



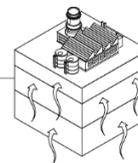
# NICOLE BRASIL

Latin America Network for Soil and Water Management



## INTRUSÃO DE VAPORES EM AMBIENTES FECHADOS

Conceitos Básicos, Avaliação e Gerenciamento de  
Áreas Contaminadas no Brasil



Ficha Catalográfica

Elaborada pela NICOLE Brasil – Latin America Network for Soil and Water Management

Gouvêa Júnior, José Carlos Rocha [et al]

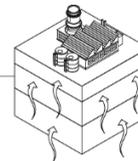
Intrusão de Vapores em Ambientes Fechados – Conceitos Básicos, Avaliação e Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Brasil/ José Carlos Rocha

Gouvêa Júnior [et al]. São Paulo, 2016.

88p.

White Paper - NICOLE Brasil – Latin America Network for Soil and Water Management. Grupo de Trabalho: Intrusão de Vapores

Inclui Bibliografia



## **Sobre a NICOLE Brasil:**

## **Disclaimer:**

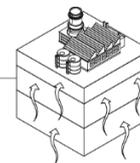
## **Agradecimentos**

Os membros do NICOLE Brasil Grupo de Trabalho de Intrusão de Vapores, querem reconhecer os indivíduos, organizações e agências que contribuíram para este documento de orientação. O autor do documento José Carlos Rocha Gouvêa Júnior (Companhia Siderúrgica Nacional) gostaria de reconhecer os esforços individuais dos coautores da equipe:

- Aline Vilas Boas Delgado, Enfil S/A
- Anne Takamori, Dn&A
- James Henderson, DuPont
- Márcio Alberto, Enfil S/A
- Rivaldo Mello, Consultor Independente

E, finalmente, foi devido aos enormes esforços dos colaboradores que contribuíram ao longo de todo o processo de desenvolvimento do documento que o autor e coautores gostariam de reconhecer:

- Camila Silva, Angel Ambiental
- Fellippe Avarino, Tetra Tech
- Lais Trento, University of Western Ontario
- Maria Cristina Lemes, DuPont
- Rafael Sato, KW Ambiental
- Rodrigo Figueiredo, New Fields
- Suzana Kraus, DuPont
- Tiago Moura, New Fields



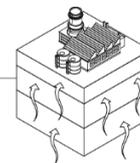
## Sumário Executivo

O Brasil é um país rico devido à abundância de recursos naturais, cuja economia e população encontram-se em desenvolvimento, além da posição estratégica para desenvolvimento com o mercado internacional. Mas esta posição, com relativo privilégio, tem gerado gastos altos com o meio ambiente e, apesar da consciência ambiental bem desenvolvida (observado por registros históricos que mostram décadas de lutas em prol da preservação das florestas tropicais amazônicas), há diversos desafios a serem cumpridos no país a fim de retificar os problemas ambientais já causados.

As áreas classificadas como contaminadas nas principais regiões industriais do país (São Paulo, Rio de Janeiro, etc), as quais se tornaram crescentes em zonas com menor densidade demográfica, possuem interesse do setor privado e são alvos de preocupação pública. Este crescimento industrial não controlado e o interesse no reuso destas áreas pelo mercado imobiliário tem refletido em diversos incidentes divulgados pelas mídias, quanto à possíveis contaminações originadas por acúmulo de vapores em edificações, como por exemplo: Um supermercado que foi construído em terreno anteriormente ocupado por um aterro não regulado. Neste cenário poderia ocorrer acúmulo de metano no interior da edificação o que indicaria risco de explosividade resultando no fechamento temporário do estabelecimento (CETESB, 2015). Este exemplo demonstra claramente a ocupação irregular sem estudos ambientais prévios, especificamente quanto à intrusão de vapores.

Esta preocupação crescente quanto à qualidade do ar no interior das edificações tem tido maior atenção dos órgãos governamentais brasileiros assim como de todos os *stakeholders* envolvidos. Como é o caso da maioria das tecnologias em desenvolvimento, os procedimentos assim como as instruções técnicas para realizar os estudos de intrusão de vapores provêm da América do Norte e da Europa.

Entretanto é importante destacar que apenas a utilização dos conhecimentos indicados não é suficiente, pois tais procedimentos foram elaborados a partir de dados específicos de seus respectivos países, que podem ou não ser compatíveis com o cenário brasileiro. Esta situação pode acabar sendo uma desvantagem técnica para o problema em questão.



O presente documento busca mudar isto. O NICOLE Brasil foi fundado em 2014 por uma rede do setor industrial e empresas do mercado de consultoria ambiental, seguindo o modelo do NICOLE Europa, que tem mais de 20 anos de existência e vem trabalhando com um grupo cooperativo tratando de questões complexas sobre contaminação. Em 2015, o programa técnico do NICOLE Brasil (<http://www.ekosbrasil.org.br/nicole.html>) escolheu desenvolver o assunto intrusão de vapores, especificamente direcionado para elaborar este *White Paper* que conta com a colaboração de um Grupo de Trabalho técnico de profissionais voluntários.

O Grupo de Trabalho se empenhou na elaboração deste *White Paper*, que se trata de uma dissertação oficial e com dados específicos do Brasil, o qual beneficiará todas as partes interessadas nos setores acadêmico, governamental, industrial, mercado privado (consultorias) e a própria população. Este documento visa também esclarecer quais seriam os tópicos potenciais para originar novas pesquisas nesta área. É importante esclarecer que durante a elaboração desta dissertação foram utilizadas fontes e referências da América do Norte e da Europa, contudo adaptando-os para o cenário ambiental brasileiro. Os colaboradores do Grupo de Trabalho reconhecem gratamente a assistência dos seus revisores por seu *feedback* inestimável:

- Blayne Hartman, Hartman Environmental Geoscience
- Craig A. Cox, Cox Associates Consulting
- Harry O'Neal, Beacon
- John T. Wilson, Scissortail Environmental Solutions, LLC
- Laura Trozzolo, TRC Solutions
- Lowell Kessel, Envirologek
- Paul Nathanail, University of Nottingham
- Robin V. Davis, USEPA Utah

Com os melhores cumprimentos,

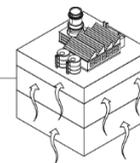
O NICOLE Brasil Grupo de Trabalho de Intrusão de Vapores (abaixo assinado),

---

**José Carlos Rocha Gouvêa Júnior**  
Líder do Grupo de Trabalho

---

**James Henderson**  
Presidente da Nicole Brasil



---

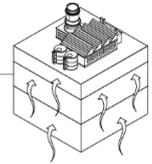
## **Abstract**

Brazil is a country blessed with an abundant natural resource base, burgeoning economy and population, and strategic positioning within a developing international region. But this position of relative privilege has come at a high environmental cost, and despite the country's well-developed environmental consciousness, with roots in a decades-long struggle to preserve its Amazon rainforests, much needs to be done in Brazil to rectify past environmental ills that afflict the entire country.

Of particular interest, and the subject of growing public awareness, are contaminated lands in the nation's major industrial areas (São Paulo, Rio de Janeiro, etc.), and increasingly, in less populated zones. Largely unchecked industrial growth and the reuse of contaminated areas by the country's expanding housing market, have caused several highly publicized incidents of acute indoor air contamination, for example, a commercial supermarket built on a former unregulated landfill, resulting in the vapor intrusion of methane and temporary closure of the establishment (CETESB, 2015). This notable example has as its root causes the inappropriate use of contaminated land and ignorance among stakeholders of the nature of vapor intrusion.

Such increasing public awareness and greater regulatory scrutiny have meant that indoor air quality is now of concern to a majority of Brazil's governmental stakeholders. Despite that, and as is the case in a majority of the world's developing regions, technical guidance on the issue almost exclusively hails from North America and Europe. While such expertise is certainly relevant on its technical merit alone, it cannot acknowledge or consider country-specific physical and contextual realities which may or may not be adequately represented; as such, a concerted technical response to the issue itself necessarily starts from a position of disadvantage.

The present document seeks to change that. NICOLE Brazil was founded in 2014 by a network of industrial and consulting companies, following in the model of NICOLE Europe, which has more than 20 years of history addressing complex contamination issues as a diverse, collaborative group. The 2015 technical program selected by NICOLE Brazil (<http://www.ekosbrasil.org.br/nicole.html>) chose as one of its focus



---

areas vapor intrusion, and specifically targeted the development of this White Paper by participating members aligned as a technical Working Group.

The Working Group has produced this White Paper in an effort to provide an authoritative and country-specific treatise on vapor intrusion, for the benefit of all stakeholders in Brazil, whether they are academia, government, industry, consulting, or the interested public. It is also hoped that this White Paper will make clear potential new research needs in this area within Brazil. Special care has been taken to focus this technical analysis on the Brazilian reality. Where possible, expertise and sources from North America and Europe have been combined with Brazil-specific knowledge. The members of the Working Group gratefully acknowledge the assistance of our reviewers for their invaluable feedback:

- Blayne Hartman, Hartman Environmental Geoscience
- Craig A. Cox, Cox Associates Consulting
- Harry O'Neal, Beacon
- John T. Wilson, Scissortail Environmental Solutions, LLC
- Laura Trozzolo, TRC Solutions
- Lowell Kessel, Envirologek
- Paul Nathanail, University of Nottingham
- Robin V. Davis, USEPA Utah

Yours Sincerely,

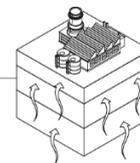
The NICOLE Brazil Vapor Intrusion Working Group (undersigned),

---

**José Carlos Rocha Gouvêa Júnior**  
Working Group Leader

---

**James Henderson**  
President Nicole Brazil

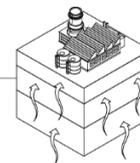


## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Base conceitual do processo de migração de vapores subsuperficiais para ambientes internos e as relações entre os principais parâmetros envolvidos .....	22
Figura 2 - Tipos básicos de construções consideradas na avaliação do processo de intrusão de vapores em ambientes fechados.....	28
Figura 3 - Causas da dispersão mecânica longitudinal na escala de tamanho referente aos poros .....	375
Figura 4 - Perfil construtivo típico para poços de amostragem de vapores.....	47
Figura 5 - Modelo Conceitual de Transporte de Vapor a partir de uma fonte de LNAPL ou de Fase Dissolvida .....	620
Figura 6 - Base conceitual do algoritmo de Johnson e Ettinger e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário .....	686
Figura 7 - Tela de entrada da planilha de calculo reverso da US EPA .....	721
Figura 8 - Exemplo de tela de entrada de dados do software BioVapor .....	74
Figura 9 - Ilustração do efeito cinético de isótopos. ....	776
Figura 10 - Modelo Conceitual, Intrusão de Vapores .....	787
Figura 11 - Canister SUMMA.....	78
Figura 12 - Representação esquemática do dispositivo de amostragem tubo de dissolução	79

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Sumário das diferenças fundamentais entre o modelo de Johnson e Ettinger e as Planilhas da USEPA.....	732
--	-----



## LISTA DE TABELAS

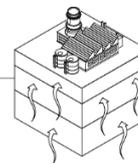
Tabela 1- Fontes potenciais para liberação de BTEX em ambientes fechados .....	31
Tabela 2 - Sumário dos métodos de amostragem comumente utilizados para a coleta de vapores subsuperficiais .....	52
Tabela 3 - Sumário dos métodos analíticos utilizados para quantificação de compostos em fase vapor.....	56

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Combustão de gases e vapores provenientes de uma fonte subsuperficial ...	23
Fotografia 2 - Instalação de barreira asfáltica .....	29
Fotografia 3 - Exemplo de difusão de permanganato de potássio em água .....	34

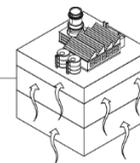
## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Perfil de concentrações característico indicando biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos.....	40
Gráfico 2 - Espessura de solo limpo necessária para atenuar concentrações de benzeno em fase vapor associadas a diversas faixas de concentração em fase dissolvida.....	39
Gráfico 3- Espessura de solo limpo necessária para atenuar concentrações de benzeno em fase vapor associadas a fontes com produto em fase livre.....	420
Gráfico 4- Fator de atenuação para vapores no solo em função da profundidade da fonte de vapores em fase dissolvida .....	69

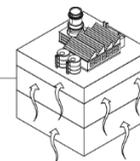


## INDICE

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2 - DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA E APLICAÇÕES .....</b>	<b>19</b>
<b>3 - REVISÃO CONCEITUAL.....</b>	<b>22</b>
3.1 - FONTES DE VAPORES .....	23
3.2 - VARIÁVEIS DO MEIO FÍSICO .....	24
3.2.1 <i>Perfil de solo.....</i>	<i>24</i>
3.2.2 <i>Características físicas dos solos no Brasil .....</i>	<i>25</i>
3.2.3 <i>Condições Climáticas .....</i>	<i>26</i>
3.2.4 <i>Características construtivas das edificações.....</i>	<i>28</i>
3.2.5 <i>Concentrações de Background .....</i>	<i>30</i>
3.3 - MECANISMOS DE TRANSPORTE DE VAPORES EM SUBSUPERFÍCIE .....	32
3.3.1 <i>Difusão.....</i>	<i>32</i>
3.3.2 <i>Advecção.....</i>	<i>34</i>
3.3.3 <i>Dispersão Mecânica .....</i>	<i>36</i>
3.3.4 <i>Partição entre fases.....</i>	<i>37</i>
3.3.5 <i>Biodegradação.....</i>	<i>38</i>
3.3.6 <i>Influência do Etanol.....</i>	<i>42</i>
3.4 - INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE VAPORES EM SUBSUPERFÍCIE.....	45
3.4.1 <i>Desenvolvimento do modelo conceitual .....</i>	<i>46</i>
3.4.2 <i>Seleção dos pontos de amostragem .....</i>	<i>47</i>
3.4.3 <i>Instalação de poços de monitoramento para amostragem de vapores no solo ..</i>	<i>48</i>
3.4.4 <i>Procedimentos para amostragem de vapores no solo .....</i>	<i>51</i>
3.4.5 <i>Métodos Analíticos .....</i>	<i>55</i>
3.4.6 <i>Interpretação dos resultados obtidos.....</i>	<i>56</i>
3.4.7 <i>Avaliação da intrusão de vapores segundo os padrões estabelecidos a partir da         Decisão de Diretoria Nº 263/2009 da CETESB.....</i>	<i>58</i>

