internacionais. Esses princípios de BPL foram adotados pelo Conselho da OCDE em 1981, como um anexo à decisão do Conselho sobre a aceitação mútua de dados na avaliação de produtos químicos. Em 1995 e 1996, foi criado um novo grupo de peritos para rever e atualizar esses

princípios. O objetivo dos presentes princípios das BPL é promover o desenvolvimento de dados e resultados de ensaio com qualidade. A possibilidade de comparação dos dados dos ensaios constitui a base para a sua aceitação mútua entre países. Se cada país puder confiar nos dados de ensaios desenvolvidos em outros países, é então possível evitar a duplicação de ensaios, poupando-se assim tempo e recursos. A aplicação destes princípios deve contribuir para evitar a criação de barreiras técnicas ao comércio e para aumentar o nível de proteção da saúde humana e do ambiente. Os presentes princípios das BPL devem ser aplicados aos ensaios de segurança não clínicos de substâncias para estudo que entrem na composição de produtos farmacêuticos, pesticidas, cosméticos, medicamentos veterinários, bem como de aditivos alimentares, aditivos para alimentos para animais (rações) e produtos químicos industriais. Essas substâncias para estudo são freqüentemente produtos químicos sintéticos, mas podem também ser de origem natural ou biológica e, em algumas circunstâncias, organismos vivos. O objetivo do ensaio destas substâncias é obter dados sobre as suas propriedades e/ou sobre a sua segurança para a saúde humana e/ou o ambiente. Os estudos não clínicos de segurança para a saúde e o ambiente abrangidos pelos princípios das BPL incluem trabalhos realizados em laboratórios, estufas etc. (DIRECTIVA 2004/10/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO).

1.7.2. Organização e pessoal da instalação de ensaio.

Responsabilidades da administração da instalação de ensaio

A administração de cada instalação de ensaio deve garantir que os presentes princípios das BPL sejam cumpridos na respectiva instalação. A administração deverá, no mínimo:

- a) garantir a existência de uma declaração que identifique a(s) pessoa(s) da instalação de ensaio com responsabilidades de administração, conforme definidas nos presentes princípios das BPL;
- b) garantir a disponibilidade de um número suficiente de pessoal qualificado, bem como de instalações, equipamentos e materiais adequados para a realização adequada do estudo;
- c) garantir a manutenção de um registro das habilitações, formação, experiência e descrição de funções de cada profissional ou técnico;
- d) garantir que o pessoal compreenda exatamente as funções que deve executar e, quando necessário, proporcionar formação para a execução dessas funções;
- e) garantir o estabelecimento e cumprimento de procedimentos habituais de funcionamento válidos do ponto de vista técnico, bem como aprovar todos os procedimentos habituais de funcionamento originais ou revistos;
- f) garantir a existência de um programa de garantia de qualidade com pessoal devidamente designado e garantir que as responsabilidades pela garantia da qualidade são observadas de acordo com os presentes princípios das BPL;

g) garantir a designação, antes do início de cada estudo, de uma pessoa com habilitações, formação e experiência adequadas para exercer as funções de diretor do estudo. A substituição do diretor de estudo deve processar-se de acordo com os procedimentos estabelecidos e ser devidamente documentada;

h) garantir, no caso de um estudo realizado em vários locais, a designação, se necessário, de um investigador principal com habilitações, formação e experiência adequadas para supervisionar a(s) fase(s) delegada(s) do estudo. A substituição de um investigador principal deve processar-se de acordo com os procedimentos estabelecidos e ser devidamente documentada;

i) garantir a aprovação devidamente documentada do plano de estudo pelo diretor do estudo;

j) garantir que o diretor do estudo dê conhecimento do plano de estudo aprovado ao pessoal de garantia da qualidade;

k) garantir a manutenção de um fichário (histórico) de todos os procedimentos habituais de funcionamento;

l) garantir a nomeação de um responsável pela gestão do(s) arquivo(s);

m) garantir a elaboração e manutenção de um plano-mestre;

n) garantir que os aprovisionamentos da instalação de ensaio satisfaçam os requisitos adequados para a sua utilização no estudo;

o) garantir, no caso de um estudo plurilocal, a existência de linhas claras de comunicação entre o diretor do estudo, o(s) investigador(es) principal(is), o(s) programa(s) de garantia de qualidade e o pessoal do estudo;

p) garantir que as substâncias para estudo e de referência estejam adequadamente caracterizadas e

q) estabelecer procedimentos para garantir que os sistemas informatizados sejam adequados ao fim a que se destinam e que sejam validados, utilizados e mantidos de acordo com os presentes princípios das BPL.

Responsabilidades do diretor do estudo

O diretor do estudo é o ponto único de controle do estudo, sendo responsável pela sua execução global e pela elaboração do relatório final. Estas responsabilidades devem incluir, entre outras, as funções a seguir indicadas. O diretor do estudo deve:

a) aprovar o plano de estudo e quaisquer alterações ao mesmo por meio de assinatura datada;

b) assegurar que o pessoal de garantia da qualidade disponha, em tempo útil, de uma cópia do plano de estudo e de quaisquer alterações introduzidas e deve, durante a realização do estudo, comunicar-se de forma eficaz com o pessoal de garantia da qualidade;

c) garantir que o pessoal envolvido no estudo tenha a seu dispor os planos de estudo e quaisquer alterações introduzidas, bem como os procedimentos habituais de funcionamento;

d) garantir que o plano de estudo e o relatório final de um estudo realizado em vários locais (plurilocal) identifiquem e definam o papel de todos os investigadores principais, bem como as instalações e locais de ensaio envolvidos na execução do estudo;

e) garantir a observância dos procedimentos especificados no plano de estudo, avaliar e documentar o impacto de quaisquer desvios ao plano de estudo relativamente à qualidade e integridade do mesmo, tomando ações corretivas adequadas caso necessário, bem como ter conhecimento de quaisquer desvios aos procedimentos habituais de funcionamento durante a execução do estudo;

f) garantir que todos os dados em bruto gerados estejam documentados e integralmente registrados;

g) garantir que os sistemas informatizados utilizados no estudo estejam validados;

h) assinar e datar o relatório final para indicar a aceitação da sua responsabilidade pela validação dos dados e para indicar em que medida o estudo obedece aos presentes princípios das BPL e

i) garantir que o plano do estudo, o relatório final, os dados em bruto e o material de apoio sejam arquivados após o término e conclusão do estudo.

Responsabilidades do investigador principal

a) O investigador principal deve garantir que as fases delegadas do estudo sejam realizadas de acordo com os princípios das BPL.

Responsabilidades do pessoal do estudo

- a) Todo o pessoal envolvido na realização do estudo deve possuir os conhecimentos necessários sobre os princípios das BPL aplicáveis à sua participação no estudo.
- b) O pessoal deve ter acesso ao plano de estudo e aos procedimentos habituais de funcionamento aplicáveis à sua participação no estudo. O pessoal é responsável pelo cumprimento das instruções constantes desses documentos. Qualquer desvio relativamente a essas instruções deve ser documentado e comunicado imediatamente ao diretor do estudo e/ou, quando aplicável, ao(s) investigador(es) principal(is).
- c) O pessoal que participa no estudo é responsável pelo registro imediato e preciso dos dados em bruto, de acordo com os presentes princípios das BPL, bem como pela qualidade desses dados.
- d) O pessoal que participa no estudo deve observar as precauções necessárias, a fim de minimizar os riscos para a sua própria saúde e de garantir a integridade do estudo. Deve também comunicar à pessoa indicada quaisquer situações médicas ou de saúde conhecidas e relevantes, a fim de permitir a sua exclusão de tarefas que possam afetar o estudo.

1.7.3. Programa de garantia da qualidade

- 1. A instalação de ensaio deve ter um programa de garantia da qualidade destinado a assegurar que os estudos realizados estão em conformidade com as presentes BPL.

2. O programa de garantia da qualidade deve ser executado por uma ou várias pessoas designadas pela administração, e diretamente responsáveis perante esta, que estejam familiarizadas com os procedimentos do ensaio.

3. Essa(s) pessoa(s) não deve(m) estar envolvida(s) na execução do estudo em questão.

1.7.4. Instalações

1. A localização, construção e dimensão da instalação de ensaio devem satisfazer os requisitos do estudo e minimizar quaisquer perturbações que possam interferir com a validade do mesmo.

2. A concepção da instalação de ensaio deve proporcionar um nível adequado de separação das diferentes atividades, de modo a garantir a boa execução de cada estudo.

1.7.5. Equipamentos, materiais e reagentes

1. Os equipamentos e aparelhos, incluindo sistemas informatizados validados, utilizados para gerar, armazenar e recuperar dados, bem como para controlar os fatores ambientais relevantes para o estudo, devem estar adequadamente localizados e ter uma concepção e capacidade adequadas;

2. Os aparelhos utilizados em um estudo devem ser periodicamente inspecionados, limpos, mantidos e calibrados de acordo com os procedimentos habituais de funcionamento. Devem ser mantidos registros dessas atividades. A calibração deve, quando possível, ser rastreável a padrões nacionais ou internacionais de medição.

3. Os aparelhos ou materiais utilizados em um estudo não devem interferir negativamente nos sistemas de ensaio.

4. Os produtos químicos, reagentes e soluções devem estar rotulados de forma a indicar a sua identidade (com concentração, quando aplicável), prazo de validade e instruções específicas para armazenamento. Devem ainda estar disponíveis informações relativas à origem, data de preparação e estabilidade. O prazo de validade pode ser alargado com base em uma avaliação ou análise documentada.