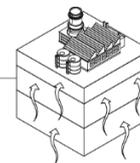


3.4.8	<i>Avaliação da intrusão de vapores segundo o guia técnico da EPA 2015</i>	59
3.4.9	<i>Guias técnicos para abordar intrusão de vapor de petróleo</i>	61
3.5	- MODELAGEM MATEMÁTICA E CÁLCULO DE NÍVEIS ALVO	65
3.5.1	<i>Algoritmo de Johnson e Ettinger</i>	66
3.5.2	<i>Planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas da CETESB</i>	68
3.5.3	<i>Planilhas da USEPA</i>	69
3.5.4	<i>BioVapor</i>	74
<b>4</b>	<b>USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ESPECÍFICOS DO COMPOSTO (CSIA) PARA DIFERENCIAR FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTES FECHADOS</b>	<b>75</b>
4.1	- INTRODUÇÃO	75
4.2	- O QUE É UM ISÓTOPO?	75
4.3	- USO DE CSIA NA FASE VAPOR	77
4.4	- METODOLOGIA PARA TESTE ISOTÓPICO DE CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTE FECHADO	78
4.5	- ESTUDO DE CASO NO BRASIL	80
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>81</b>

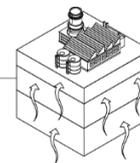


## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Área Contaminada
ACBR	Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos – Procedimentos
API	American Petroleum Institute
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
C	Receptor Comercial
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzeno
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Tolueno
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etilbenzeno
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Xilenos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CD Ssup	Contato dérmico com o solo superficial
CMA	Concentrações Máximas Aceitáveis no Ponto de Exposição
CMA-HS	Concentração Máxima Aceitável no Hot Spot
CMA – POE	Concentrações Máximas aceitáveis no ponto de exposição
CPTU	Cone Penetration Test – Ensaio de Piezocone
CQI	Composto Químico de Interesse
CSAO	Caixa separadora água e óleo
DD nº 263/2009/ P	Decisão de Diretoria Nº 263/2009, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo em 20 de outubro de 2009 (CETESB, 2009)
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
E-20	Mistura de 80% de gasolina e 20% de etanol
HS	Hot Spot
IGSsup	Ingestão de partículas a partir do solo superficial
IP Ssup	Inalação de Partículas a partir do solo superficial
ISCO	In situ chemical oxidation
ITRC	The Interstate Technology & Regulatory Council
IVAAA	Inalação de vapores em ambiente aberto a partir da água subterrânea
IVAA Ssup	Inalação de vapores em ambientes abertos a partir do solo superficial
IVAFA	Inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea
IVAF Ssup	Inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo superficial
IV Ssup	Inalação de vapores a partir do solo superficial
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid
LQ	Limite de Quantificação
MPE	Multiphase Extraction
MR	Medida de Controle de Remediação

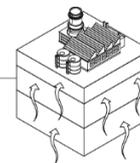


MTBE	Methyl <i>Tert</i> -Butyl Ether
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquid
ND	Não detectado
NW	Noroeste
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OSWER	Office of Solid Waste and Emergency Response
PE	Poço de Extração
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLAs	Padrões Legais Aplicáveis
PM	Poço de Monitoramento
R	Receptor Residencial
RAIS	The Risk Assessment Information System
SQI	Substâncias Químicas de Interesse
SSTL	Site Specific Target Level
TO 14	Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography
TO 15	Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS)
TO 17	Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling on to sorbent tubes
TNT	Trinitrotolueno
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VI	Valores de Intervenção para Água Subterrânea no Estado de São Paulo - CETESB, Decisão de diretoria nº 195-2005 de 23/11/2005
VOC	Volatile Organic Compounds

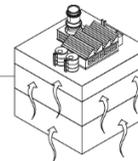


## LISTA DE SÍMBOLOS

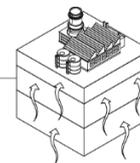
$\alpha$	:	Fator de Atenuação	[ - ]
$K_{oc}$	:	Coeficiente de partição carbono orgânico- água	[mL/g]
$K_{ow}$	:	Coeficiente de partição octanol-água	[mL/g]
$J$	:	Fluxo difusivo	
$D$	:	Coeficiente de difusão	[cm <sup>2</sup> /s]
$C$	:	Concentração do soluto	[g/cm <sup>3</sup> ]
$x$	:	Posição relativa	
$t$	:	Tempo	[ s ]
$dC/dx$	:	Gradiente de concentração	[g/cm <sup>3</sup> /cm]
$D^*$	:	Coeficiente de difusão efetiva	[cm <sup>2</sup> /s]
$\omega$	:	Coeficiente de tortuosidade	
$D_o$	:	Coeficiente de difusão em uma solução livre	
$V_x$	:	Velocidade de percolação	[cm/s]
$K$	:	Coeficiente de permeabilidade	[cm/s]
$n$	:	Porosidade	[cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil]
$i$	:	Gradiente hidráulico	[ % ]
$A_B$	:	Área da superfície do ambiente fechado em contato com o solo	[m <sup>2</sup> ]
$D_{crack}^{eff}$	:	Coeficiente global de difusão efetiva da fase vapor através de rachaduras das paredes e da fundação	[m <sub>crackeff</sub> <sup>2</sup> /d]
$D_T^{eff}$	:	Coeficiente global de difusão efetiva da fase vapor na coluna de solo entre a fundação e a fonte	[m <sup>2</sup> /d]
$L_{crack}$	:	Espessura da laje de piso do ambiente fechado	[m]
$L_T$	:	Distância (profundidade) até a fonte de vapores, medido a partir da laje do ambiente fechado	[m]



$Q_B$	:	Vazão volumétrica de ar	$[m^3/d]$
$\eta$	:	Fração de trincas na fundação	$[m^2/m^2]$
$Q_{soil}$	:	Fluxo de gás no subsolo dirigido por pressão para o ambiente fechado	$[m^3/d]$
$C_{indoor}$	:	Concentração no ar dos ambientes internos	$[\mu g/m^3]$
$C_{source}$	:	Concentração na fonte	$[\mu g/L]$
$\vartheta T_{soil}$	:	Porosidade do solo	$[cm^3\text{-void}/cm^3\text{-soil}]$
$\vartheta w\text{-soil}$	:	Umidade na zona não saturada	$[cm^3\text{-water}/cm^3\text{-soil}]$
$f_{oc}$	:	Fração de carbono orgânico no solo	$[\%]$
$\rho_S$	:	Densidade do Solo (total)	$[g\text{-soil}/cm^3\text{-soil}]$
$T$	:	Temperatura	$[^\circ C]$
$\vartheta w$	:	Conteúdo de Água no Solo	$[\%]$
$\vartheta w_{cap}$	:	Umidade na franja capilar	$[\%]$
$CZ_h$	:	Altura da franja capilar	$[cm]$
$EB$	:	Razão de troca de ar	$[h^{-1}]$
$HB$	:	Altura da zona de mistura no interior da edificação	$[m]$
$FB$	:	Área da edificação	$[m^2]$
$ED_{nc}$	:	Duração da exposição para compostos não carcinogênicos	$[anos]$
$EF_c$	:	Frequência da exposição para compostos carcinogênicos	$[dias/ano]$
$AT_c$	:	Tempo médio de exposição para compostos carcinogênicos	$[anos]$
$EF_{nc}$	:	Frequência da exposição para compostos não carcinogênicos	$[dias/ano]$
$AT_{nc}$	:	Tempo médio para compostos não carcinogênicos	$[dias/ano]$
$THQ$	:	Nível alvo quociente de risco individual	$[-]$
$L_{mix}$	:	Altura do ambiente fechado para mistura de ar	$[cm]$
$ER$	:	Taxa de troca de ar	$[1/day]$



$\vartheta$ <i>Tcrack</i>	:	Porosidade Total	[cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil]
$\vartheta$ <i>w-crack</i>	:	Porosidade Preenchida com Água	[cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil]
$Q_s$	:	Fluxo de ar através da fundação	[cm <sup>3</sup> -air/sec]
<i>TR</i> (-)	:	Índice de risco (carcinogênicos)	[ - ]
<i>ATHC</i>	:	Tempo Médio de exposição	[ yrs ]
<i>BW</i>	:	Peso corpóreo médio	[ Kg ]
<i>ED</i>	:	Duração da exposição	[ yrs ]
<i>EF</i>	:	Frequência da exposição	[days/yrs]
<i>CF</i> (-)	:	Taxa de ajustamento para inalação em ambientes fechados	[ - ]
<	:	Concentração menor do que o limite de quantificação do método utilizado pelo laboratório	
<i>EDc</i>	:	Duração da exposição para compostos carcinogênicos	[anos]
$\alpha_{SG}$	:	Fator de atenuação para vapores no solo	[ - ]
$\alpha_{GW}$	:	Fator de atenuação Jonhson & Ettinger para águas subterrâneas	[ - ]



## 1 - INTRODUÇÃO

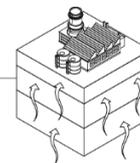
O processo de migração de compostos químicos voláteis, na fase vapor, a partir de uma fonte subsuperficial para o interior das edificações existentes na superfície é conhecido como intrusão de vapores. Os compostos químicos voláteis presentes no solo e na água subterrânea contaminada podem exalar vapores,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

Em casos extremos, os vapores acumulados no interior das edificações podem representar riscos iminentes, como por exemplo, o de explosão. Entretanto, na maior parte dos casos, são observadas apenas baixas concentrações de compostos químicos de interesse, que em um longo tempo de exposição, podem incrementar o risco da ocorrência de efeitos crônicos à saúde dos receptores que ocupam estes espaços (US EPA, 2002).

A intrusão de vapores provenientes do solo e/ou da água subterrânea para ambientes fechados é resultante de uma série complexa de processos físicos e químicos que ocorrem em aterros sanitários, instalações industriais, postos de distribuição e armazenamento de combustíveis e outros locais onde produtos contendo compostos orgânicos voláteis são armazenados, manuseados ou transportados.

A partir do reconhecimento da relevância desta via de exposição, diversas agências ambientais reguladoras ao redor do mundo, solicitam a sua inclusão na abordagem das análises de risco à saúde humana para áreas potencialmente contaminadas pela presença de compostos orgânicos voláteis.

Atualmente, no Brasil, a necessidade de adoção de medidas de intervenção para estes casos é verificada a partir de tabelas comparativas entre as concentrações detectadas nas amostras de solo e água subterrânea, as concentrações máximas aceitáveis em função da distância existente até o receptor, e os padrões legais aplicáveis. Esta comparação subsidia a elaboração de mapas de risco, onde são determinadas as áreas que necessitam de intervenção.



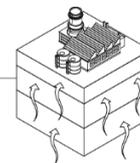
Este método de análise, pode ser conservador, visto que variáveis importantes associadas aos processos de atenuação que ocorrem durante o transporte dos contaminantes entre a fonte de vapores e os ambientes alvos de estudo, como por exemplo a biodegradação, não são incluídos nesta abordagem ou são tratadas de uma maneira genérica.

Entretanto, deve-se considerar, que a determinação ou quantificação destas variáveis pode ser bastante onerosa e, em alguns casos, é tecnicamente inviável, principalmente por possuírem uma grande variabilidade espacial e temporal.

Considerando estes aspectos, dados obtidos diretamente a partir de amostragem de vapores em subsuperfície, em locais próximos ao ponto de exposição, podem fornecer uma estimativa mais precisa a respeito das concentrações subsuperficiais que possuem real potencial para atingir os receptores presentes no interior dos ambientes fechados.

Entretanto, para que este processo seja consistente e represente de forma mais precisa as reais condições das áreas avaliadas em termos de risco a saúde humana, os resultados e as concentrações quantificadas diretamente em fase vapor devem ser comparados a padrões adequados, estabelecidos em função dos parâmetros físicos locais, além de características específicas dos receptores e das edificações eventualmente existentes nas áreas impactadas, de forma a não superestimar os riscos associados à presença de vapores nos ambientes fechados.

Neste contexto, o presente estudo apresenta uma proposta para a abordagem desta potencial via de exposição, baseada na realização de etapas sistemáticas de avaliação, considerando que diversos parâmetros do meio físico dos locais avaliados, tais como as características geológicas geotécnicas, natureza da contaminação, localização da fonte de vapores e edificações presentes na superfície, podem influenciar de forma significativa este processo.



## 2 - DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA E APLICAÇÕES

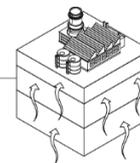
O reconhecimento da relevância da via de exposição relacionada ao processo de migração de vapores subsuperficiais para ambientes fechados tem sido tema de debate entre as comunidades científicas e regulatórias há mais de duas décadas. Inicialmente, o foco das pesquisas estava limitado ao mapeamento da distribuição de contaminantes, da migração de radônio naturalmente presente nos solos e de gases provenientes de aterros sanitários para ambientes fechados (MCHUGH & NICKELS, 2008).

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

O modelo de Johnson e Ettinger (1991), implementou algumas funções originalmente utilizadas nos modelos de intrusão de radônio para representar os fluxos difusivo e advectivo a partir de uma fonte subsuperficial de contaminação para o ar no interior dos ambientes fechados. Os resultados deste modelo fornecem um fator de atenuação ( $\alpha$ ), considerando a profundidade da fonte de vapores e as características geotécnicas específicas das áreas avaliadas. A partir da utilização dos fatores de atenuação específicos, são estimadas as concentrações de vapores esperadas para o ar interno, possibilitando uma avaliação da exposição a estas concentrações em termos de risco à saúde humana.

Na segunda metade da década de 1990, os órgãos ambientais estaduais norte americanos e a US EPA (US EPA, 2002) utilizaram o modelo de Johnson e Ettinger (1991), associado a algumas premissas conservadoras para calcular níveis alvos baseados em risco para a água subterrânea, de forma a prever o grau de exposição dos receptores ao ar interno impactado pela presença de compostos orgânicos voláteis provenientes de fontes subsuperficiais.

Posteriormente, no final da década de 1990, a intrusão de vapores atraiu a atenção pública nos Estados Unidos quando em duas áreas localizadas no Colorado, que apresentavam plumas de contaminação na água subterrânea, foram

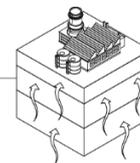


detectadas concentrações de solventes organoclorados no ar interno superiores aos níveis alvo estabelecidos. Principalmente em função do cenário avaliado nestas áreas, a divisão de ações corretivas do *Office of Solid Waste and Emergency Response* (OSWER) desenvolveu e divulgou um guia suplementar em 2001 para facilitar a avaliação da intrusão de vapores (MCHUGH & NICKELS, 2008).

A partir de 2002, a US EPA passou a limitar a utilização de modelagens para avaliação da relevância da via de exposição relacionada à intrusão de vapores em ambientes fechados, recomendando a utilização de dados obtidos em campo, durante avaliações focadas na quantificação de concentrações em fase vapor. Apesar disso, a US EPA procura incentivar a utilização do maior número de linhas de evidências, as quais incluem o uso de modelagem, dados empíricos e outros métodos de avaliação, para verificar se a intrusão de vapores realmente ocorre na área avaliada. Atualmente, diversos estados norte americanos (Califórnia, Oregon, Washington, Idaho, Montana, Wyoming, Colorado, Dakota do Sul, Nebraska, Kansas, Missouri, Minnesota, Louisiana, Alabama, Wisconsin, Michigan, Indiana, Ohio, Pensilvânia, Nova Iorque, Maine, Nova Hampshire, Massachusetts, Rhode Island, Connecticut, Nova Jersey, Delaware, Maryland, Virginia, Carolina do Norte e outros) possuem métodos próprios para avaliação da intrusão de vapores, com abordagem similar a recomendada pela USEPA (NEW JERSEY, 2005).

Embora a US EPA (US EPA, 2002), tenha limitado o uso de modelos preditivos, o modelo de Johnson e Ettinger (1991) ainda é amplamente utilizado para a avaliação da intrusão de vapores em ambientes fechados a partir de fontes subsuperficiais (MCHUGH; NICKELS, 2008). Outro modelo largamente utilizado, principalmente em áreas contaminadas por petróleo é o Biovapor. Este pode ser encontrado no site do Instituto Americano de Petróleo (API).

O Estado de São Paulo, possui uma diretriz própria para avaliação desta via de exposição, que incorpora o modelo de Johnson e Ettinger (1991). Os procedimentos para a avaliação do processo de intrusão de vapores estão previstos no atual roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, divulgado pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo conforme a da Decisão de Diretoria Nº 263/2009,

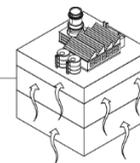


publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo em 20 de outubro de 2009 (CETESB, 2009).

Em linhas gerais, a partir do mapeamento da distribuição espacial das plumas de contaminação obtidas durante a etapa de investigação detalhada, são elaborados mapas de risco, apresentando curvas de isoconcentração correspondentes a todas CMAs (concentrações máximas aceitáveis) que foram superadas. Nos mapas de risco elaborados para os cenários de exposição relativos à inalação de vapores provenientes do solo e das águas subterrâneas, os limites da curva de isoconcentração da CMA são ampliados em 10 metros, definindo assim uma área de restrição para presença de receptores sujeitos a esta via de exposição. Caso existam edificações e receptores ocupando espaços dentro dos limites definidos pela área de restrição, medidas de intervenção deverão ser adotadas com objetivo de reduzir as concentrações nas áreas fonte ou nos pontos de exposição até níveis aceitáveis definidos pela planilha de avaliação de riscos da CETESB.

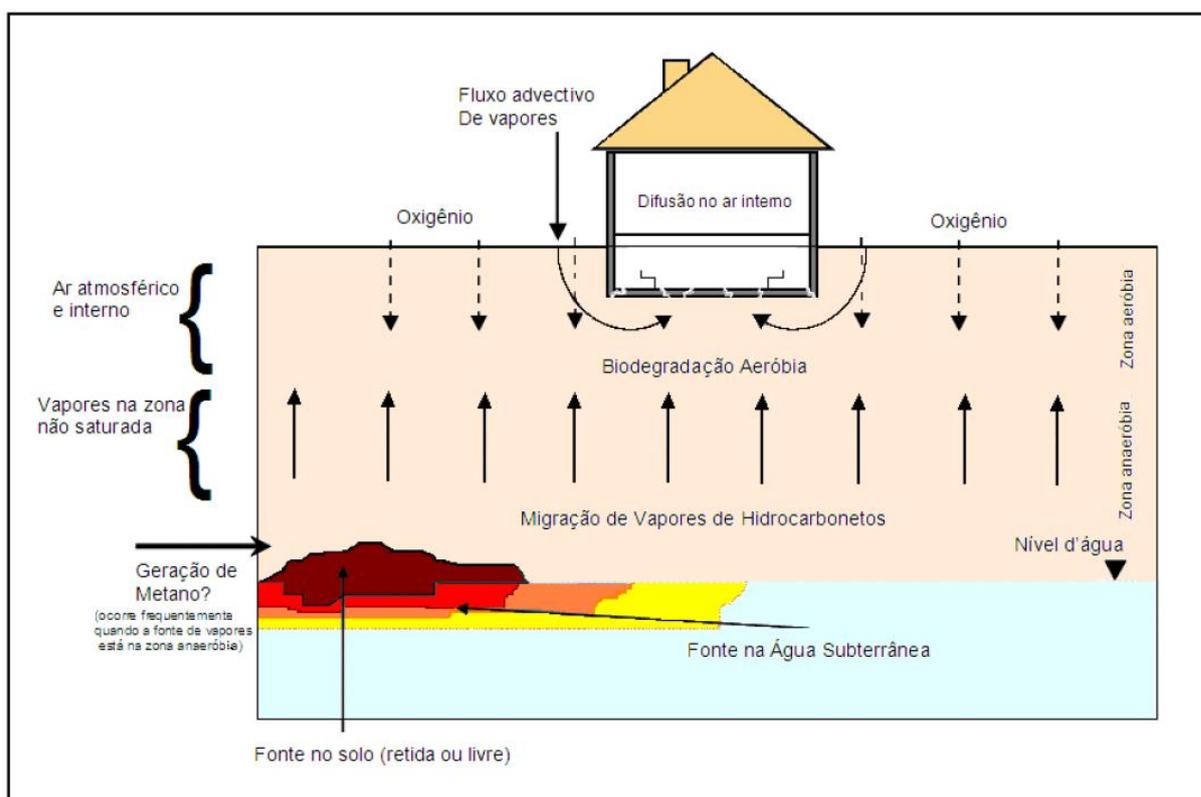
Atualmente, independentemente dos parâmetros específicos da área, a máxima concentração de benzeno aceitável em fase dissolvida para um cenário de ocupação residencial (considerando um adulto típico) é de 272  $\mu\text{g/L}$  enquanto para um cenário de ocupação comercial é de 892  $\mu\text{g/L}$ . Caso existam edificações ocupadas por algum destes tipos de receptores dentro dos limites do mapa de risco correspondente a CMA, deve-se elaborar um plano de intervenção com objetivo de reduzir as concentrações detectadas para níveis considerado aceitáveis (incremento de risco de 1,00E-05 para compostos carcinogênicos e quociente de risco de 1,00 para efeitos tóxicos).

Entretanto, neste método, variáveis associadas aos processos de atenuação que ocorrem durante o transporte dos contaminantes entre a fonte de vapores e os ambientes alvos de estudo não são incluídas ou são tratadas de uma maneira genérica (biodegradação aeróbia, profundidade no nível d'água, fração de carbono orgânico no solo, porosidade do meio, etc.).



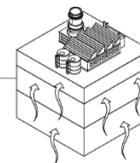
### 3 - REVISÃO CONCEITUAL

O processo de migração de compostos químicos voláteis a partir de uma fonte subsuperficial para o interior das edificações existentes na superfície é conhecido como intrusão de vapores. Os compostos químicos voláteis presentes no solo e na água subterrânea contaminada podem exalar vapores, que possuem potencial para migrar através da camada de solo subsuperficial não saturado e, por meio de trincas, fraturas e descontinuidades eventualmente existentes nas fundações das edificações, atingir os ambientes internos, alterando a qualidade do ar no local. A **Figura 1** apresenta a base conceitual do processo e as relações entre os principais parâmetros envolvidos.



**Figura 2** – Base conceitual do processo de migração de vapores subsuperficiais para ambientes internos e as relações entre os principais parâmetros envolvidos

Fonte: Modificado de API 2005



Em casos extremos, os vapores acumulados no interior dos ambientes podem representar riscos iminentes, como por exemplo, o de explosão ou tóxicos (**Fotografia 1**). Entretanto, na maior parte dos casos, são observadas apenas baixas concentrações de compostos químicos de interesse, que em um longo tempo de exposição, podem incrementar o risco da ocorrência de efeitos crônicos a saúde dos receptores que ocupam estes espaços (US EPA, 2002).

Neste capítulo, serão discutidas variáveis do meio físico que podem condicionar o processo e mecanismos de atenuação de vapores que ocorrem na zona não saturada. Adicionalmente, serão apresentados métodos atualmente disponíveis para investigar a ocorrência de vapores associados a presença de compostos orgânicos voláteis em subsuperfície.

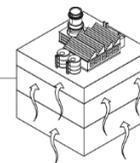


**Fotografia 1** - Combustão de gases e vapores provenientes de uma fonte subsuperficial

Fonte: Tomlinson (2008)

### 3.1 - Fontes de vapores

A premissa inicial para elaboração do modelo conceitual para processo de intrusão de vapores em ambientes fechados é a existência de uma área fonte. Em geral, a fonte de vapores pode ser caracterizada pela presença de substâncias químicas voláteis com massa ou concentrações suficientes para representar um risco em potencial para a via de inalação em ambientes fechados. Esta definição inclui a presença de compostos voláteis em fase livre, fase dissolvida na água subterrânea, fase residual ou adsorvida às partículas de solo, nos espaços intra e intergranulares, fraturas, descontinuidades, estruturas planares (ex. contato entre



camadas litológicas distintas, espelho de falhas, contatos geológicos) e outras descontinuidades presentes no solo ou nas rochas existentes na área em estudo.

Para derivados de petróleo, os vapores formados, por serem mais densos que o ar, irão se espalhar ao longo da superfície atingida, e poderão se acumular em concentrações que oferecem riscos a curto prazo (ex. explosões ou efeitos agudos a saúde humana) ou incômodos devido à geração de odores (JOHNSON, 2002).

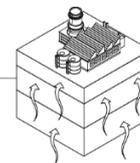
Neste cenário, as fontes de vapores podem estar relacionadas a presença de aterros sanitários, instalações industriais, postos de distribuição e armazenamento de combustíveis (foco para avaliação no presente estudo) e outros locais onde produtos contendo compostos orgânicos voláteis são armazenados, manuseados ou transportados.

### **3.2- Variáveis do Meio Físico**

#### **3.2.1 Perfil de solo**

Os materiais geológicos podem afetar a mobilidade dos vapores e precisam ser adequadamente caracterizados e mapeados para avaliar e detalhar a presença de barreiras geológicas (camadas de textura fina com elevado conteúdo de umidade), caminhos preferenciais (fraturas verticais com aberturas significativas, diversidade litológica), ou materiais com potencial para aumentar ou retardar o transporte de vapores. Tipicamente estes dados são obtidos por meio de perfis de descrição de sondagens, inspeção visual e determinação laboratorial de propriedades geotécnicas como porosidade, umidade, fração de matéria orgânica e distribuição granulométrica (NEW JERSEY, 2005).

Em processos de avaliação da relevância da via de intrusão de vapores subsuperficiais em ambientes fechados, tipicamente são avaliados os seguintes parâmetros relacionados ao perfil de solo local:



- porosidade (total e efetiva) do meio;
- conteúdo volumétrico de água presente no solo;
- fração de carbono orgânico presente no solo;
- densidade total do solo; e,
- condutividade hidráulica do meio poroso.

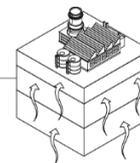
No Brasil, a incorporação de técnicas provenientes da geotecnia para amostragem indeformada em profundidade (amostradores de parede fina tipo *Shelby*, amostragem em bloco, etc.) e de ensaios de campo para classificação geotécnica dos solos e determinação da posição dos níveis d'água do subsolo (ensaio CPTU), tem incrementado modernamente a determinação desses dados (IGNATIUS, 1999).

### 3.2.2 Características físicas dos solos no Brasil

Processos formadores de solo, tais como intemperismo e pedogênese podem influenciar de forma significativa as variáveis geotécnicas tipicamente avaliadas em estudos relacionados à avaliação da intrusão de vapores subsuperficiais.