1.7.6. Sistemas de ensaio

Físicos/químicos

1. Os aparelhos utilizados para gerar dados físicos/químicos devem estar adequadamente localizados e ter uma concepção e capacidade adequadas.
2. Deve garantir-se a integridade dos sistemas de ensaio físicos/químicos.

Biológicos

1. Devem ser criadas e mantidas condições adequadas de armazenamento, acomodação, manuseamento e de cuidados a ter com os sistemas de ensaio biológicos, a fim de garantir a qualidade dos dados.

1.7.7. Substâncias para estudo e de referência

Recepção, manuseamento, amostragem e armazenamento

1. Devem ser mantidos registros que incluam a caracterização, data de recepção, prazo de validade, quantidades recebidas e utilizadas no estudo das substâncias para estudo e de referência.
2. Para o manuseamento, recolha de amostras e armazenamento devem existir procedimentos que assegurem, na medida do possível, a homogeneidade, a estabilidade e evitem a contaminação ou mistura.
3. O(s) recipiente(s) para armazenamento deve(m) conter a identificação, o prazo de validade e as instruções específicas para armazenamento.

1.7.8. Procedimentos habituais de funcionamento

Nas instalações de ensaio devem estar escritos os procedimentos habituais de funcionamento, devidamente aprovados pela respectiva administração, destinados a garantir a qualidade e integridade dos dados gerados por essa mesma instalação. As revisões dos procedimentos habituais de funcionamento devem ser aprovadas pela administração da instalação de ensaio.

1.7.9. Execução do estudo

Deve existir sempre um plano escrito antes do início de cada estudo. O plano de estudo deve ser aprovado por assinatura datada do diretor do estudo e verificado quanto à sua conformidade com as BPL pelo pessoal da garantia da qualidade. O plano de estudo deve também ser aprovado pela

administração da instalação de ensaio e pelo patrocinador, caso exigido pela regulamentação, ou legislação nacional, do país em que o estudo se realiza.

1.7.10. Elaboração de relatórios do estudo

1. Deve ser preparado um relatório final para cada estudo. No caso de estudos de curta duração, pode ser preparado um relatório final normalizado, acompanhado por uma extensão específica para cada estudo.
2. Os relatórios dos investigadores principais ou cientistas que participaram no estudo devem ser assinados e datados pelos mesmos.
3. O relatório final deve ser assinado e datado pelo diretor do estudo, a fim de indicar a aceitação da sua responsabilidade pela validade dos dados e deve ser indicado o nível de conformidade com os presentes princípios das BPL.

1.7.11. Armazenamento e conservação de registos e materiais

Os seguintes elementos devem ser retidos nos arquivos durante o período fixado pelas autoridades competentes:

- a) plano de estudo, dados em bruto, amostras dos espécimes e das substâncias para estudo e de referência e relatório final de cada estudo;
- b) registos de todas as inspeções efetuadas pelo programa de garantia da qualidade, bem como dos planos-mestre;
- c) registos das habilitações, formação, experiência do pessoal e descrição das respectivas funções;

- d) registros e relatórios referentes à manutenção e calibração dos aparelhos;
- e) documentação de validação para sistemas informatizados;
- f) fichário histórico de todos os procedimentos habituais de funcionamento;
- g) registros de monitoramento ambiental.

Caso não esteja fixado um período de conservação determinado, a eliminação final dos materiais do estudo deve ser documentada. Quando são, por qualquer motivo, eliminadas amostras de espécimes e de substâncias para estudo ou de referência antes de terminado o prazo de conservação exigido, essa eliminação deve ser justificada e documentada. As amostras dos espécimes e das substâncias para estudo e de referência devem ser conservadas apenas enquanto for possível avaliar a qualidade da preparação.

Os materiais conservados em arquivo devem ser indexados de forma a facilitar um armazenamento e recuperação ordenados (DIRETIVA 2004/10/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, HANDBOOK Good Laboratory Practice, Good Laboratory Practice Compliance Monitoring Programme Procedures and Conditions of GLP , May 2000).

1.8-CROMATOGRAFIA

Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas.

Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo denominada fase móvel.

A descoberta da cromatografia como uma técnica analítica é, geralmente, atribuída ao botânico russo M. Tswett o qual, no início do século 20, conseguiu separar pigmentos de cloroplastos contidos em folhas verdes de plantas utilizando um tubo de vidro cheio com carbonato de cálcio. Apesar do fato de que D. T. Day separou frações de petróleo utilizando esta técnica na mesma época, Tswett foi o primeiro a compreender e interpretar o processo cromatográfico como hoje é aceito, empregando o termo *cromatografia* para descrever as zonas coloridas que se moviam dentro da coluna de vidro.

As idéias fundamentais que formariam a base da teoria da cromatografia em fase gasosa foram estabelecidas por Martin e Synge em 1941, sendo que em 1952 Martin e James publicaram o primeiro trabalho na área da cromatografia gasosa.

Esta técnica desenvolveu-se rapidamente na década de 50 e a partir da década de 60 passou a ser refinada e sofisticada com a introdução de computadores para monitorar os parâmetros experimentais e efetuar os

cálculos envolvendo os dados obtidos (LANÇAS, 1993). Em cromatografia gasosa, a separação se baseia na distribuição dos compostos em duas fases: a fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida, e uma fase móvel gasosa, aplicando-se tanto para análises de gases como para compostos voláteis.

Na cromatografia, a amostra é introduzida por um sistema de injeção em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas adequadas no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização das espécies químicas que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas diferentemente, e chegam à saída da coluna em tempos distintos. Existem vários detectores que podem ser utilizados, o uso do detector adequado possibilita a melhor detecção e quantificação dos compostos de interesse.

1.8.1-Cromatografia Líquida de Alta Eficiência CLAE

A partir dos anos 70 houve um avanço considerável da cromatografia líquida. Desde 1968 tornou-se possível preencher colunas com partículas de pequeno tamanho, necessárias para alta resolução e, também, adquirir equipamentos que funcionam nas altas pressões necessárias para obter uma boa velocidade de eluição.

Nos últimos anos ocorreu o desenvolvimento de vários detectores espectrofotométricos que operam em comprimentos de onda variáveis até 190 nm e houve um aumento na utilização dos detectores por fluorescência, eletroquímicos e por fluorescência induzida por laser, bem como

acoplamento com espectrômetro de massas. Com estes tornou-se possível a detecção da maioria dos compostos e a análise de traços em amostras complexas, como sangue, urina, solo, alimentos, petróleo etc.

Recentes desenvolvimentos em instrumentação controlada por microprocessadores também têm trazido grandes melhoras na eficiência dos equipamentos.

Hoje em dia são comuns estudos com partículas pequenas, e execução da CLAE em fase reversa e, particularmente, o uso de equipamentos para uma perfeita eluição com gradiente, bem como de métodos especiais, tais como a formação de pares iônicos. Como resultado, dificuldades anteriores ou separações impossíveis de compostos como corantes polares, isômeros, drogas básicas e seus metabólitos são agora mera rotina.

Atualmente, a CLAE é ainda objeto de novos avanços que nos faz prever que em um futuro muito próximo o seu emprego será ainda mais amplo, com o uso analítico de colunas com microdiâmetro ou ainda a utilização de colunas enormes (30 x 500 cm) que separam até quilogramas da amostra (COLLINS, 1990).

1.9- HEADSPACE

1.9.1 HISTÓRICO

Os primeiros trabalhos publicados baseados no princípio da técnica headspace foram publicados por B. Kolb(1972), G. Vitenberg, B V. Ioffe, and V. N. Borisov, *Zh* (1974) e Kolb, (1976).

Em relação as análises, os primeiros pesquisadores a publicar trabalhos relacionados com técnica foram V. G. Berezkin, V. D. Loshchilova, A. G. Pankov e V. D. Yagodovskii, (1976).

Os primeiros testes foram em 1957, com uso da técnica para monitoramento de hidrogênio e posterior análise por cromatografia gasosa. Os resultados foram muito satisfatórios, podendo detectar 1µg em 1 litro de água;

O primeiro uso para análises quantitativas de substâncias orgânicas foi realizado por Weurman's, no estudo da geração enzimática de componentes voláteis da framboesa.

Para outros compostos, foram publicados trabalhos como:

- Bassette, Ozeris e Whitnah, que utilizaram a técnica para determinar compostos voláteis em soluções diluídas (S.Ozeris and R. Bassette, *Anal. Chem.*, 35, 1901(1963);
- MacAuliffe, que proporcionou um avanço para a técnica com várias aplicações (C. McAuliffe, *Chem. Technol.*, 1, 46 (1971);
- Wahlroos que foi o primeiro a considerar o uso de gás contínuo para extração (O. Wahlroos, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, II. Chemica*, 122, 1 (1963);
- A variação reversa, equilíbrio de concentração de microimpurezas de gases em fases estacionárias cromatográficas, que foram propostas independentemente por Czechoslovakian(J. Novák, V.Vasák, and J. Janák, *Anal. Chem.*, 37, 661 (1965), e American (A. Dravnieks and B. V. Krotoszynski, *J. Gas Chromatogr.* , 4, 367 (1966), e ainda o equilíbrio de concentração em líquidos sem limitação de sua

volatilidade foi estudado em Leningrad University (B. V. Ioffe and Co., Zh. Analit. Khim., 27, 1811 (1972).