Esta consideração é particularmente importante no contexto brasileiro, visto que os processos intempéricos predominantes em regiões tropicais e subtropicais podem controlar fatores como a espessura do perfil de solo (campo potencial para migração de vapores orgânicos e de água), dissolução e precipitação de espécies minerais, processos diagenéticos relacionados à formação de argilo minerais, e etc. Esta condição pode ser exemplificada pelo manto de alteração na Serra do Mar, que alcança em alguns trechos mais de uma centena de metros (MELFI; MONTES, 2008).

O latossolo cobre 31% da superfície da Terra nos domínios intertropical e equatorial, onde situa-se maior parte do território brasileiro. Nestas regiões, a granulometria do solo é predominantemente argilosa, composta principalmente por caolinita (argila 1:1), que tem menor tendência de retenção de vapores e umidade do que a argila tipo esmectita (2:1) (MELFI; MONTES, 2008). Os óxidos de ferro, manganês e alumínio, comuns em latossolos, formam crosta lateríticas, que



constituem-se em barreiras naturais a migração de vapores. A distribuição destas crostas lateríticas é condicionada pela topografia do terreno.

A CETESB (CETESB, 2001) realizou um trabalho de caracterização de solos no Estado de São Paulo com o objetivo de determinar o background regional de substâncias naturalmente presentes no solo, notadamente metais e estabelecer os valores orientadores para referência.

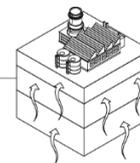
A metodologia consistiu em amostragens dos principais tipos de solo do Estado, sendo determinado como predominante o Latossolo, seguido pelo Podzólico. O intervalo amostral foi em superfície (0 a 20 cm) e subsuperfície (80 a 100 cm). Os resultados obtidos foram considerados estatisticamente comparáveis, de forma que apenas um valor foi adotado para todo o intervalo, quartil máximo de 75%.

Estudos específicos, utilizando ensaios de coluna para simular o comportamento da migração de vapores em relação às propriedades geotécnicas intrínsecas do solo são fundamentais para estabelecer valores nacionais relacionados aos fenômenos de transporte e migração de vapores. Atualmente um projeto de pesquisa em desenvolvimento pelo PRIME (PRIME, 2015) em laboratórios da POLI-USP e IPT realiza ensaios de colunas de solo (latossolos) e areia.

### 3.2.3 Condições Climáticas

As influências das condições climáticas sobre o processo de transporte de vapores em subsuperfície são bastante complexas e de difícil previsão, entretanto, em algumas situações, podem vir a modificar de forma significativa a magnitude deste processo.

As condições de pressão e temperatura do meio, exercem influência direta sobre o processo de partição de compostos voláteis para fase vapor (definida pelas Leis de Henry e Raoult), sendo esperada uma relação (diretamente proporcional, no caso da temperatura e inversamente proporcional, no caso da pressão) entre a variação destes parâmetros e a magnitude do processo. Ou seja, maiores taxas de migração podem ser esperadas durante os períodos mais quentes do ano e menores taxas nos períodos de maiores pressões atmosféricas.



De forma similar, taxas mais elevadas de despressurização nas construções e, conseqüentemente de migração de vapores através da camada de solo não saturado, também seriam esperadas nos períodos mais quentes, devido ao “efeito chaminé” no interior das edificações.

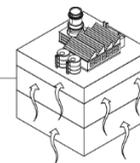
O conteúdo de umidade presente no perfil de solo também influencia significativamente, visto que a saturação do meio poroso (ex. aquífero livre) pode representar uma barreira para a migração de vapores. Desta maneira, maiores taxas de migração seriam esperadas durante períodos mais secos do ano.

Entretanto, a dificuldade para prever o nível de influência sobre a magnitude do processo de transporte de vapores se deve ao fato de que não existe uma relação simples entre este processo e a variação deste conjunto de fatores.

Esta situação pode ser melhor exemplificada quando observadas as condições climáticas predominantes na região correspondente aos trópicos brasileiros. Os períodos mais quentes, são também os chuvosos, com o perfil de solo mais saturado em umidade, o que diminui a percolação de gases e vapores. Já, durante períodos mais frios, (mais secos, nas regiões tropicais), ou, em condições em que o solo da zona não saturada apresente um maior teor de umidade, a taxa esperada de migração de vapores em subsuperfície seria relativamente menor. Como consequência, o solo relativamente mais úmido, presente abaixo das construções avaliadas, poderia reduzir a taxa de transporte de vapores.

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

A influência de fatores sazonais sobre a ventilação do interior das construções também é difícil de ser prevista: por exemplo, durante os períodos mais frios do ano a ventilação natural através de portas ou janelas pode ser reduzida, diminuindo a diluição dos vapores eventualmente provenientes de subsuperfície. Tais variações também podem ser significativas em um espaço temporal menor, como por exemplo, variações diurnas de temperatura.



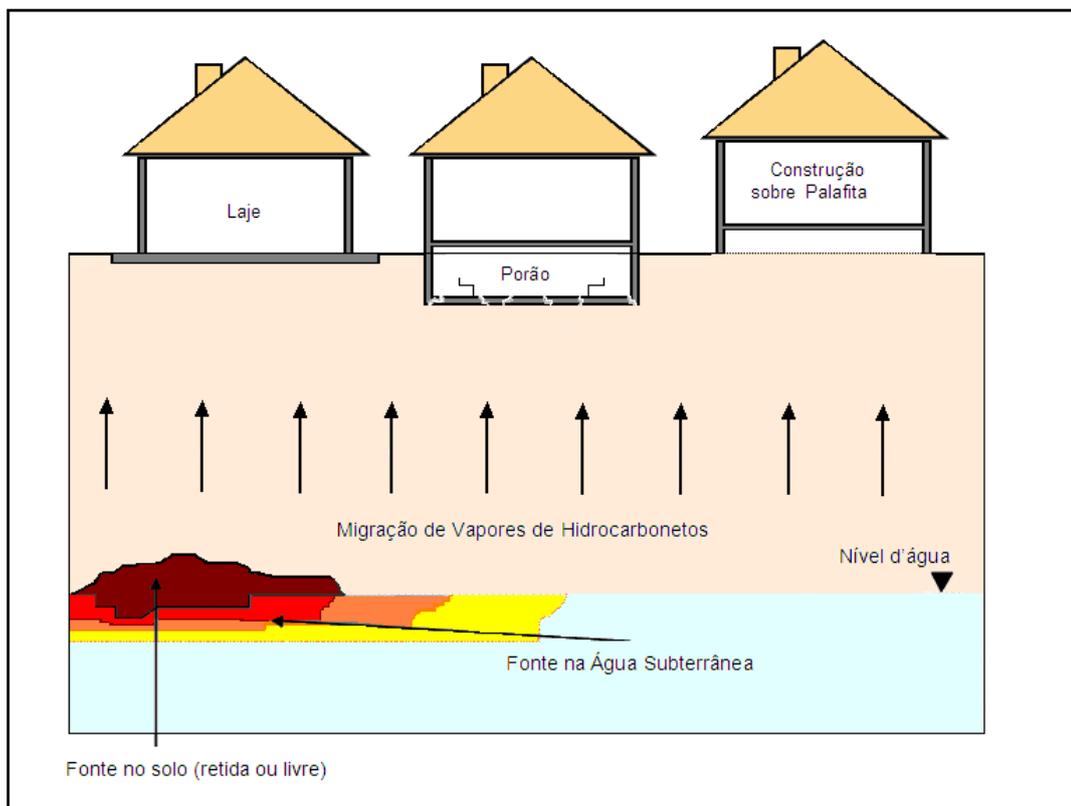
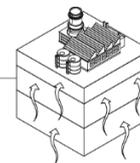
É válido salientar que a amplitude das variações sazonais, especialmente de temperatura, diminui com o aumento da profundidade, podendo em algumas situações onde o nível d'água médio do aquífero livre local é profundo, ser insignificante ou nula (NEW JERSEY, 2005).

#### 3.2.4 Características construtivas das edificações

O processo de intrusão de vapores subsuperficiais em ambientes fechados pode ocorrer devido a uma série de fatores, incluindo mudanças barométricas, velocidade do vento, correntes térmicas ou despressurização do ambiente pela ação de exaustores de ar e etc. Conceitualmente, edificações com diferentes tipos de estruturas em contato com o solo, podem levar a diferentes processos para intrusão de vapores. Por exemplo, para casas com a presença de porões, seriam esperadas taxas mais elevadas de fluxo advectivo de vapores, devido a maior taxa de despressurização e superfície de contato com o subsolo, enquanto em construções instaladas sobre palafitas (termo utilizado para designar edificações construídas sobre estruturas elevadas de forma a evitar o contato direto com o solo, comum em regiões úmidas ou em casas de madeira), a ventilação existente entre o piso e o subsolo é maior, aumentando a taxa de mistura com o ar externo, consequentemente diminuindo a taxa de intrusão de vapores.

Entretanto, os processos de intrusão de vapores, podem ocorrer, qualquer que seja o *layout* da edificação avaliada, até mesmo quando o pavimento aparenta estar livre de fissuras ou descontinuidades.

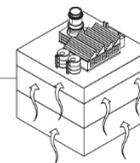
A **Figura 2**, ilustra os principais tipos de construções consideradas durante a avaliação da intrusão de vapores subsuperficiais em ambientes fechados.



**Figura 3** - Tipos básicos de construções consideradas na avaliação do processo de intrusão de vapores em ambientes fechados

Fonte: Modificado de API 2005

Em algumas situações, durante a construção, são instaladas barreiras mecânicas de material plástico ou asfáltico (mantas impermeáveis), que podem reduzir o transporte advectivo de vapores (**Fotografia 2**). Porém, se as barreiras não forem instaladas de maneira apropriada, o fluxo difusivo de vapores através de pequenas perfurações pode ser significativo (HERS, 2010).



**Fotografia 2** - Instalação de barreira asfáltica

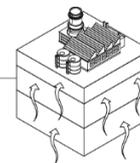
Fonte: Hers (2010)

Construções intrinsecamente seguras são limitadas àquelas instaladas sobre palafitas (comuns em locais sujeitos a inundações periódicas), onde os vapores provenientes de subsuperfície são diluídos na atmosfera antes de atingir o interior dos ambientes fechados. Quando os vapores subsuperficiais atingem o interior das construções, a ventilação e as trocas de ar irão resultar em uma mistura, por meio da diluição das concentrações provenientes do subsolo com o ar presente nos ambientes fechados. Do ponto de vista das modelagens matemáticas, é comumente assumido que a distribuição das concentrações no ambiente fechado é uniforme.

É importante que durante a elaboração do modelo conceitual, sejam levantados dados relacionados à idade da construção, tipo de pavimento, presença de utilidades subterrâneas que venham a representar caminhos preferenciais, *layout* e a distância (lateral e vertical) em relação à fonte de vapores.

### 3.2.5 Concentrações de *Background*

Durante a avaliação do processo de intrusão de vapores, deve ser considerada a eventual influência de concentrações de *background*, tanto de fontes externas quanto proveniente de fontes existentes no interior das construções avaliadas. Tais fontes podem contribuir para a presença de compostos químicos de interesse em concentrações detectáveis, ou, até mesmo, superiores aos padrões ambientais utilizados como referência de qualidade. A avaliação da eventual presença de concentrações de *background* é importante, especialmente quando são avaliadas



baixas concentrações, que, durante um longo tempo de exposição podem representar um incremento no risco da ocorrência de efeitos crônicos à saúde dos receptores que ocupam os espaços fechados.

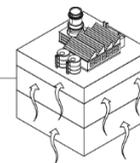
Potenciais fontes presentes no ambiente fechado incluem produtos para limpeza, produtos de consumo e materiais de construção. A **Tabela 1** apresenta um sumário relacionando as fontes potenciais para liberação de compostos orgânicos voláteis nos ambientes fechados.

Fontes externas para emissão de contaminantes incluem emissões provenientes de automóveis, indústrias, locais com uso e manipulação significativa de produtos químicos, aterros sanitários dentre outras. Em casos extremos, as concentrações do ar exterior podem ser maiores do que os níveis alvos estabelecidos para o ar presente nos ambientes fechados. Tais considerações são especialmente importantes em cidades densamente povoadas e industrializadas e devem ser incluídas durante a elaboração do modelo conceitual das áreas avaliadas.

**Tabela 1-** Fontes potenciais para liberação de BTEX em ambientes fechados

Fonte	Composto			
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Tintas a Base de Látex	x	x		
Carpetes	x	x		
Cola de Carpetes	x	x		
Queima de Madeira		x		x
Removedor de Tintas		x		
Produtos com Spray				x
Fitas Adesivas		x		
Fumaça de cigarro	x	x	x	x
Gasolina	x	x	x	x
Solventes		x	x	

Fonte: Adaptado de Hers et al. (2001, p.180)



### 3.3- Mecanismos de transporte de vapores em subsuperfície

O reconhecimento dos mecanismos de transporte e destino de vapores em subsuperfície é fundamental para a interpretação dos dados coletados durante uma avaliação específica da relevância do processo de intrusão de vapores em ambientes fechados. As considerações teóricas a respeito destes processos devem nortear a elaboração dos modelos conceituais e matemáticos para os cenários avaliados.

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

#### 3.3.1 Difusão

O processo de difusão, do ponto de vista físico e termodinâmico, é um fenômeno de transporte associado à energia cinética das moléculas, onde os compostos químicos de interesse, solutos, migram a partir de áreas com a presença de concentrações elevadas para áreas que apresentam concentrações relativamente inferiores (NEW JERSEY, 2005). Este processo ocorre independentemente da velocidade de fluxo, podendo ser observado no interior de sólidos, líquidos e gases. Em termos práticos, a difusão pode ser exemplificada pelo odor de um perfume que se espalha em um ambiente ou uma gota de tinta que é diluída em água (**Fotografia 3**).

Em condições de estado estacionário, onde as concentrações não variam em função do tempo, a equação que correlaciona o fluxo de difusão ( $J$ ) com o gradiente de concentração ( $dC/dx$ ) é denominada Primeira Lei de Fick:

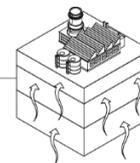
$$J = -D \times \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Onde:

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

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

$dC/dx$  = Gradiente de concentração ( $\text{g}/\text{cm}^3/\text{cm}$  ou  $\text{g}/\text{cm}^4$ );



O sinal negativo na equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas (NEW JERSEY, 2005). Na primeira lei de Fick, o potencial termodinâmico ou força motriz (*driving force*) para que ocorra o fenômeno de difusão é o gradiente de concentração.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \times \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Em situações onde o coeficiente de difusão não é dependente da composição (e, portanto, da posição), a segunda lei de Fick pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

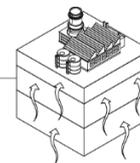
Quando são especificadas condições de contorno que possuem um sentido físico, é possível obter-se soluções para a segunda lei de Fick. Essas soluções são funções  $C=f(x,t)$  que representam as concentrações tanto em termos da posição quanto do tempo.

No meio poroso, como por exemplo, em um aquífero livre, a magnitude do processo de difusão é menor do que a observada em uma solução livre. Esta redução está associada à tortuosidade das trajetórias de fluxo e a retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas. Para o cálculo do efeito desta redução, deve-se utilizar o coeficiente de Difusão Efetiva  $D^*$ :

$$D^* = \omega \times D_0 \quad (4)$$

Onde:  $\omega$  = coeficiente de tortuosidade (BEAR, 1972)

$D_0$  = coeficiente de difusão em uma solução livre.



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

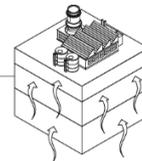


**Fotografia 3** - Exemplo de difusão de permanganato de potássio em água

Fonte: Kalipedia (2010)

### 3.3.2 Advecção

O processo de advecção é caracterizado pelo transporte de moléculas ou íons através de um fluido em movimento, onde estes elementos se movem na direção das linhas de fluxo em uma velocidade média igual à do fluido (NEW JERSEY, 2005). A equação que modela este tipo de transporte é a equação diferencial do transporte por advecção:



$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -V_x \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

$$V_x = \frac{K}{n} \times i \quad (6)$$

Onde:

C = concentração do soluto (g/cm<sup>3</sup>);

V<sub>x</sub> = velocidade de percolação (cm/s);

K = coeficiente de permeabilidade (cm/s);

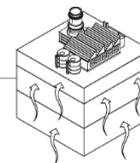
n = porosidade e;

i = gradiente hidráulico.

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

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

Os gradientes de temperatura podem estar relacionados ao aquecimento sazonal ou diurno das camadas superficiais de solo. Já pressões diferenciais podem estar relacionadas a frentes de recarga de águas subterrâneas que comprimem os vapores acumulados nos poros. Pressões diferenciais podem resultar de sistema de ventilação nas construções, por ventos soprados sobre as estruturas que podem



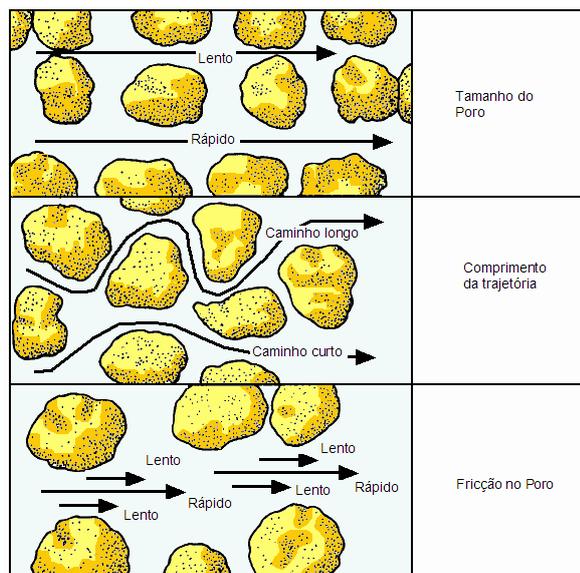
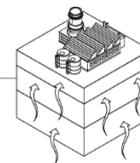
resultar no movimento advectivo de vapores provenientes do solo para os ambientes fechados. Camadas litológicas impermeáveis e estruturas construídas pelo homem, como pavimentos e sistemas passivos de exaustão, podem redirecionar o fluxo advectivo dos vapores e devem ser considerados durante a modelagem (NEW JERSEY, 2005).

### 3.3.3 Dispersão Mecânica

A dispersão mecânica resulta da interação entre o fluido em movimento e a estrutura sólida do meio poroso. É caracterizada pelo movimento tortuoso dos fluidos através do meio e resulta do espalhamento da massa dos compostos além da região onde predomina o fluxo advectivo. Este movimento pode ocorrer tanto de forma longitudinal quanto transversalmente.

Durante a modelagem deste processo em sistemas aquíferos, os coeficientes de dispersão hidrodinâmica são calculados utilizando as características do solo local relacionadas a dispersividade e a velocidade advectiva do movimento dos vapores (FETTER, 1980). A **Figura 3** ilustra as causas da dispersão mecânica na escala de tamanho referente aos poros.

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



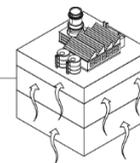
**Figura 4** - Causas da dispersão mecânica longitudinal na escala de tamanho referente aos poros

Fonte: Adaptado de Fetter (1980)

#### 3.3.4 Partição entre fases

Segundo Huling e Weaver (1991, apud GALANTE, 2008, p. 24), a contaminação na zona saturada pode ocorrer em fase NAPL, fase vapor, fase adsorvida ou em fase dissolvida. Os compostos presentes em fase vapor, resultam da volatilização dos compostos presentes nestas diferentes fases, sendo que geralmente, a maior contribuição em termos de concentração provém da fase NAPL. O potencial para intrusão de vapores nos ambientes fechados é proporcionalmente maior para compostos que volatilizam mais facilmente.

A transferência de massa de uma fonte de contaminação para fase vapor irá depender de sua composição, sendo condicionada pela pressão de vapor de um composto puro, que correspondente à máxima concentração possível fase vapor em uma determinada condição de temperatura e pressão. A partição de um composto, em uma mistura presente em forma de NAPL no subsolo, para a fase gasosa é definida pela Lei de Raoult (partição da fase livre/fase residual para a fase gasosa) e pela Lei de Henry, quando dissolvido em baixas concentrações na água do subsolo (partição da fase dissolvida para a fase gasosa), que são governadas respectivamente pela pressão de vapor e pela solubilidade do composto, e, variam em função das condições de pressão e temperatura do meio.



### 3.3.5 Biodegradação

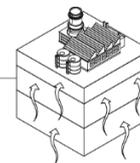
A biodegradação é baseada em processos nos quais ocorrem reações bioquímicas mediadas por microrganismos. Em geral, um composto orgânico quando oxidado, perde elétrons para um aceptor final de elétrons, que é reduzido (ganha elétrons). Quando presente, o oxigênio comumente atua como aceptor final de elétrons, sendo que o processo de oxidação de compostos orgânicos, concomitante a redução do oxigênio molecular é chamada de respiração aeróbia heterotrófica.

No entanto, quando não há disponibilidade de oxigênio, os microrganismos podem utilizar alguns compostos orgânicos ou íons inorgânicos alternativos como aceptores finais de elétrons, condições estas chamadas de anaeróbias. A biodegradação anaeróbia pode ocorrer pela denitrificação da matéria orgânica, redução do ferro, redução do sulfato, descarboxilação do acetato e redução de  $\text{CO}_2$  (produção de metano) (CORDAZZO, 2000).

Dependendo do substrato, dos CQI (VOC), dos aceptores de elétrons (Ex. Oxigênio- $\text{O}_2$ ), e dos nutrientes, a biodegradação pode ser um fator limitante para o transporte de vapores orgânicos para ambientes fechados. Entretanto, grande parte dos modelos utilizados para a análise de risco atualmente não considera este processo.

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

DeVaull (1997, apud HERS, 2002, p. 8), sugere que em condições onde as concentrações de oxigênio excedem 4% e onde a concentração de nitrato dissolvido, presente na água aprisionada entre os poros exceda 1 a 2 mg/L, o processo de biodegradação pode ser mantido. Os resultados obtidos por Zwick et al. (1995, apud HERS, 2002, p. 8), sugerem que o processo de biodegradação aeróbia é significativamente reduzido a medida que o conteúdo de umidade presente no solo aumenta. Estes resultados são consistentes com os obtidos por Teixeira et al.

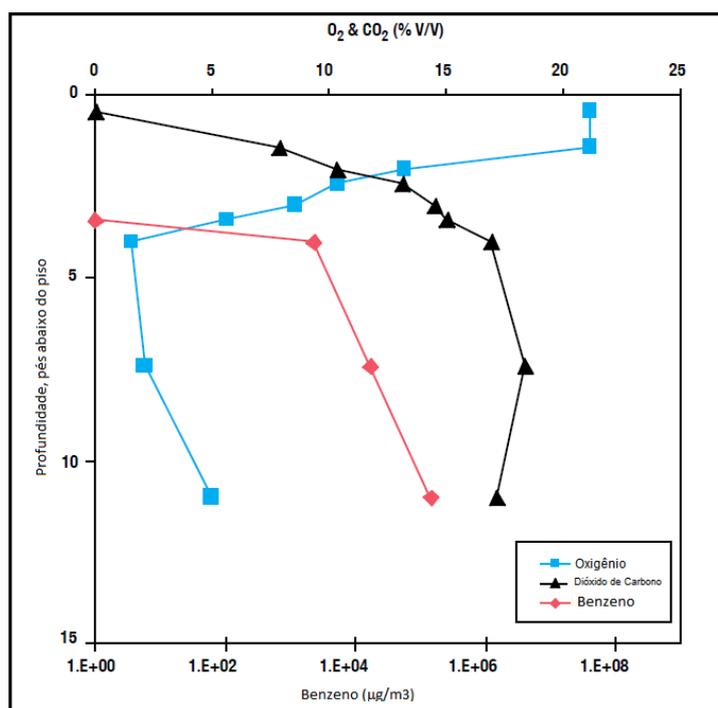
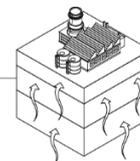


(2009), que estudou o processo de oxidação aeróbia do metano na cobertura de três aterros sanitários no Brasil. Os resultados deste estudo sugerem uma relação inversa entre o grau de saturação no momento da coleta das amostras de solo analisadas e o número de bactérias metanotróficas presentes no perfil de solo.

Estas evidências demonstram que a fase dissolvida de compostos orgânicos voláteis está sujeita aos processos de biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias na água subterrânea. A biodegradação aeróbia de compostos orgânicos voláteis utilizando aceptores de elétrons alternativos (ex. nitrato, sulfato), pode ocorrer na água subterrânea em taxas consideráveis, entretanto poucos estudos foram desenvolvidos para demonstrar a magnitude da biodegradação na zona não saturada utilizando estes aceptores.

Outras linhas de evidencia podem ser utilizadas para demonstrar a ocorrência de biodegradação na zona não saturada, tais como a presença de outros gases no solo. Durante o processo de biodegradação, o oxigênio será consumido e no seu lugar, será gerado dióxido de carbono (HERS, 2002).

Segundo Davis (2009), a biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos de petróleo pode ser reconhecida pela assinatura característica ilustrada no **Gráfico 1**, onde as concentrações dos compostos químicos de interesse em fase vapor são altas próximas da fonte de contaminação, acompanhada pela redução nas concentrações de oxigênio e enriquecimento nas concentrações de dióxido de carbono. Acima da zona contaminada, as concentrações de dióxido de carbono e oxigênio retornam a condições esperadas para ambientes próximos a superfície. Estes exemplos demonstram que as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo em fase vapor, associadas a concentrações muito dissolvidas (fontes de contaminação de pouca persistência), são atenuadas por um fator de aproximadamente um milhão a cada 2,1 metros de camada de solo limpo sobre a fonte de contaminação.