Dois colóquios foram realizados pela Perkin-Elmer Corporation in Uberlingen em 1975 e 1978, e em 1977 foi realizado um simpósio em Chicago;

O primeiro seminário Soviético sobre headspace foi realizado em Dezembro de 1979 na Universidade de Leningrad, com a participação de 150 químicos de 24 cidades.

1.9.2- DESCRIÇÃO DA TÉCNICA

Headspace é uma técnica usada para concentração e análise de compostos orgânicos voláteis. Esta técnica é relativamente simples e oferece boa sensibilidade para análise de compostos voláteis. Sua popularidade tem crescido muito nos últimos tempos e tem tido aceitação mundial para análises como de álcool em sangue e resíduos de solventes em produtos farmacêuticos. Outras aplicações comuns incluem análises industriais de monômeros em polímeros e plásticos, *flavors* em bebidas e alimentos, e fragrâncias em perfumes e cosméticos.

Muitos laboratórios usam extensivas técnicas de preparo de amostras para extrair e concentrar os analitos de interesse das matrizes. Algumas dessas técnicas consomem tempo e aumentam os custos. A extração por headspace economiza este tempo e custos, pois extrai diretamente os compostos voláteis presentes na amostra sem ter a necessidade de preparos preliminares.

1.9.3- PRINCÍPIOS BÁSICOS DA TÉCNICA DE HEADSPACE

A amostra é colocada em um *vial* que é posteriormente lacrado com um septo de teflon/silicone e uma tampa de alumínio. Em seguida, o *vial* é aquecido a uma temperatura pré-estabelecida para promover a partição da fase volátil. Assim, os analitos são extraídos do *vial* por uma seringa própria para gases, também aquecida, que é introduzida no injetor do cromatógrafo gasoso para posterior separação, detecção e quantificação dos analitos. À seguir, na figura 4, é apresentado o *vial* de headspace.

FIGURA 4: Vial de headspace onde G=fase gasosa, S=fase da amostra

A fase gasosa é conhecida como headspace e encontra-se acima da fase líquida.

A fase líquida da amostra contém os compostos de interesse que estão, usualmente, na forma de um líquido ou sólido ou na combinação diluídos em solventes.

K e β são parâmetros importantes em análises por headspace, sendo K o coeficiente de partição e β a razão entre as fases e são dados pela seguintes equações :

$$K = C_s/C_g \quad (1)$$

C_s =concentração dos analitos voláteis na fase líquida da amostra

C_g =concentração dos analitos na fase gasosa

$$\beta = V_g/V_s \quad (2)$$

V_s =volume da fase da amostra

V_g =volume da fase gasosa

Combinando K and β , pode-se determinar a concentração dos compostos voláteis na fase gasosa.

$$C_g = C_o / (K + \beta) \quad (3)$$

Trabalhando com baixos valores para ambos K e β resultará em maiores concentrações de analitos voláteis na fase gasosa e melhor sensibilidade. A seguir podemos observar nos gráficos da figura 5 os valores ideais para K e β , e a combinação ideal para K e β .

FIGURA 5: Gráficos para valores ideais de K e β

1.9.4- MODOS DE ANÁLISE POR HEADSPACE

Dois métodos de análise por headspace podem ser definidos dependendo das condições do equilíbrio das fases: o *modo estático* e o *modo dinâmico*.

Modo estático: Refere-se ao equilíbrio entre o gás e a fase condensada em um sistema fechado. Na figura 6 é apresentado o vial do modo estático.

FIGURA 6: Vial do modo estático

Modo dinâmico: O contato entre as fases ocorre em um sistema aberto no qual o gás é passado através da fase líquida ou sólida. Na figura 7 é apresentado o vial do modo dinâmico.

FIGURA 7: Vial do modo dinâmico

1.10-EXTRAÇÃO DOS ANALITOS

A finalidade da extração é obter a separação dos analitos de interesse presentes na amostra, de possíveis interferentes co-eluídos como outros compostos poluentes. Este passo é principalmente realizado utilizando-se solventes orgânicos e sua eficiência depende de alguns fatores, tais como polaridade dos analitos, pH, volume da amostra e método de extração.

1.10.1-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

Uma das etapas mais críticas envolvidas na análise de misturas presentes em matrizes complexas consiste na extração e isolamento dos analitos de interesse, para sua determinação qualitativa e quantitativa através de técnica analítica adequada. A extração visa a remoção do(s) analito(s) da matriz, enquanto que a etapa de limpeza, ou purificação do extrato (“clean-up”) focaliza-se na eliminação de interferentes. Na maioria dos métodos clássicos de análise as duas etapas são, geralmente, separadas. É comum, por exemplo, efetuar-se extração através de solventes (extração líquido-líquido) e o posterior “clean-up” através de uma coluna de cromatografia líquida operando à pressão ambiente. Estes procedimentos são tediosos, caros e introduzem grandes volumes de solventes orgânicos no ambiente e são de difícil automação. A partir de meados da década de 70, a *Extração em Fase Sólida* (SPE) tem sido uma alternativa para contornar estes problemas.

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão, também conhecida como cromatografia líquida clássica. Do ponto de vista prático, a SPE, na sua forma mais simples e conhecida, comporta-se como uma cromatografia líquida empregando-se uma pequena coluna aberta, usualmente denominada cartucho de extração (figura 8), a qual contém a fase sólida (fase estacionária). A solução contendo o analito de interesse é colocada no topo superior do cartucho e aspirada com pequeno vácuo ou pressionada levemente com uma seringa de forma a penetrar no cartucho. Após toda a

fase líquida haver sido drenada, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente de forma a coletar-se o analito em uma concentração já apropriada para análise (figura 9), (LANÇAS, 2004).

FIGURA 8: Cartucho típico empregado em SPE

FIGURA 9: Etapas em SPE para isolamento de um composto

1.11-ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Em condições normais a maior parte das moléculas se encontra no nível energético mais baixo do estado eletrônico (estado fundamental). A absorção de um *quantum* de luz promove a passagem dos elétrons a níveis superiores de energia (estado excitado). Durante o retorno ao estado fundamental, uma parte da energia absorvida é reemitida, sendo este

fenômeno conhecido como luminescência. Se a energia é reemitida a partir do primeiro estado singlete excitado, o fenômeno corresponde à fluorescência. A fluorescência corresponde em princípio, ao processo inverso do fenômeno da absorção, uma vez que se produz sempre pela emissão de energia a partir do nível mais baixo do primeiro estado singlete excitado.

A fluorescência de um composto depende de sua estrutura molecular e está quase sempre associada ao sistema eletrônico π . Os elétrons envolvidos numa ligação σ estão, geralmente, fortemente ligados à molécula sendo necessário fornecer mais energia para levar estes elétrons a ocupar um orbital molecular vazio. Assim os espectros eletrônicos produzidos por transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se situam nas zonas de comprimentos de onda mais curtos do espectro eletromagnético. Os elétrons π , ao contrário, estão mais livres que os elétrons σ . O espectro de emissão correspondente se situa na região de comprimentos de onda mais longos.

Entre os fatores externos passíveis de influenciar a emissão de fluorescência, estão a temperatura, os efeitos dos substituintes e o solvente (RENDELL, 1987; SIERRA et al., 1996). A FIGURA 12 ilustra a instrumentação utilizada para medidas de fluorescência.

FIGURA 10 - Instrumentação utilizada para medidas de fluorêscencia.

1.12-DETECTOR DE ABSORBÂNCIA NO ULTRAVIOLETA E NO VISÍVEL

Os detectores espectrofotométricos baseiam-se na absorbância da luz por parte da amostra ao passar através dela qualquer radiação eletromagnética; normalmente isto ocorre do ultravioleta até o infravermelho, em um dado comprimento de onda. É lógico supor que a resposta deste detector seja seletiva, porque só detectará os compostos que absorvem no comprimento de onda em que opera o detector. Mas deve ser lembrado que uma grande maioria de substancias absorvem a radiação UV, incluindo as que têm elétrons nas ligações π e aqueles que têm elétrons não emparelhados

como, por exemplo, olefinas, aromáticos e compostos contendo $>C=O$, $>C=S$, $-N=O$, e $-N=N-$.

Existem dois tipos de detectores de luz ultravioleta: o de comprimento de onda variável (espectrofotométrico), que é de aplicação mais variada, sensível e mais caro, e o chamado fotométrico que funciona com um ou dois comprimentos de onda fixos. Este último é econômico e eficiente para todos os compostos que absorvem luz no comprimento de onda em que ele opera. Este tipo de detector é relativamente insensível às variações de vazão e temperatura. Quando os componentes da fase móvel não absorvem em um grau significativo, no comprimento de onda que opera o detector, é muito fácil realizar análises empregando gradiente. A maioria dos detectores de comprimento de onda fixo, disponíveis no mercado, operam em um comprimento de onda de 254 nm e um de 280 nm, resultado da absorbância de luz de 254 nm e da emissão de luz de 280 nm por uma substância fosforescente. Em ótimas condições pode-se atingir sensibilidades até 0,001 unidades de absorbância e, se o composto absorve intensamente na faixa do ultravioleta, é possível detectar quantidades de amostras da ordem de décimos de nanogramas, (COLLINS, 1990).

1.13-DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO DE CHAMAS (D I C ou F I D)

O detector de ionização de chama (DIC ou FID) tem seu funcionamento baseado no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas, nele presente.

O gás de arraste proveniente da coluna passa pela chama e alguns dos compostos eluídos serão nela queimados juntamente com o gás hidrogênio (usado como combustível para a chama). O comburente mais utilizado é o ar, também podendo ser utilizado oxigênio.

Quando apenas o gás de arraste puro passa pela chama de hidrogênio, fluirá uma corrente muito pequena da ordem de 10^{-14} Amps. Por outro lado, quando existirem presentes na amostra vaporizada compostos orgânicos, a chama queimará estes compostos formando CO_2 e água e partículas portadoras de carga. A corrente resultante deste fluxo de partículas carregadas servirá como base para a quantificação das amostras eluídas da coluna. Um dispositivo para facilitar a ignição externa é colocado o mais próximo possível da chama.

O princípio do funcionamento do FID baseia-se na combustão dos compostos numa chama. Portanto, os compostos não suscetíveis à combustão como a água e compostos inorgânicos em geral, não apresentarão sinal mensurável neste detector. Apesar deste fato parecer uma limitação é, muitas vezes, uma vantagem do FID a qual possibilita seu uso na análise de compostos orgânicos presentes ao nível de traços em solventes como a água, sulfeto de carbono e outros (LANÇAS, 1993).

2.OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- aplicação e otimização de métodos analíticos para as determinações de contaminantes (BTEX e HPAs) em solo e água provenientes de vazamentos de tanques de postos de combustíveis;
- propor a aplicação das Boas Práticas de Laboratório (BPL), para as análises acima citadas com ênfase em:
 - organização nos procedimentos;
 - confiabilidade nos resultados gerados e
 - indicação de um modo alternativo para descontaminação da sobra de amostragem.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA PARA ANÁLISE DE HPAs:

O método aplicado para as análises de HPAs foi baseado nos seguintes métodos da EPA:

Método 610 (UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for *POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS 610*, CD-ROM), e *8310 POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS*.

3.1.1-Solução-padrão de referência dos HPAs

As soluções-padrão dos HPAs foram preparadas separadamente, por meio de diluições adequadas. A identificação dos compostos orgânicos estudados foi feita por um Cromatógrafo Líquido da marca SHIMADZU com detector UV-Vis e fluorescência, por comparação dos tempos de retenção dos picos e a quantificação pelas áreas dos mesmos.

3.1.2- Determinação do intervalo de linearidade para os HPAs

A linearidade refere-se à faixa de concentração na qual o composto de interesse mantém a relação concentração/área do pico constante. A partir da determinação da linearidade foram construídas as curvas analíticas para os HPAs no intervalo de concentração determinado, utilizando soluções padrão.

A mistura padrão dos 16 HPAs em acetonitrila foi obtida, nas seguintes concentrações: naftaleno (1 mg L^{-1}), acenaftileno (2 mg L^{-1}), acenafteno ($4,4 \text{ mg L}^{-1}$), fluoreno ($0,44 \text{ mg L}^{-1}$), fenantreno ($0,30 \text{ mg L}^{-1}$), antraceno ($0,0088 \text{ mg L}^{-1}$), fluoreanteno (1 mg L^{-1}), pireno ($0,168 \text{ mg L}^{-1}$), benzo(a)antraceno ($0,09 \text{ mg L}^{-1}$), criseno ($0,22 \text{ mg L}^{-1}$), benzo(b)fluoranteno ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$), benzo(k)fluranteno ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$), benzo(a)pireno ($0,088 \text{ mg L}^{-1}$), dibenzo(a,h)antraceno ($0,88 \text{ mg L}^{-1}$), benzo(g,h,i)pirileno ($0,88 \text{ mg L}^{-1}$), indeno(1,2,3-cd)pireno ($0,66 \text{ mg L}^{-1}$). A mistura foi feita em diferentes concentrações pelo fato de que cada HPAs possui diferentes respostas.

3.1.3- Limites de detecção e quantificação para os HPAs

A definição para limite de detecção (LOD) adotada em 1975 estabelece que: “limite de detecção expressa a concentração derivada da menor medida que pode ser detectada com razoável certeza para dado método analítico”, ou seja, o LOD é a mais baixa concentração de um determinado analito que se pode detectar por determinado procedimento analítico.

Os (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) foram determinados com base na definição IUPAC (LONG et.al.,1983; KRULL et.al.,1998), através das curvas analíticas de cada composto:

$$\text{LOD} = 3,3. (\sigma/S) \quad (4)$$

$$\text{LOQ} = 10. (\sigma/S) \quad (5)$$

Onde : σ = desvio padrão da menor concentração obtida

S = coeficiente angular da reta

3.1.4- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método para os HPAs

Para a avaliação do método foram utilizadas amostras de solo calcinado como matriz, adicionando-se soluções padrão dos HPAs. Essas matrizes foram submetidas ao mesmo procedimento analítico das amostras reais (três extrações para o nível de concentração do padrão adicionado), sendo avaliada deste modo a porcentagem de recuperação do método.

3.1.5-Extração dos HPAs em solo

Para a extração dos HPAs nas amostras de solo, foi utilizada a técnica por ultrassom e a determinação foi feita por um cromatógrafo líquido da marca SHIMADZU com detector UV-Vis e fluorescência, modelo SD -10A.

Neste trabalho, as extrações dos compostos das amostras foram realizadas em triplicata e de cada extrato foram feitas três leituras cromatográficas. Utilizou-se 10g da amostra e 10g de sulfato de sódio que foram colocadas em um frasco de 100mL e 25mL do solvente utilizado (acetona), foi adicionado. A amostra foi ultra sonificada por 30min. A solução extraída foi filtrada e levada ao rotaevaporador até um volume de 5mL e logo evaporado em fluxo de nitrogênio até um volume de 1mL (SUN, 1998).

3.1.6- Extração dos HPAs em água

Para a extração dos HPAs em água, utilizou-se da técnica SPE. Inicialmente, passou-se 1 mL de água deionizada para retirar substâncias polares que eventualmente poderiam estar ligadas à fase estacionária e, depois o eluente, ou seja, 5ml de acetato de etila num fluxo de 0,5 a 1 mL/min. Todas as extrações foram feitas em triplicata. O eluato obtido foi evaporado até aproximadamente 1 mL em rotaevaporador à temperatura de 35-40⁰ C por 10 minutos e ressuspenso em 25 mL de acetonitrila. Dessa solução foi filtrado um *vial* (em filtro MILLIPORE de 0,45 µm de poro) para posterior injeção (em triplicata) de 20 µL no cromatógrafo líquido. O cartucho utilizado na extração foi o C-18 (Aplicantion note J.T.Baker 2000).

Rotuladas e mantidas em refrigeração, todos os parâmetros para a extração e as condições cromatográficas foram otimizados para obtenção da melhor e mais eficiente separação dos compostos estudados (LANÇAS, 1997).

3.1.7- Quantificação das amostras

A quantificação das amostras foi realizada por padronização externa, por meio de um gráfico de calibração compatível com o das amostras e no qual o composto apresentou linearidade (concentração/área = constante).

3.1.8- Condições cromatográficas otimizadas para determinação dos HPAs:

A coluna utilizada para a separação dos analitos foi a Wakosil II 5C18-AR (dimensão: 250mm x 4,6mm) com uma coluna de guarda conectada. Acetonitrila e água deionizada foram usados como solvente de eluição com uma razão de fluxo de 1,8ml/min. O programa de gradiente de eluição foi de 0-11min: acetonitrila-(40-60%) água, 11-35min: 100% acetonitrila.. A temperatura da coluna foi mantida a 24°C. O comprimento de onda de excitação e emissão da fluorescência foi mudado durante a separação cromatográfica. O comprimento de onda de excitação/emissão foi fixada como: 240/398 nm no início da corrida, 300/466 nm a partir de 28 min, 240/398 nm de 33 min até 35min. Condições usadas para o detector de UV-Vis: O programa de gradiente de eluição foi de 0-11min: acetonitrila-(40-60%) água. A temperatura da coluna foi mantida a 20°C. O comprimento de onda utilizado no detector de UV-Vis foi fixada como 254nm.

3.2- METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DOS BTEX

O método aplicado para determinação de BTEX teve como base os seguintes métodos da EPA:

Método 3810 (UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for HEADSPACE 3810, 1986 , *CD-ROM.*), e o *Método 8020a* (UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for *AROMATIC VOLATILE ORGANICS BY GAS CHROMATOGRAPHY 8020a 1994, CD-ROM* .

Depois de realizados os teste, o método foi otimizado e a seguir são apresentados os parâmetros utilizados.

3.2.1- Solução-padrão de referência para os BTEX

As soluções-padrão dos BTEX foram preparadas partindo-se de uma mistura de concentração de 2000 mg L⁻¹ da marca *ChemService*. Por meio de diluições, prepararam-se as soluções de interesse. A identificação dos compostos orgânicos estudados foi feita por um CG (Cromatógrafo a Gás) da marca SHIMADZU com detector FID, modelo 17 A, por comparação dos tempos de retenção dos picos e a quantificação pelas áreas dos mesmos.

3.2.2- Determinação do intervalo de linearidade para os BTEX

A partir da determinação da linearidade foram construídas as curvas analíticas para os BTEX no intervalo de concentração determinado, utilizando soluções padrão.

3.2.3- Avaliação da sensibilidade: Limite de Detecção e Quantificação para os BTEX

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados com base na definição IUPAC (LONG et.al.,1983; KRULL et.al.,1998), pelas curvas analíticas de cada composto.