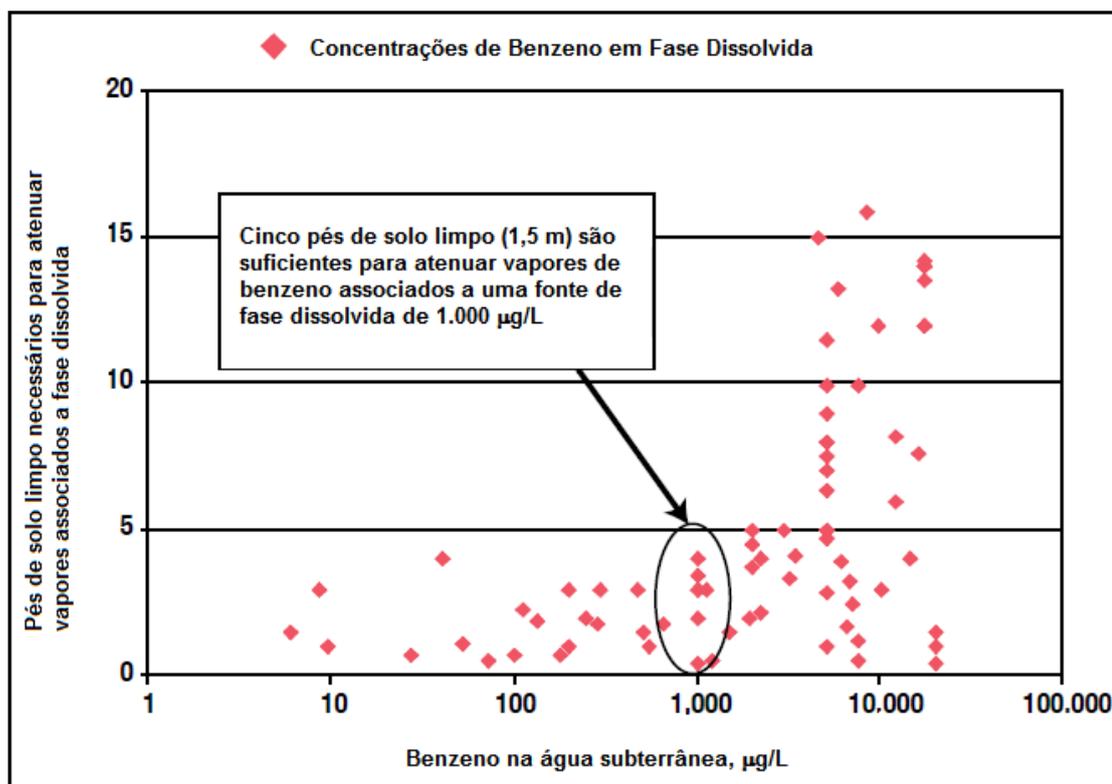
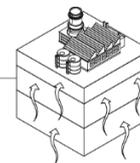


**Gráfico 1** - Perfil de concentrações característico indicando biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos

Fonte: Adaptado de Davis, 2009

A partir de um banco de dados de aproximadamente 127 campanhas de monitoramento dos vapores e de água subterrânea em diversas áreas localizadas nos Estados Unidos e no Canadá, Davis (2009), estabeleceu uma relação de espessuras de solo limpo sobre a fonte de contaminação necessária para atenuar as concentrações de benzeno em fase vapor associadas a diversas faixas de concentração em fase dissolvida, conforme ilustrada no **Gráfico 2**.

Os dados obtidos demonstram que uma camada de 1,5 metros de espessura de solo limpo sobre a área fonte de vapores é suficiente para atenuar concentrações em fase vapor associadas a uma fonte de fase dissolvida com concentrações iguais ou superiores a 1.000 µg/L de benzeno. Aproximadamente 4,5 metros de solo limpo são suficientes para atenuar concentrações de benzeno associadas a uma fonte de fase dissolvida com concentrações superiores a 25.000 µg/L.

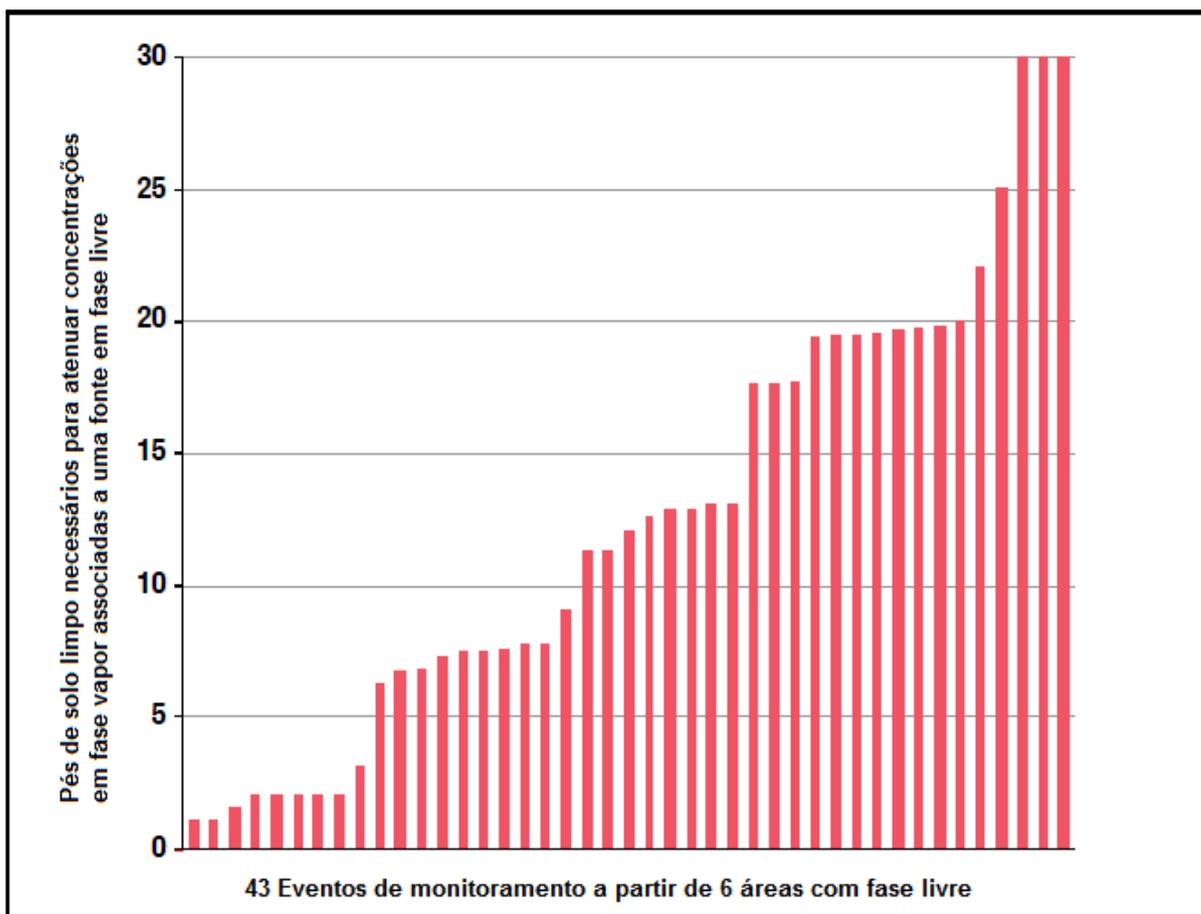
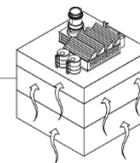


**Gráfico 2** - Espessura de solo limpo necessária para atenuar concentrações de benzeno em fase vapor associadas a diversas faixas de concentração em fase dissolvida

Fonte: Adaptado de Davis, 2009

O **Gráfico 3** apresenta dados obtidos a partir de 43 campanhas de amostragem, em 6 áreas onde foram verificadas a ocorrência de produto em fase livre. Estes dados indicam que concentrações de vapores associadas a presença de fase livre são completamente atenuadas com uma camada de 9,00 metros de solo limpo.

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



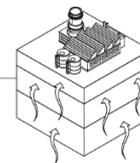
**Gráfico 3-** Espessura de solo limpo necessária para atenuar concentrações de benzeno em fase vapor associadas a fontes com produto em fase livre

Fonte: Adaptado de Davis, 2009

### 3.3.6 Influência do Etanol

Segundo Ferreira (2003), a gasolina comercializada no Brasil recebe adição de álcool etílico anidro, também conhecido como etanol, em frações que podem variar de 20 a 24% em termos de volume. O uso deste composto adicionado à gasolina aumenta a octanagem e reduz a emissão de monóxido de carbono para a atmosfera.

Segundo Chiaranda (2006), a adição do etanol a gasolina, faz com que as principais propriedades que governam a sua distribuição em subsuperfície sejam afetadas. Quando a gasolina contendo etanol é derramada na zona não saturada, a natureza hidrofílica do etanol faz com que este se particione para a água contida nos interstícios do solo, ficando retido nesta região devido as forças capilares. A presença do etanol na zona não saturada reduz a tensão interfacial LNAPL-água,

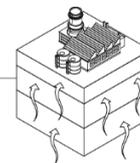


promovendo desta forma a migração do LNAPL no solo até atingir a franja capilar e, ali, passe a se acumular.

Em quantidades superiores a 10% em volume da mistura, o etanol aumenta sua saturação na água diminuindo a tensão superficial e a capacidade das forças capilares em retê-lo na zona não saturada. Assim, o álcool também começa a migrar pela zona não saturada até alcançar a pluma de LNAPL, aumentando a solubilidade do produto puro em água, efeito conhecido como co-solvência (POWERS; McDOWELL, 2003).

Os resultados obtidos por Ferreira, Oliveira e Duarte (2004), que estudaram a relação existente entre a espessura encontrada nos poços de monitoramento e no meio poroso, tanto para gasolina pura quanto para a E-20 (80% de gasolina e 20% de etanol), indicaram que as concentrações de BTEX são significativamente mais altas em uma pluma de fase dissolvida de E-20, em relação à gasolina pura (apesar da fração molar de BTEX ser menor na primeira, devido à adição de etanol em sua composição). Adicionalmente, além de o etanol aumentar a transferência de massa de BTEX para a água subterrânea, também seria responsável pelo aumento da extensão da pluma de BTEX, pois a redução da tensão interfacial entre a E-20 e a fase aquosa potencializaria a capacidade de migração da mesma em relação à gasolina pura. Da mesma forma, a redução da tensão interfacial contribui para a redução na altura da franja capilar, com o aumento do conteúdo de etanol no meio aquoso.

Devido à propriedade de co-solvência, o etanol também tem sido aplicado em processos de remediação de áreas contaminadas onde é verificada a persistência de fase residual de gasolina. Oliveira (1997) apresentou uma análise detalhada do diagrama pseudo-ternário para gasolina-água-etanol, onde foram obtidos resultados referentes ao conteúdo mínimo de etanol necessário para o fluido alcançar o deslocamento miscível para remoção completa dos resíduos de gasolina em um processo de injeção de etanol (*flushing*). A porcentagem mínima de etanol para que ocorra um deslocamento miscível corresponde a aproximadamente 88% em peso de etanol e 12% de água. Caso contrário a miscibilidade não é alcançada e conseqüentemente a remoção dos resíduos de gasolina não é completa.



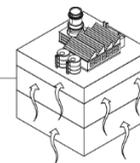
Com relação a partição dos compostos voláteis para fase vapor, a presença do etanol na composição da gasolina aumenta a pressão de vapor da mistura e, conseqüentemente, a tendência de perdas por evaporação. As emissões de compostos orgânicos voláteis, como por exemplo, BTEX presentes na mistura combustível, tendem a aumentar de forma proporcional.

Finotti et al. (2009) avaliaram quantitativamente a influência do etanol sobre o processo de volatilização de compostos do grupo BTEX em mistura de gasolina e etanol anidro 25% (v/v) em colunas experimentais, que simularam solos contaminados com gasolina pura e gasolina/etanol. Os resultados obtidos demonstraram que todos os compostos BTEX apresentaram expressivo aumento das taxas de volatilização na coluna contendo a mistura gasolina/etanol.

Segundo Cruz et al. (2003), este fenômeno pode ser explicado pela alteração das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos da gasolina causada pela presença do etanol, que pode ocorrer de duas formas:

- 1) Para pequenas quantidades (até 10%), todas as moléculas de etanol estão cercadas por moléculas de hidrocarbonetos. A presença do etanol, desta forma provoca o rompimento das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos, facilitando a sua evaporação e, conseqüentemente, aumentando a pressão de vapor da mistura;
- 2) Para teores maiores de etanol, as moléculas do álcool estão presentes em quantidades suficientes para interagirem entre si e, como essas interações são mais fortes do que as interações entre as moléculas dos hidrocarbonetos, devido a maior polaridade do etanol, a pressão de vapor da mistura passa a diminuir.

Cruz et al. 2003 também mostraram que o efeito da presença do etanol sobre a pressão de vapor torna-se mais pronunciado a medida que ocorre o aumento da temperatura no meio.



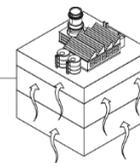
### **3.4 - Investigação da ocorrência de vapores em subsuperfície**

Há muitos anos, a amostragem de vapores presentes no solo tem sido utilizada como uma ferramenta para avaliação da distribuição espacial dos compostos químicos de interesse presentes no solo e nas águas subterrâneas (MCHUGH; NICKELS, 2008). Os dados obtidos durante esta etapa são comumente utilizados para guiar a caracterização ambiental das áreas em estudo, auxiliando na locação de pontos para coleta de amostras de solo e de água subterrânea, além de permitir o monitoramento da eficiência e eficácia de sistemas de remediação em operação.

Visto que os resultados obtidos neste tipo de amostragem geralmente não fornecem concentrações específicas em fase vapor dos compostos químicos de interesse, os métodos utilizados tradicionalmente durante uma caracterização ambiental não são apropriados para avaliar os impactos relacionados à exposição a vapores em ambientes fechados.

A coleta de amostras de vapores de solo para determinação analítica das espécies e concentrações presentes, com objetivo de avaliar a importância da via de exposição relacionada à inalação de vapores em ambientes fechados é uma abordagem relativamente recente. Porém, em países que já possuem diretrizes específicas, este método vem sendo frequentemente utilizado com objetivo de fornecer uma estimativa mais precisa a respeito das concentrações efetivamente provenientes de fontes subsuperficiais que possuem real potencial para atingir os receptores presentes no interior dos ambientes fechados.

Neste contexto, o objetivo deste capítulo é apresentar de forma sucinta a descrição das principais etapas envolvidas durante uma típica investigação ambiental focada na distribuição das concentrações em fase vapor, para sítios onde durante as etapas de investigação ambiental confirmatória ou detalhada, foram obtidas concentrações de compostos orgânicos voláteis em solo e/ou água subterrânea, superiores aos padrões ambientais de qualidade para a via de exposição em questão.]