3.2.4- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método para os BTEX

Para a avaliação do método foi utilizada água deionizada como matriz, adicionando-se soluções padrão dos BTEX. Essas matrizes foram, então, submetidas ao mesmo procedimento analítico das amostras reais (três extrações para o nível de concentração do padrão adicionado), sendo avaliada deste modo a porcentagem de recuperação do método.

3.2.5- Extração dos BTEX

Para a extração dos BTEX nas amostras foi utilizada a técnica Headspace no modo estático. As extrações dos compostos foram realizadas em triplicata e feitas três leituras cromatográficas. Utilizaram-se *vials* de 27 mL, aos quais foram adicionados soluções conhecidas preparadas em 10 mL de água deionizada. Em seguida os *vials* foram transportados para a incubadora do Headspace onde foram aquecidos a uma temperatura constante de 80°C para promover a volatilização dos analitos. Em seguida os analitos foram extraídos do *vial* por uma seringa aquecida, especial para gases, e transportados para o injetor do cromatógrafo e assim separados na coluna cromatográfica e quantificados.

3.2.6- Quantificação das amostras

A quantificação das amostras foi realizada por padronização externa, por meio de um gráfico de calibração compatível com o das amostras e no qual os compostos apresentaram linearidade (concentração/área = constante).

3.2.7- Condições cromatográficas otimizadas para determinação dos BTEX:

A coluna utilizada para a separação dos analitos foi a HP1 (30m X 0,25mm). O Nitrogênio foi usado como gás de arraste com uma razão de fluxo de 1,0

ml/min. A rampa de aquecimento utilizada foi 40 °C por 1 min, 5 °C por min até 60 °C, e 10 °C por min até 120 °C, totalizando um tempo de análise de 11 min. A temperatura utilizada para o injetor foi 220 e para o detector 280 °C. O modo de injeção utilizado foi *split* 1:10. A temperatura utilizada para a encubação do *vial* foi de 80 °C, com um tempo de 10 min, e a temperatura da seringa foi de 80 °C. O volume injetado de amostra foi de 800 µL.

3.2.8. Análise Estatística dos Dados

Foram realizadas três extrações para cada nível de concentração de padrão adicionados nas amostras de BTEX e de HPAs. O desvio padrão e o desvio padrão relativo foram calculados através das seguintes equações:

$$\sigma = \sum [(x - x_m)^2 / (n-1)]^{1/2}$$

$$\sigma_{rel} = \sigma / x_m(\%) \cdot 100$$

onde:

x = valor da recuperação

x_m = média dos valores de recuperação

n = número de experimentos

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Curvas Analíticas dos HPAs

Foram realizadas as curvas analíticas dos 16 compostos estudados. A seguir, nas figuras 16 a 31, são apresentadas as curvas de calibração para cada um dos HPAs.

FIGURA 16: Curva analítica do naftaleno

FIGURA 17: Curva analítica do acenafeno

FIGURA 18: Curva analítica do acenafileno

FIGURA 19: Curva analítica do fluoreno

FIGURA 20: Curva analítica do fluoranteno

FIGURA 21: Curva analítica do benzo(K)fluoranteno

FIGURA 22: Curva analítica do benzo(a)pireno

FIGURA 23: Curva analítica do indeno(1,2,3-cd)pireno

FIGURA 24: Curva analítica do antraceno

FIGURA 25: Curva analítica do fenantreno

FIGURA 26: Curva analítica do pireno

FIGURA 27: Curva analítica do benzo(a)antraceno

FIGURA 28: Curva analítica do criseno

FIGURA 30: Curva analítica do dibenzo(a,h)antraceno

FIGURA 31: Curva analítica do benzo(g,h,i)perileno

4.1.1. Avaliação da Sensibilidade: Limites de Detecção e Quantificação para os HPAs

A sensibilidade dos detectores UV Vis e Fluorescência, refere-se a relação entre o sinal obtido no cromatógrafo e a concentração do composto, sendo avaliada com base nos LOD e LOQ, calculados utilizando as equações 4 e 5 (pág. 64)

Na tabela 9 são apresentados os resultados obtidos pelo método utilizado.

TABELA 9- Limites de quantificação e detecção para os HPAs

Compostos	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
naftaleno	2,0331	6,777
acenaftileno	4,3566	14,522
acenafteno	42,3317	141,1058
fluoreno	3,1093	10,3643
fenantreno	0,7456	2,4853
antraceno	0,02457	0,0819
fluoranteno	0,7268	2,4225
pireno	0,2638	0,8792
Benzo(a)antraceno	0,1278	0,4261
criseno	0,1977	0,6589
Benzo(b)fluoranteno	0,1325	0,4416
benzo(k)fluoranteno	0,0504	0,1680
Benzo(a)pireno	0,0887	0,2959
dibenzo(a,h)antraceno	0,7805	2,6017
Benzo(g,h,i)pirileno	1,5383	5,1277
indeno(1,2,3-cd)pireno	0,2363	0,7875

4.1.2. Eficiência do método analítico para determinação dos HPAs

O desvio padrão e o desvio padrão relativo foram calculados com base nas concentrações de recuperação obtidas. O desvio padrão expressa a

precisão de uma medida , o que corresponde à repetibilidade da mesma. As tabelas 10 e 11 apresentam respectivamente, os valores de recuperação obtidos para solo e água, e na tabela 12 são apresentados os valores das concentrações correspondentes aos pontos 1, 2 e 3 das tabelas.

TABELA 10- Porcentagens obtidas na recuperação dos HPAs em solo.

Compostos	Conc. Padrão			Conc. Padrão			Conc. Padrão		
	1	σ	σ_{rel}	2	σ	σ_{rel}	3	σ	σ_{rel}
naftaleno	68	1,51	2,22	72	1,44	2,00	72	1,55	2,15
acenaftileno	71	1,72	2,42	75	1,32	1,76	76	1,44	1,89
acenafteno	70	1,34	1,91	78	1,25	1,60	85	2,23	2,62
fluoreno	70	1,75	2,50	82	1,42	1,73	90	1,12	1,24
fenantreno	75	1,29	1,72	74	1,35	1,82	72	1,49	2,06
antraceno	78	1,51	1,93	80	2,21	2,76	69	1,21	1,75
fluoranteno	72	1,54	2,13	78	1,33	1,70	79	1,08	1,36
pireno	65	1,63	2,50	71	1,14	1,60	70	1,38	1,97
benzo(a)antraceno	68	1,37	2,01	72	2,12	2,94	81	1,24	1,53
criseno	72	1,53	2,12	70	1,26	1,80	99	1,20	1,21
benzo(b)fluoranteno	75	1,65	2,20	83	1,31	1,57	82	1,46	1,78
benzo(k)fluoranteno	80	1,44	1,80	88	1,25	1,42	90	2,12	2,35
benzo(a)pireno	78	1,71	2,19	85	1,24	1,45	87	1,18	1,35
diben(a,h)antraceno	66	1,62	2,45	71	1,33	1,87	76	1,17	1,53
benzo(g,h,i)pirileno	64	1,81	2,82	70	1,25	1,78	78	2,48	3,17
indeno(1,2,3cd)piren	68	1,90	2,79	76	2,28	3,00	70	1,55	2,21

TABELA 11- Resultados obtidos das porcentagens de recuperação para extração dos HPAs em água.

Compostos	Conc. Padrão			Conc. Padrão			Conc. Padrão		
	1	σ	σ_{rel}	2	σ	σ_{rel}	3	σ	σ_{rel}
naftaleno	75	1,15	1,53	81	1,12	1,38	82	1,18	1,43
acenaftileno	72	1,28	1,77	78	1,09	1,39	80	1,10	1,37
acenafteno	70	1,30	1,85	71	1,08	1,52	70	1,28	1,82
fluoreno	72	2,14	2,97	75	1,15	1,53	72	2,12	2,94
fenantreno	64	2,19	3,42	65	1,13	1,73	78	2,25	2,88
antraceno	66	1,25	1,89	67	1,14	1,70	75	1,07	1,42
fluoranteno	82	2,19	2,67	86	1,20	1,39	95	1,26	1,32
pireno	80	3,17	3,96	82	1,21	1,47	98	1,38	1,40
benzo(a)antraceno	85	1,25	1,47	88	1,23	1,39	94	1,13	1,20
criseno	90	1,38	1,53	91	1,30	1,42	82	2,20	2,68
benzo(b)fluoranteno	75	2,17	2,89	75	1,12	1,49	74	1,28	1,72
benzo(k)fluoranteno	82	1,13	1,37	86	1,18	1,37	82	0,98	1,19
benzo(a)pireno	74	2,20	2,97	85	2,21	2,60	90	1,10	1,22
diben(a,h)antraceno	70	2,16	3,08	74	1,14	1,54	88	1,25	1,42
benzo(g,h,i)pirileno	68	3,26	4,79	88	2,13	2,42	82	2,48	3,02
indeno(1,2,3cd)piren	74	1,27	1,71	87	2,30	2,64	85	1,19	1,40

TABELA 12- Concentrações correspondentes aos pontos 1, 2 e 3 das tabelas anteriores.

Compostos	Conc. Padrão $\mu\text{g/L}^{-1}$		
	1	2	3
naftaleno	6,777	125	1000
acenaftileno	14,522	250	2000
acenafteno	141,105	550	4400
fluoreno	10,364	55	440
fenantreno	2,485	37	300
antraceno	0,082	1	8
fluoranteno	2,422	125	1000
pireno	0,879	21	168
benzo(a)antraceno	0,426	11	90
criseno	0,659	27	220
benzo(b)fluoranteno	0,441	50	400
benzo(k)fluoranteno	0,168	3	25
benzo(a)pireno	0,296	11	88
diben(a,h)antraceno	2,601	110	880
benzo(g,h,i)pirileno	5,127	110	880
indeno(1,2,3cd)piren	0,787	82	660

Foram realizadas as curvas analíticas os BTEX estudados. A seguir, nas figuras 34 a 38, são apresentadas as curvas de calibração para cada um deles.

FIGURA 34: Curva analítica do benzeno

FIGURA 35: Curva analítica do tolueno

FIGURA 36: Curva analítica do etilbenzeno

FIGURA 37: Curva analítica do m,p-xilenos

FIGURA 38: Curva analítica do o-xileno

4.2.1 Avaliação da Sensibilidade: Limites de Detecção e Quantificação para os BTEX

Os limites de detecção e quantificação LOD e LOQ, foram calculados utilizando as equações 4 e 5 (pág. 64)

Na tabela 13 são apresentados os resultados obtidos pelo método utilizado.

TABELA 13- Limites de detecção e quantificação dos BTEX

Compostos	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	0,3	1
Tolueno	0,3	1
Etilbenzeno	0,3	1
m,p-Xilenos	0,6	2
o-Xileno	0,3	1

À seguir, na figura 32, é apresentado um cromatograma típico obtido para o limite de quantificação dos BTEX.

FIGURA 32: Cromatograma obtido para LOQ Limite de quantificação dos BTEX, 1 benzeno, 2 tolueno, 3 etilbenzeno, 4 m,p-xilenos e 5 o-xileno.

4.2.2. Eficiência do método analítico para determinação dos BTEX

O desvio padrão e o desvio padrão relativo foram calculados com base nas concentrações de recuperação obtidas. A tabela 14 apresenta os valores de recuperação obtidos.

TABELA 14- Resultados das porcentagens para a recuperação dos BTEX

Compostos	Conc. Padrão			Conc. Padrão			Conc. Padrão		
	1 μg/L	σ	σ_{rel}	500 μg/L	σ	σ_{rel}	1000 μg/L	σ	σ_{rel}
Benzeno	90	0,12	0,13	95	0,08	0,08	106	0,07	0,06
Tolueno	101	0,15	0,14	98	0,09	0,09	93	0,18	0,19
Etilbenzeno	95	0,09	0,09	99	0,10	0,10	94	0,12	0,12
m,p-Xilenos	92	0,18	0,19	97	0,06	0,06	90	0,09	0,1
o-Xlieno	90	0,14	0,15	96	0,05	0,05	95	0,11	0,11

À seguir, na figura 33 , é apresentado um cromatograma típico obtido dos BTEX.

FIGURA 33: Cromatograma típico obtido nas análises de BTEX, 1 benzeno, 2 tolueno, 3 etilbenzeno, 4 m,p-xilenos e 5 o-xileno.

4.3- BOAS PRÁTICAS DE LABORATÓRIO

Todos os laboratórios que necessitam obter a credibilidade em suas análises de rotina, devem obter suas certificações junto aos órgãos existentes (INMETRO, ISO etc), de acordo com as suas necessidades. As BPL, dentro das certificações do INMETRO, são um excelente caminho para a obtenção deste ideal. Os laboratórios podem, com a adequação de seus procedimentos de rotina, em conformidade com as BPL, ter a confiança necessária dos órgãos nacionais e internacionais.

Um dos principais objetivos deste trabalho foi a aplicação das BPL, aos tópicos que possuem relação com este trabalho.

A seguir, são apresentados os tópicos das BPL aqui utilizadas.

4.3.1-INSTALAÇÕES

As instalações utilizadas para a execução do estudo proposto foram organizadas em conformidade com as propostas pelas BPL, ou seja, no laboratório de química ambiental, possuímos espaço suficiente para que se tenha divisões adequadas para os diversos estudos realizados. Para este estudo, utilizou-se uma sala exclusiva para o cromatógrafo a gás, o qual foi utilizado exclusivamente para a aplicação da metodologia nas

determinações de BTEX. A sala possui espaço suficiente, cerca de 10 m², com controle de temperatura e divisões para o armazenamento de registros, manuais e certificados referentes ao equipamento e às metodologias.

Para o Cromatógrafo Líquido, outra sala exclusiva com espaço suficiente, com cerca de 10 m², com armários para armazenamento de dados, manuais e certificados. A sala também possui controle de temperatura, já que o método para os HPAs assim o exige.

O laboratório possui bom número de bancadas para os trabalhos que são desenvolvidos no grupo, sete no total, e assim foi oferecida uma bancada exclusiva para a realização dos estudos referentes aos BTEX e aos HPAs. As geladeiras disponibilizam espaços exclusivos para a armazenagem dos padrões e demais soluções que dizem respeito a este estudo, possibilitando também o controle de temperatura com as leituras anotadas em livros de registro.

4.3.2- EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

Os equipamentos utilizados para aplicação das metodologias foram devidamente inspecionados, calibrados e tiveram as metodologias validadas. Foram criados os POPs (Procedimentos Operacionais Padrão) para as metodologias e para os equipamentos, nos quais constam todos os procedimentos que devem ser adotados bem como as metodologias aplicadas com suas condições etc.

Foram escritos procedimentos que devem ser seguidos com relação aos solventes, padrões etc.

Exemplo de um POP criado para o cromatógrafo a gás:

POP-E Procedimento Operacional Padrão-Equipamento

Cromatógrafos a Gás CG 17A Shimadzu

1. Objetivo

Estabelecer uma metodologia para verificação, operação, manutenção rotineira e não rotineira, limpeza e calibração do(s) equipamento(s) especificado(s) no item 2.

2. Aplicação

Aplicam-se aos Cromatógrafos a Gás –CG 17A, com *Headspace AutoSampler HSS-4A Shimadzu*.

3. Definições

- a. CG 17A – Cromatógrafo a Gás.
- b. HSS-4A *Headspace AutoSampler*.
- c. LINER – tubo de vidro situado na parte interna do injetor.
- d. SEPTO – elastômero situado na parte superior do injetor para permitir estabilidade de fluxo e pressão durante a injeção.

4. Procedimentos

4.1 Medidas Preliminares

- a. Verificar se a voltagem da rede elétrica é compatível com a do equipamento.

- b. Verificar no **POP-M (Procedimento Operacional Padrão-Método)** de determinação qual a coluna especificada, proceder conforme *ítem 7* para a sua instalação.
- c. Abrir as válvulas dos cilindros (central de gases).
- d. Regular o manômetro da linha de gás no laboratório entre 4,5 e 5,0 kgf/cm².

4.2 Instruções de Operação do Cromatógrafo

- a. Ligar o computador.
- b. Ligar o cromatógrafo;
- c. Abrir o software *CLASS GC10*;
- d. Dar um duplo clic em *Real Time Analysis*
- e. Selecionar *Method File* e dê um duplo clic em *BTEX.MET*
- f. Aguardar até que a chama acenda e marque um asterisco no numero 1 (visor externo do cromatografo;
- g. Condicionar o aparelho a 300 graus apertando a tecla COL e os números 300 no aparelho e selecionar o método (ítem 6), novamente para que a temperatura volte ao início;

4.3 Inicializando Determinações com Amostrador Automático

- a. Selecionar o *Sample Schedule* e em seguida selecione *File/Append*
- b. Colocar o número de amostras que serão analisadas;
- c. Colocar o *sample name*, e o *Sample ID*;
- d. Clicar em *Data File1*, e escolha com que nome o arquivo será salvo;
- e. Escolher o método a ser utilizado nas análises;
- f. Ao término clic OK e verificar se está correta a tabela;
- g. Colocar os vials na bandeja de acordo com a tabela (esse passo pode ser feito antes da construção da tabela), sempre de fora para dentro;

- h. Em seguida clicar em *Run*, e *ALL*;
- i. Será necessária a escolha de um nome para a *Sample List*;
- j. Em seguida imprimir a *Sample List* e colocar na PRSL (Pasta de Registro de *Sample List*);

4.4 Injeções Programadas

O programa de injeções possibilita que até 64 análises sejam realizadas sem a presença do operador.

- a. Criar uma nova *Sample List*.
- b. Na tela aparecerá uma planilha.
 - *Sample Name* – indentificar a amostra
 - *Sample Type* – selecionar *Analysis* (amostra) ou *Calibration* (padrões).
 - *Inj.* – Número de vezes que amostra será injetada.
 - *Injection Notes* – identificar a amostra (número da *SSL*), observações sobre a amostra.
 - *Vial* – posição do vial nas bandejas do injetor automático.
 - *Injection Volume* – volume que é injetado.
- c. Criar linhas seguintes utilizando o mesmo procedimento de *b* até 64 amostras.
- d. Clicar em *Begin* $\Rightarrow$ Abrirá uma janela a qual aparece para identificar o operador *Operator* $\Rightarrow$ clicar em *OK* $\Rightarrow$ surgirá uma nova janela a onde irá selecionar o método desejado $\Rightarrow$ clicar em *Browse* e escolher o método $\Rightarrow$ depois do método escolhido dar *OK*.
- e. Imprimir a *sample list*, assinar, datar e arquivar em na PRSL

5. Como Desligar o Equipamento

- a. Clicar em *Edit method* , e coloque temperaturas baixas para detector de injetor, 50 °C;
- b. Aguardar até que as temperaturas baixem;
- c. Fechar a janela principal do *software*;
- d. Desligar o computador;
- e. Desligar a interface, botão frontal;
- f. Desligar o cromatógrafo, botão lateral esquerdo;
- g. Fechar as válvulas dos gases.