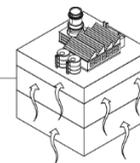


### 3.4.1 Desenvolvimento do modelo conceitual

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

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

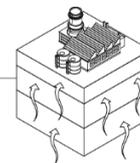
O modelo conceitual é uma ferramenta essencial para o auxílio nas decisões relacionadas à gestão ambiental da área, portanto, deve prover a todas partes interessadas (ex. responsáveis legais, gestores) uma compreensão geral do cenário, incluindo o potencial de exposição aos compostos de interesse presentes.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



- a) compostos químicos de interesse presentes atualmente ou previamente armazenados ou tratados no local (solventes clorados, gasolina, querosene de aviação, diesel, etc.);
- b) concentrações detectadas em solo e/ou águas subterrâneas, padrões ambientais utilizados como referência de qualidade e métodos analíticos aplicados;
- c) fontes potenciais para liberação de vapores (presença de fase livre, fase adsorvida ao solo, fase dissolvida na água subterrânea, etc.);
- d) condições geológico-geotécnicas e hidrogeológicas da área;
- e) localização aproximada das fontes subsuperficiais de vapores e as distâncias (lateral e vertical) em relação às construções avaliadas;
- f) tipos de pavimentos existentes que podem condicionar o fluxo de vapores entre a subsuperfície e a atmosfera das construções do local;
- g) presença de utilidades subterrâneas;
- h) características das construções existentes (construção com piso no nível do solo superficial ou porão, tamanho, idade, presença de rachaduras na fundação, etc.);
- i) potencial de uso e ocupação da área em um cenário futuro.

#### 3.4.2 Seleção dos pontos de amostragem

Para uma análise consistente, o modelo conceitual esperado para a área em estudo, deve ser definido anteriormente à seleção das profundidades e dos pontos a serem amostrados, descrevendo as características principais das fontes de vapores, incluindo a sua localização, extensão, características do meio físico, concentrações dos compostos químicos de interesse e o comportamento esperado para a variação destas características ao longo do tempo (Ex. variações sazonais). O modelo pode incluir ainda a distribuição esperada para os gases presentes no solo ao longo do perfil avaliado, além das seguintes informações básicas (API, 2005):



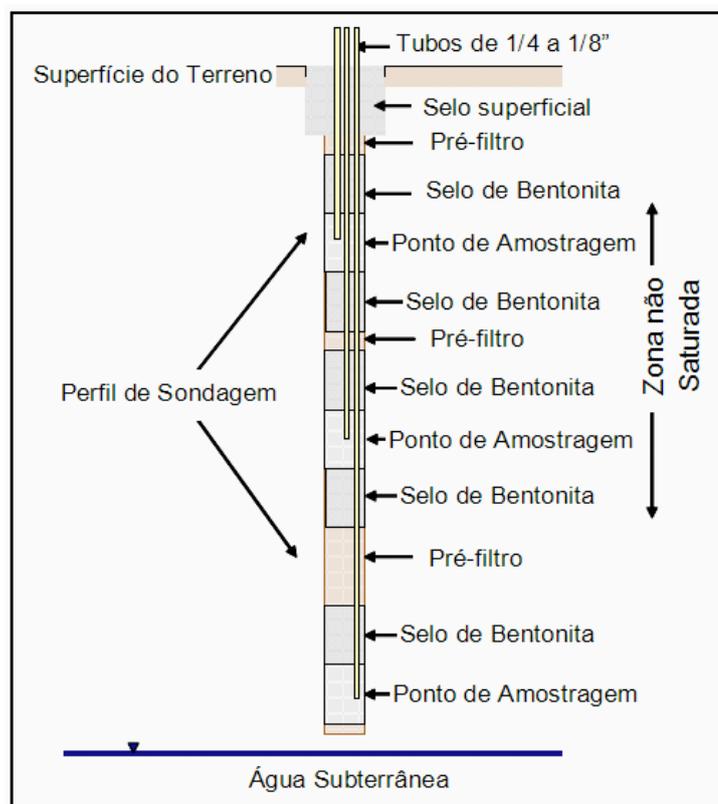
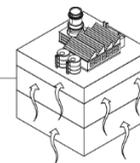
- a) estabilidade das concentrações analisadas ao longo do tempo;
- b) perfil de distribuição de gases esperado, considerando a influência das feições geológicas existentes na área; e,
- c) presença de utilidades subterrâneas ou outros caminhos preferenciais para migração de vapores.

### 3.4.3 Instalação de poços de monitoramento para amostragem de vapores no solo

O procedimento para instalação de poços de monitoramento de vapores, em conjunto ou individualmente, é similar ao utilizado para instalação de poços para amostragem de águas subterrâneas.

Para a instalação dos poços de amostragem de vapores, é recomendável a utilização de métodos manuais de perfuração, pois estes métodos podem ser aplicados na maioria dos solos presentes na zona não saturada e, permitem a adoção de um maior cuidado quanto ao dimensionamento dos selos de bentonita e do preenchimento com pré-filtro junto às seções filtrantes. Adicionalmente, a perfuração manual é vantajosa em relação a métodos mais invasivos (perfuração roto-pneumática), pois minimiza os distúrbios na distribuição dos vapores presentes no solo, decorrentes do procedimento de perfuração, diminuindo o tempo de reequilíbrio dos mesmos (API, 2005).

A perfuração pode ser realizada utilizando-se de trado manual de 4" de diâmetro e, para o revestimento da sondagem é recomendável a utilização de tubos de diâmetro reduzido (1/4"), fabricados com materiais estáveis quimicamente, como aço inox, Teflon<sup>®</sup> ou nylon. Não é recomendado a utilização de tubos de PVC, pois este material pode reagir com alguns compostos orgânicos voláteis (API, 2005). O perfil construtivo típico para amostragem de vapores em diferentes níveis de profundidade pode ser observado na **Figura 4**.

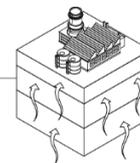


**Figura 5** - Perfil construtivo típico para poços de amostragem de vapores

Fonte: Modificado de API, 2005

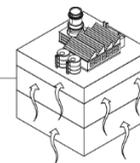
Adicionalmente, algumas considerações devem ser observadas durante a instalação de poços para amostragem de vapores (API, 2005):

- o intervalo da seção filtrante deve ser curto, entre 15 e 30 cm de comprimento;
- para a instalação de poços em diversos níveis, é necessário que as seções filtrantes possuam selos eficientes entre os intervalos de amostragem, para tanto, é recomendável a utilização combinada de bentonita em *pellets* e em calda;
- o intervalo anelar entre a parede da sondagem e o filtro do poço, deve ser preenchido com pré-filtro selecionado, com fração granulométrica adequada para o perfil de solo encontrado na área avaliada;
- para instalação de poços em conjunto (amostragem em diversos níveis), as seções filtrantes devem possuir espaçamento de aproximadamente 50



cm nas porções mais rasas e entre 1 e 1,5 m para sistemas mais profundos, de acordo com a configuração ilustrada na **Figura 4**;

- e) é necessário descrever detalhadamente as unidades litológicas que constituem o perfil de solo na área avaliada, especialmente para amostragens realizadas junto às áreas fontes ou próximo aos receptores. Quando é verificada a presença de camadas de solo com diferentes permeabilidades, a amostragem deve ser realizada nos intervalos de maior permeabilidade, pois estas camadas podem representar caminhos preferenciais para a migração de vapores;
- f) em áreas onde a fonte de vapores está localizada junto à água subterrânea, é interessante instalar um ou dois poços de amostragem com profundidade máxima de 60 cm acima do nível d'água mais alto registrado na área da área. A amostragem nestes pontos pode fornecer um dado mais preciso a respeito das concentrações presentes em fase vapor, durante os períodos em que é verificado o rebaixamento do aquífero livre local;
- g) métodos recentemente disponibilizados no mercado (ex. *direct push* da Geoprobe Systems<sup>®</sup>), possibilitam uma maior precisão durante o processo de instalação de poços permanentes ou provisórios para amostragem de vapores no solo, contribuindo para incrementar a confiabilidade e representatividade os dados e concentrações obtidas em campo (GEOPROBE SYSTEMS, 2006).



#### 3.4.4 Procedimentos para amostragem de vapores no solo

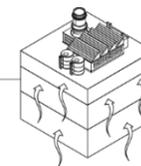
O procedimento de coleta e o armazenamento de amostras de vapores pode ser realizado por meio de diversos equipamentos, tais como *Summa Canisters*, *TedLar®Bags*, tubos com materiais adsorventes, cilindros de vidro e seringas de amostragem.

Os equipamentos devem ser selecionados de acordo com os objetivos da investigação, dos requisitos inerentes ao método analítico que será aplicado e dos limites de detecção necessários para a avaliação da exposição a concentrações de compostos orgânicos voláteis em fase vapor.

A **Tabela 2** apresenta um sumário dos métodos de amostragem comumente utilizados para a coleta de vapores subsuperficiais.

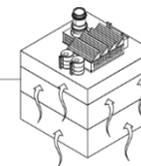
Atualmente, existe uma série de manuais e guias que orientam os procedimentos e “boas práticas” de coleta e validação dos dados obtidos em campo (US EPA, 2002, API, 2005, ITRC, 2007, 2014), abordando técnicas de amostragem, métodos analíticos e elaboração de modelos conceituais específicos.

Em países onde a avaliação da intrusão de vapores já é um método consagrado, as agências ambientais regulamentadoras possuem procedimentos próprios, considerando a aplicação de diversas técnicas e equipamentos específicos. Para leituras mais aprofundadas sobre procedimentos de amostragem, recomenda-se a consulta aos seguintes documentos: ASTM, 1992; API, 2005; US EPA, 2002.



**Tabela 2** - Sumário dos métodos de amostragem comumente utilizados para a coleta de vapores subsuperficiais

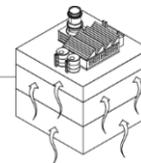
MÉTODO	DESCRIÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
<i>TedLar</i> <sup>®</sup> Bags	<p><i>TedLar</i><sup>®</sup>Bags podem ser encontradas em volumes que variam de 10 mL a 10 litros. Para amostragem de vapores no solo, geralmente são utilizadas bolsas de 0,5 litro. As amostras podem ser coletadas por meio dos seguintes métodos:</p> <p>1) bomba com bateria elétrica pequena; 2) seringas 3) bomba peristáltica, ou; 4) câmara de vácuo</p> <p>O método de câmara de vácuo envolve a colocação de uma bolsa em uma câmara selada que é evacuada, que, por sua vez, faz com que a bolsa succione os vapores do solo, sendo ideal para solos de baixa permeabilidade.</p>	<p>Durante a utilização de bombas peristálticas, não ocorre o contato do equipamento com a amostra, eliminando o risco de contaminação cruzada;</p> <p>Fácil de amostrar, podendo ser preenchida utilizando diversos métodos;</p> <p>Material descartável, eliminando a possibilidade da ocorrência de falsos positivos;</p> <p>Custo inferior quando comparado aos demais métodos de amostragem de vapores.</p>	<p>Bombas elétricas são passíveis de contaminação cruzada, devendo proceder a descontaminação apropriada a cada ponto de coleta. Adicionalmente, em condições de trabalho onde é necessário aplicar vácuo elevado, podem ocorrer vazamentos;</p> <p>Podem ocorrer fugas significativas da alíquota amostrada em <i>TedLar</i><sup>®</sup>Bags durante as primeiras 24 a 48 horas após a coleta. Portanto, as amostras devem ser encaminhadas para análise química o mais rápido possível a fim de garantir uma melhor representatividade.</p>
Cilindros de vidro	<p>Cilindros de vidro podem ser encontrados em diversos de volumes. Geralmente, para amostragem de vapores no solo são utilizados cilindros de 1 litro; Os cilindros de vidro são normalmente fornecidos pelo laboratório responsável pelas análises químicas, preenchidos com nitrogênio de alta pureza.</p>	<p>O cilindro de vidro é instalado em linha, entre a sonda e a bomba de amostragem, evitando o risco de contaminações cruzadas.</p>	<p>As amostras coletadas por meio deste método devem ser encaminhadas para análise química o mais rápido possível, sendo recomendado um prazo entre 24 a 48 h. Método não familiar e acessível para a maioria dos consultores</p>
Seringas	<p>Seringas são tipicamente utilizadas para coletar pequenos volumes de amostra (normalmente de 5 a 60 mL).</p>	<p>Método expedito, simples e fácil de ser utilizado durante a amostragem;</p> <p>Custo inferior quando comparado a <i>Summa Canister</i> e Tubos com materiais absorventes.</p>	<p>As amostras devem ser analisadas em um curto período de tempo após a coleta (30 min.). Portanto, este método é recomendável apenas para análise no local, utilizando cromatógrafos portáteis.</p>



**Cont. Tabela 3** - Sumário dos métodos de amostragem comumente utilizados para a coleta de vapores subsuperficiais

MÉTODO	DESCRIÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Tubos com materiais adsorventes	Existe uma grande variedade de materiais adsorventes (Ex. <i>Tenax</i> <sup>®</sup> , <i>Carbotrap</i> <sup>®</sup> ), que devem ser selecionados com base no composto químico de interesse e das concentrações esperadas para a área; Geralmente são utilizadas taxas de amostragem entre 100 a 200 mL/min, sendo que a vazão fornecida pela bomba de amostragem deve ser determinada com precisão. O tempo de amostragem dependerá da concentração esperada, a taxa de fluxo e do limite de detecção desejado.	- Os tubos são instalados em linha, entre a sonda e a bomba de amostragem, sendo isentos de contaminação cruzada; - Fáceis de transportar.	Custo elevado quando comparado aos demais métodos de amostragem
<i>Summa Canisters</i>	<i>Summa Canisters</i> podem ser encontrados em volumes que variam de 400 mL a 6 litros.  São fornecidos sob vácuo, que é medido antes e após os procedimentos de transporte a fim de detectar eventuais vazamentos. A taxa de amostragem é controlada por um regulador de fluxo acoplado diretamente no container.	- As amostras podem ser armazenadas por até 30 dias até a realização das análises químicas; - Não necessita de bombas ou outros dispositivos para amostragem.	O container é utilizado em diversas campanhas de amostragem, sendo que o processo de descontaminação em geral é realizado pelo laboratório responsável pelas análises químicas. Pode ser um fator crítico quando utilizado para amostrar vapores com concentrações elevadas de compostos químicos de interesse;  Custo elevado quando comparado aos demais métodos de amostragem.
Amostradores passivos	Amostradores passivos são aqueles que o princípio de amostragem é baseado na adsorção passiva de contaminantes num material adsorvente. Não há necessidade do uso de bombas de amostragem. A amostragem passiva pode durar de dias a semanas e é utilizada para a identificação de vias potenciais de intrusão de vapores e na determinação da extensão lateral dos contaminantes.	- A identificação de contaminantes pode chegar ao nível de ng ou µg; - Efetivo em solos de baixa permeabilidade; - Reduz efeitos de variação das concentrações dos vapores ao longo do tempo.	Não permite a perfilagem vertical das concentrações dos vapores;  Os dados são reportados em massa e não em unidades de concentração para avaliação de risco;  Não é aplicável para metano e outros compostos não adsorvíveis.