6. *Elaboração de Método*

6.1 *Método*

- a. Ligar o equipamento (ítem 4.2).
- b. Na barra de ferramnetas que aparece acima da 1ª janela clicar no 2º botão (*Create end Edit Data Aquisition and Data Handling Methods*)
- c. Clicar em *Creat a New Method File* e clicar *OK*.
- d. Clicar em *Next* nas janelas que irão aparecer.
- e. Clicar em *GC Control* ⇒ entrar com valores de temperaturas isocrática ou rampa de temperatura ⇒ entrar com valor de temperatura do injetor ⇒ entrar com valores referentes a tipos e fluxo de injeções
- f. Nota: Os valores a serem substituídos constam no respectivo POP-M de análise utilizado.
- g. Clicar *File* e aparecerá *Save As*
- h. Nomear o novo método e clicar *OK*.

6.2 *Obtenção de Curva de Calibração*

- a. Injetar padrões de concentrações definidas de acordo com o POP-M ;
- b. Na 1ª janela clicar em *Method* ⇒ *Compound Table* ⇒ *Select Data File* ⇒ selecionar o padrão desejado e clicar em *Open File*.

- c. Clicar em *Build Compound Table* abrirá uma nova tela $\Rightarrow$ Clicar em *Select Chromatogram Data to Plot* $\Rightarrow$ clicar em *Open File(s)*.
 - d. Rertornar para a janela *Method Builder* $\Rightarrow$ Clicar em *Import Compound List* $\Rightarrow$ *Select*
 - e. Clicar 2 vezes em *Compound ID* $\Rightarrow$ Clicar em *Calculations* $\Rightarrow$ preencher a quantidade de níveis de calibração (*Calibration Levels*) $\Rightarrow$ Colocar os níveis de calibração (*Cali Level Amount*)
 - f. Clicar em *Integration* $\Rightarrow$ verificar se o pico está integrado corretamente (aparecerá um triângulo preto sobre o pico).
 - g. Selecionar o método clicando em *Browse* $\Rightarrow$ Selecionar a *Recalc List File* clicando em *Browse* $\Rightarrow$ clicar em *Process*.
 - h. Após a construção da curva de calibração, injetar as amostras a serem analisadas conforme descrito no POP-M ;
 - i. Para quantificar as amostras, carregar a injeção referente a amostra desejada (ítem 6.2) e selecionar *Quantitation* $\Rightarrow$ *Process Active File* e seguir de acordo com o ítem 6.3-j.
- Nota: Aparecerá na tela o resultado de quantificação obtido.

7. Troca de Coluna

- a. Colocar baixas temperaturas para injetor e detector e aguardar até o resfriamento;
- b. Desligar o equipamento (ítem 5), o computador deverá permanecer ligado.
- c. Retire a coluna utilizando as chaves próprias para não danificar o equipamento
- d. Em seguida coloque as anilhas na nova coluna usando as medidas padrão que acompanham o equipamento
- e. Então coloque a nova coluna e faça um condicionamento de 300 °C por algumas horas;

- f. Em seguida volte as condições normais de operação, verifique se não há vazamentos, e faça as injeções para testes;
- g. Anotar a troca da coluna no PRSL

8. *Instruções de Manutenção*

8.1 *Manutenção Rotineira*

Item	Descrição da Atividade	Periodicidade	Execução
a.	Substituição de septo	Máx. 200 injeções	Interna

Estas manutenções rotineiras devem ser registradas e arquivadas na pasta de manutenção do Equipamento.

8.2 *Manutenção Não Rotineira*

Item	Falha/Problema Ocorrido	Ações a Serem Tomadas
a.	Aparecimento de picos indesejáveis	Verificar o liner, verificar coluna
b.	Perda de sensibilidade	Verificar detector
c.	Outros problemas	Consultar o manual / assistência técnica

8.2.1 *Troca de Liners*

- a. Liner deve ser trocado quando as amostras injetadas estiverem muito sujas e/ou ocorrer perda de sensibilidade;

- b. Soltar a base do injetor (parte externa superior do CG 17A) e retirar a tampa com uma chave apropriada;
- c. Retirar o liner e substituir por outro;
- d. Fechar novamente a tampa do CG 17A e colocar o injetor com chave apropriada.

8.2.2 Troca de Septo

Retirar o septo localizado na parte superior do CG 17A utilizando a chave apropriada e substituí-lo.

Nota: No caso de troca com o aparelho ligado utilizar luvas isolantes.

8.3 Limpeza

- a. Realizar a limpeza na parte externa do equipamento utilizando um pano seco, apenas para retirar o pó.

8.4 Instruções sobre Defeitos e Reparos

Se ocorrer algum problema o aparelho aparecerá uma mensagem na tela, possibilitando a consulta no respectivo manual.

9. Transporte

Caso seja necessária a mudança do equipamento, o mesmo deverá ser desligado de acordo com o item 5, embalado em caixas de papelão reforçado e no seu local de destino, deverá ser montado e ligado por um técnico especializado.

11. *Segurança*

- a. Verificar se a voltagem do aparelho é compatível com a rede elétrica disponível.
- b. É necessário o uso de luvas, avental e óculos de segurança.
- c. Não realizar reparos de ordem elétrica com o aparelho ligado à rede elétrica.
- d. Sempre ao realizar limpeza ou troca de colunas, diminuir as temperaturas do forno e do injetor.

12. *Documentos / Dados Aplicáveis*

- a. Manual do equipamento

13. *Registros Aplicáveis*

- a. PRSL Pasta de Registros de Sample List – Cromatógrafo a Gás

4.3.3- SUBSTÂNCIAS PARA ESTUDO E DE REFERÊNCIA

Foram escritos procedimentos padrão para o recebimento, conservação e manuseio de amostras, já que algumas falhas tem sido observadas durante esta etapa.

Neste procedimento consta, não só o recebimento da amostra, mas a importância do cuidado e conservação desde o trabalho de campo, onde,

às vezes não há conservação adequada das amostras sob refrigeração, por volta de 4°C, levando a perdas de contaminantes voláteis.

As amostras devem ser transportadas em caixas de isopor com gelo para evitar aquecimento durante o transporte e, assim, manter sua integridade.

Dentro do laboratório, as amostras devem ser, após recebidas, encaminhadas diretamente a geladeira, e seu manuseio deve ocorrer em caixas de isopor que também contenham gelo, para que as amostras estejam em condições para possíveis repetições.

Após a entrega do relatório final, as amostras podem ser utilizadas para descontaminação utilizando as sugestões deste trabalho que serão apresentadas a seguir, e posteriormente descartadas.

4.3.4- PROCEDIMENTOS HABITUAIS DE FUNCIONAMENTO

Com relação aos procedimentos habituais de funcionamento, embora o laboratório não tenha rotina de análises, e este estudo seja apenas uma parte de uma nova linha de pesquisa, os procedimentos são necessários para que na sua utilização para continuação das pesquisas, todos os procedimentos sejam seguidos.

Foram escritos procedimentos para a preparação das amostras para a determinação de BTEX em solos e águas, e os procedimentos para a extração dos analitos das amostras de solos e águas para determinação dos HPAs.

Nestes procedimentos constam todos os passos já descritos anteriormente, e foram fixados no laboratório em local visível, para facilitar o trabalho a pessoas que venham a utilizar a metodologia.

4.3.5- ARMAZENAMENTO E CONSERVAÇÃO DE REGISTROS E MATERIAIS

Todos os registros, materiais e certificados foram armazenados em lugares exclusivos para este fim, de maneira que a busca pelos documentos seja facilitada e se tenha uma fácil rastreabilidade de todos os procedimentos aplicados no estudo.

4.4- AS SOBRAS DE AMOSTRAGENS

Um problema muito freqüente tem ocorrido com laboratórios de prestação de serviço que fazem determinações em postos de gasolina: “a sobra de amostragem”.

Normalmente, a quantidade de amostra coletada é maior do que se necessita para as análises. O problema ocorre após o término das determinações e entrega dos resultados já que, depois de algum tempo de armazenamento, as amostras não tem mais utilidade.

Então, o problema que já é preocupante com contaminação em todo o mundo, pode ter mais uma contribuição com os próprios laboratórios, que

em muitos casos, acabam descartando as amostras com altos níveis de contaminação sem nenhum tratamento.

Tendo em vista este problema, o laboratório de química ambiental, iniciou uma linha de pesquisa, em continuidade deste trabalho, para realizar o tratamento das sobras de amostragem, utilizando o chamado “Reagente de Fenton”, que faz parte dos POAs Processos Oxidativos Avançados.

Em função de ineficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos existentes no momento, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos. Dentro deste contexto, o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes por POAs tem se mostrado uma alternativa bastante promissora.

Os POAs têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), que reagem rápida e indiscriminadamente com muitos composto orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O . Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagente de Fenton.

Dentre os processos citados, o Fenton é uma excelente alternativa na descontaminação das sobras de amostragem, podendo ser incluída nos procedimentos rotineiros dos laboratórios com baixos custos e alta eficiência.

5. CONCLUSÕES

A partir do trabalho apresentado, podemos concluir que:

- As metodologias aplicadas estão de acordo com as exigências impostas pela CETESB, com relação aos limites de quantificação.
- Os métodos de extração se mostraram eficientes para o estudo proposto, sendo este fato confirmado pelas recuperações satisfatórias alcançadas.
- Após a validação das metodologias, montagem dos procedimentos padrão, e os demais itens aplicados das BPL, conclui-se que o laboratório está apto a requerer a certificação juntamente ao INMETRO.
- Depois das pesquisas bibliográficas realizadas com relação aos modos de tratamento das sobras de amostras contaminadas, e do início da aplicação de um processo no Laboratório de Química Ambiental, “Reagente de Fenton”, podemos concluir que a inclusão destes processo na rotina de trabalho dos laboratórios é eficiente e economicamente viável.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>

Application notes J.T.Baker, EXTRACTION OF PAHs FROM DRINKING WATER, 2000.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Emergency Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. ES 38 – 94. Philadelphia, 1994. 42 p.

BACHMANN, G. Soil Protection Policy in Germany. In II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas. São Paulo-SP. Março de 1999. Anais.

BAEHR, A.L.; BRUELL, C.J. Application of the Stefan-Maxwell equations to determine limitations of Fick's law when modeling organic vapor transport in sand columns. Water Resources Research, v.26, n.4, p. 1155-1163, (1990).

BANERJEE, S. & YALKOWSKY, S.H. Cosolvent-Induced Solubilization of Hydrophobic Compounds into Water. Analytical Chemistry, v. 60, p. 2153-2155, 1988.

BANERJEE, S. Solubility of organic mixtures in water. Environmental Science and Technology, v. 18, p. 587-591, 1984.

BLAKE, S.B.; FRYBERGER, J.S. Containment and recovery of refined hydrocarbons from groundwater. In Proceedings of Ground Water and Petroleum Hydrocarbons – Protection, Detection, Restoration. PACE, Toronto, Ontario (1983).

BRASIL, Leis, etc. (1998). Decreto n. 2.607 de 28 de maio de 1998. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência, São Paulo, v. 62, p. 1.965.

BUONICORE, A.J. (Ed.) Cleanup criteria for contaminated soil and groundwater. Filadélfia : ASTM (1995).

Air and Waste Management Association, 1995. 326p. (DS64)

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

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Riscos à população <http://www.cetesb.sp.gov.br/serviços/licenciamento/postos_combustíveis.htm>.

CETESB Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.. Relatório Parcial. São Paulo : CETESB, 1997b. 110p.

COLLINS, H.C.; BRAGA, B.L.; BONATO, P.S. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas, Unicamp, 1990.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derrames de gasolina: O problema é grave? Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

Corseuil, H. X.; Hunt, S. C.; Santos, F. C. R.; Alvarez, J. J. P.; Water Res. 1998, 32, 2065.

DIRETIVA 2004/10/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO P. COX, M. McDOWELL. Estrasburgo, em 11 de Fevereiro de 2004.

FERNANDES, M. Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina. Florianópolis, 2002. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERNANDES, M. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina. Florianópolis, 1996. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERREIRA, S.B. (2000). Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e solo por gasolina oxigenada. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 33.

FETTER, C.W. Applied Hydrogeology. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1993. 691 p.

GABARDO, I. T. Metodologia analítica para determinação de HPAs em amostra de solo, água e sedimentos, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES). Petrobrás, 1995.

GOOD LABORATORY PRATICE, Compliance Monitoring Programme Procedures and Conditions of GLP Registration Published by: International Accreditation New Zealand Internet: <http://www.ianz.govt.nz> AS 2, May 2000.

GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e solo causada por vazamentos em postos de abastecimento: Ontario: Waterloo Hydrogeologic, 1994. 351 p.

GRATHWOHL, P. Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics-University of Tübingen, Germany, Kluwer Academic Publishers, USA, p. 207, 1998

HALL, R.A.; BLAKE, S.B.; Champlin, S.C.Jr.. Determination of hydrocarbon thickness in sediments using borehole data. In Proceedings, Fourth National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring (1984).

HANDBOOK GOOD LABORATORY PRATICE. Kioy, Deborah. UNDP/World Bank/WHO Special Programme for Research and Training in Tropical Diseases (TDR).

HIRATA, R.C.A. (1990). Amostragem de vapores do solo (AVS): desenvolvimento de uma técnica para a detecção de águas subterrâneas contaminadas por solventes orgânicos voláteis. Estudo de caso de Porto Feliz – São Paulo. São Paulo. 113p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

KAIPPER, B. I. A. Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel. Florianópolis, 2003. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

KELLER:http://www.esm.ucsb.edu/fac_staff/fac/Keller/papers/Abstract14.pdf.

KRULL, I.;SWARTZ, M. Determining limits of detection and quantification. LC-GC, v. 16, n.10, p.922-924, 1998.

Kyoungphile, N.; Rodriguez, W.; Chemosphere 2001, 45, 11.

LANÇAS, F.M. Cromatografia em Fase Gasosa. São Carlos, Acta, 1993.

LANÇAS, F.M. Extração em Fase Sólida (SPE), 2004.

LEE, L S.; HAGWALL, M.; DELFINO, J. J.; RAO, P. S. C. Parttioneing of polycyclic aromatic hdrocarbons from diesel fuel into water. Environmental Science and Technology, v. 26, n. 11, p. 2104-2109, 1992.

LONG, L.G;WINWFORDER, J.D. Limit of Detection: A closer at the IUPAC definition. Analytical Chemistry, v.55, n.7, p.712-A-724-A, 1983.

Lou, J. C.; Lee, S. S.; Hazard. Wastes Hazard. Mater. 1995, 12, 185.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), Portaria nº1.469, 29 de d ezembro de 2000.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BARIK J. Avaliação da contaminação

humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. Química nova, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

OLIVEIRA, E. Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo. São Paulo. 112p. Dissertação(Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (1992).

OLIVEIRA, E.; CLEARY, R.W.; CUNHA, R.C.A.; PACHECO, A. Gasoline Hydrocarbons Groundwater Pollution Potential in Metropolitan São Paulo, Protection and Control of Ground Water. IAWPRC-ABAS. Porto Alegre, RS (1990).

OLIVEIRA, E. (2000). Transferência de fases. Boletim da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, n. 100, p. 8, Mar.

PENNER, G. C. Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detetor de Fotoionização. São Carlos, 2000. (Dissertação Mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

REGGIANE, L. (1999). Postos têm dívida ambiental de R\$ 3 bi. Folha de São Paulo, 29 de Agosto de 1999.

RENDELL, D. Fluorescence and Phosphorescence, Wiley, 1987.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Environmental Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1993. p. 76-108.

SCHWILLE, F. Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone. In: Pollutants in porous media – B. Yaron et al. (ed.). Ecol. Stud. 47. Springer- Verlag, New York, p. 27-47 (1984).

SCHWILLE, F. Dense chlorinated solvents in porous and fractured media: Model experiments. Lewis Publ., Chelsea, MI (1988).

SIERRA, M.M.S., GIOVANELA, M., DONARD, O.F.X. and BELIN, C. Química Nova, p.294-301, 1996.

SLEER, B.E.; SYKES, J.F. Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media, *Water Resour. Res.*, v. 25, n. 1, p. 81-92, Jan (1989).

SOLOMONS, T.W.G. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. p.436.

SUN, F., LITTLEJOHN, D. GIBSON, M. D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Analytica chimica acta*, 364 (1998), 1-11.

TESTA, S.M.; PACZKOWSKI M.T. Volume Determination and Recoverability of Free Hydrocarbon Groundwater Monitoring Review. (1989) p. 121.

THEELEN, R.M.C.; NIJHOF, A.G. Dutch methodology of risk assessment of contaminated soils: human health and ecosystem. Deventer : Tauw Milieu, 1996. p.i.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL E. S. Contaminação de Águas por BTXS e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. *Química Nova*, Vol. 27, No. 3, 441-446, 2004

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (1999). Office of Underground Storage Tanks, Markets and Technology Trends. EPA-510-B99-007, May 1999.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Groundwater information:<<http://www.epa.gov/region4/water/drinkingwater/groundwater.htm>>.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for HEADSPACE 3810, 1986 , CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for AROMATIC VOLATILE ORGANICS BY GAS CHROMATOGRAPHY 8020a 1994, CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS 610, CD-ROM).

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS 8310, CD-ROM).

VAN DER WAARDEN, M.; BRIDIE, A.L.M.; GROENEWOUD, W.M.
Transport of mineral oil components to groundwater: I. Model experiments on the transfer of hydrocarbons from a residual oil zone to trickling water. Water Res. v. 5, p. 213-226, (1971).

VAN DER WAARDEN, M.; BRIDIE, A.L.M.; GROENEWOUD, W.M.
Transport of mineral oil components to groundwater: II. Water Res. v. 11, p. 359-365, (1977).

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. Premisses for risk management: annex to the Dutch Environmental Policy Plan. The Hague : Lower House, 1988. (session 1988-1989)
Intervention values and target values: soil quality standards. The Hague : VROM, 1994, 19p.(DBO/07494013)

VISSER, W.J.F. Contaminated land policies in some industrialized countries. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149p.

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A, P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions Department of Civil and Environmental Engineering, Washington State University, Pullman, USA 28 January 2000.

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. Anal. Chem, v. 71, n. 9, p. 1899-1904, 1999.