Fonte: Modificado de New Jersey, (2005)



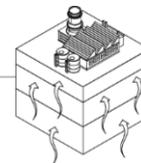
#### 3.4.4.1 *Tempo de Reequilíbrio dos Vapores do Solo*

Anteriormente à amostragem, o perfil de distribuição dos vapores no solo deve estar reequilibrado. Alguns distúrbios podem ocorrer durante a instalação dos poços de monitoramento de vapores ou em função de outros fatores atuantes na área, por exemplo, a operação de sistemas de remediação. Portanto, alguns cuidados básicos devem ser observados:

- a) o tempo entre a instalação dos poços e da amostragem propriamente dita, deve ser suficiente para permitir o equilíbrio entre os gases presentes no solo e no pré-filtro;
- b) é recomendável um tempo de equilíbrio de 48 h (API, 2005) para poços instalados utilizando-se de métodos manuais;
- c) para métodos mais invasivos, como, por exemplo, utilização de equipamentos rotopneumáticos, os distúrbios ocasionados durante a perfuração podem ser maiores. Portanto, o tempo de equilíbrio pode variar entre semanas a meses após a instalação dos poços; e,
- d) testes para verificação de vazamento utilizando gases traçadores (ex. hélio) e detectores portáteis podem ser utilizados para determinar a presença de distúrbios no solo no local da perfuração e a integridade do selo dos poços instalados, reduzindo assim a possibilidade de contaminação cruzada durante o procedimento de amostragem com o ar atmosférico.

#### 3.4.4.2 *Purga*

Para garantir o equilíbrio entre o equipamento utilizado e o meio amostrado, além da representatividade da amostra coletada, é necessário realizar o procedimento de purga anteriormente à amostragem. O volume da purga deve ser compatível com o meio amostrado e com o equipamento utilizado. Para uma estimativa precisa, deve-se considerar o diâmetro interno da tubulação utilizada para a instalação dos poços de monitoramento de vapores, seu comprimento, o diâmetro interno e o comprimento da tubulação utilizada para acoplar o poço aos equipamentos que compõem o sistema de amostragem, além do volume do recipiente utilizado para o acondicionamento da amostra.

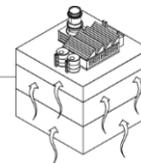


O volume típico aplicado para a purga, varia entre 1 a 5 vezes o volume total do sistema de amostragem. Dados empíricos (API, 2005), indicam que o procedimento mais apropriado, é reduzir ao máximo o volume de purga durante a amostragem, com objetivo de reduzir a incerteza em relação à representatividade do ponto amostrado (Ex. entrada no sistema de vapores provenientes de outras porções, entrada de vapores superficiais [curto-circuito], etc.). Pode-se ainda, fixar um número de volumes para purga (Ex. 3 vezes o volume do sistema), ou, adotar para cálculo, métodos mais consistentes, que requerem a utilização de equipamentos próprios para determinação de variáveis específicas, como a permeabilidade do meio, análise da estabilidade das concentrações em campo, utilizando analisadores de vapores portáteis, etc. Para o procedimento de purga, é recomendável a utilização de bombas peristálticas ou à vácuo, pois o volume purgado pode ser controlado com maior precisão.

#### 3.4.5 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos para determinação das concentrações dos CQI presentes nos vapores do solo foram definidos na maior parte pela US EPA. Atualmente, existem diversos métodos aplicáveis para a quantificação de CQI em amostras de vapores, entretanto, os métodos a serem utilizados devem ser selecionados em função da aplicação do resultado obtido e dos requerimentos técnicos exigidos pelas agências reguladoras (caso a metodologia seja reconhecida pela agência ambiental local). Para a seleção do método mais adequado, algumas questões fundamentais precisam ser avaliadas:

- a) a definição dos CQI ou outros analitos que precisam ser identificados/quantificados na análise;
- b) a definição dos limites de detecção adequados para a avaliação dos riscos associados à exposição aos CQI;
- c) metodologia utilizada para a coleta das amostras;
- d) certificação do laboratório junto à agência ambiental e certificação do método analítico selecionado;
- e) prazo de validade da amostra; e,
- f) o método analítico apropriado para análise de vapores do solo.



A **Tabela 3** apresenta uma relação dos métodos analíticos comumente aplicados para este tipo de análise.

**Tabela 4** - Sumário dos métodos analíticos utilizados para quantificação de compostos em fase vapor

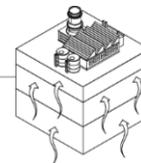
<b>Analito</b>	<b>Método de Campo</b>	<b>Método Laboratorial</b>
Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos, MTBE	Cromatografia gasosa pelo método 8260	Cromatografia gasosa pelos métodos TO14, TO 15, TO 17 ou 8260
TPH	Cromatografia gasosa pelo método 8215	Cromatografia gasosa pelo método 8015
Oxigênio	Medição <i>in situ</i> com célula eletroquímica	Cromatografia gasosa/TCD pelo método 3C
Dióxido de Carbono	Medição <i>in situ</i> com analisador infravermelho	Cromatografia gasosa/TCD pelo método 3C
Metano	Medição <i>in situ</i> com detector portátil	Cromatografia gasosa/TCD pelo método 3C
Nitrogênio	Medição <i>in situ</i> com detector portátil	Cromatografia gasosa/TCD pelo método 3C

Fonte: Modificado de API, 2005

A precisão do método analítico aplicado irá depender do manuseio e da preparação da amostra e das condições de manutenção do equipamento analítico. A maioria das metodologias aplicadas descreve os controles mínimos de qualidade que deverão ser observados, tais como a calibração dos equipamentos utilizados e a análise de precisão dos mesmos. Maiores detalhes sobre o controle de qualidade dos métodos analíticos selecionados podem ser verificados nos procedimentos descritos na US EPA, 2002.

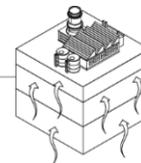
#### 3.4.6 Interpretação dos resultados obtidos

A revisão preliminar dos resultados obtidos, é necessária para assegurar a qualidade e a consistência técnica da avaliação dos riscos e do modelo conceitual proposto, além de analisar as incertezas do método aplicado. Após esta revisão, deve-se avaliar a importância da rota de exposição de inalação em ambientes fechados para a área em estudo e os eventuais receptores (presentes ou futuros) considerados na análise de risco. Para avaliar a importância desta rota de exposição, as seguintes comparações devem ser realizadas:



- a) caso as concentrações dos CQI presentes nos vapores do solo, apresentem valores inferiores a meta específica calculada para a inalação em ambientes fechados (SSTL), a via de exposição não se completa;
- b) caso as concentrações dos CQI presentes nos vapores do solo, apresentem valores superiores a meta calculada para a inalação de vapores em ambientes fechados (SSTL), em um ou mais pontos de amostragem, deve-se determinar se ocorre a redução das concentrações (tanto verticalmente quanto lateralmente) para níveis inferiores a esta meta, entre a fonte de vapores e a fundação da construção. Se for verificado que as concentrações dos CQI não reduzem em relação à meta calculada especificamente para os vapores do solo (SSTL), entre a fonte de vapores e o ambiente fechado, esta via de exposição é considerada significativa para a área.

De acordo com a API (2005), as concentrações dos CQI determinadas diretamente nos ambientes fechados, apresentam valores da ordem de 1000 x inferiores em relação às concentrações de vapores de solo obtidas imediatamente abaixo da fundação das construções. Esta relação é consistente com os dados publicados nos estudos conduzidos por Nazaroff et al. (1987), e com os resultados obtidos a partir do modelo elaborado por Johnson e Ettinger (1991). Entretanto, existem limitações para esta relação. As concentrações de vapores do solo medidas próximas à superfície e imediatamente abaixo das construções podem apresentar variações significativas, devido ao potencial de curto circuito (contaminação atmosférica) para amostras coletadas junto à superfície. Especificamente para avaliação dos riscos toxicológicos associados à presença de vapores em ambientes fechados, é necessário determinar os valores de SSTL (*Site Specific Target Levels*) para cada meio de transporte presente na área, ou seja, para água subterrânea, solo, vapores do solo, ar em ambientes abertos e para o ar em ambientes fechados. As concentrações de vapores presentes no solo devem ser comparadas diretamente com os valores alvos calculados para este meio de transporte, ou, alternativamente, pode-se realizar uma modelagem utilizando as concentrações presentes em água subterrânea, calculando as relações de equilíbrio e partição existentes entre o ar e a água subterrânea (US EPA, 2002; ASTM, 1992).



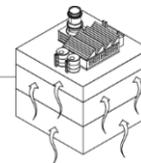
### 3.4.7 Avaliação da intrusão de vapores segundo os padrões estabelecidos a partir da Decisão de Diretoria Nº 263/2009 da CETESB

Os procedimentos para a avaliação do processo de intrusão de vapores no Estado de São Paulo estão previstos no atual roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, divulgado pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo a partir da Decisão de Diretoria Nº 263/2009, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo em 20 de outubro de 2009 (CETESB, 2009).

Em linhas gerais, a partir do mapeamento da distribuição espacial das plumas de contaminação obtidas durante a etapa de investigação detalhada, este roteiro prevê uma série de etapas adicionais, onde são avaliadas a necessidade de adoção de medidas de intervenção em função do cenário diagnosticado, o tipo de intervenção a ser aplicado, e o estabelecimento de um plano de intervenção considerando as vias de exposição e os receptores existentes na área avaliada.

A necessidade de adoção de medidas de intervenção é avaliada a partir de tabelas comparativas entre as concentrações das Substâncias Químicas de Interesse (SQIs) detectadas nas amostras de solo e de água subterrânea selecionadas, as Concentrações Máximas Aceitáveis no Ponto de Exposição (CMAs – POE) em função da distância existente desde fonte considerada até o ponto de exposição e os Padrões Legais Aplicáveis (PLAs).

É válido salientar, que as concentrações máximas aceitáveis para inalação de vapores em ambientes fechados, relacionadas no documento *Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos – Procedimentos*, são embasadas em modelos matemáticos, que fornecem uma estimativa das concentrações em fase vapor que irão atingir o interior das construções. Nestes modelos as concentrações em fase vapor que irão atingir o interior das construções são calculadas a partir de concentrações determinadas em amostras de solo e/ou água subterrânea, e, são baseados nas propriedades de condução e nas relações de equilíbrio e partição existentes entre estes meios e o ar, para um cenário geológico-geotécnico (profundidade do aquífero livre, natureza e estado do solo,



etc.) supostamente representativo das condições “médias” vigentes na região que se pretende representar (US EPA, 2002 e ASTM, 1992).

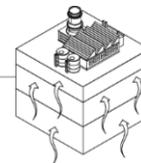
Para cada SQI cujas concentrações determinadas no solo (zona não saturada) ou na água subterrânea (zona saturada) tenham ultrapassado pelo menos uma das CMA – POE ou PLAs deverá ser elaborado um mapa de risco e preenchido o quadro de intervenção. Em cada mapa de risco deverão ser apresentadas as curvas de isoconcentração correspondentes a todas CMA – POE e PLAs que foram superadas, considerando o posicionamento das plumas de contaminação retida e dissolvida, e a localização dos receptores potenciais, identificados no modelo conceitual. Adicionalmente, nos mapas de risco, elaborados para os cenários de exposição relativos à inalação de vapores provenientes do solo e das águas subterrâneas, os limites da curva de isoconcentração da CMA – POE deverão ser ampliados em 10 metros, devendo ainda ser considerado que o primeiro receptor identificado na área externa será um receptor residencial para os cenários de inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo e das águas subterrâneas.

#### 3.4.8 Avaliação da intrusão de vapores segundo o guia técnico da EPA 2015

O documento emitido pela USEPA intitulado “*OSWER Technical Guide For Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air*”, publicado em junho de 2015, apresenta estrutura para planejar e investigar vapores, e indica medidas para mitigar e eliminar a rota de intrusão de vapores.

Em suma, de acordo com este documento, para o planejamento das investigações de vapores devem ser considerados os interferentes subterrâneos (tubulações de esgoto, água, energia, gás, etc.) e o modelo conceitual da área. As SQIs que serão avaliadas em fase vapor restringem-se àquelas conhecidas ou razoavelmente esperadas a serem encontradas na área em avaliação.

Como as concentrações de vapores diminuem com o aumento da distância de uma fonte em subsuperfície, eventualmente, a uma determinada distância a concentração torna-se insignificante. A EPA indica, para determinados casos, uma “zona de inclusão” de 100 pés (30,5m) a partir da



delimitação de uma anomalia geradora de vapores, a ser considerada também na etapa de planejamento das investigações.

Em função da variabilidade de diversos fatores (temperatura, umidade, volume troca de ar, entre outros), a EPA defende que uma amostra simples do ar presente na edificação, coletada em uma data aleatoriamente selecionada, é insuficiente para estimar a exposição média aos compostos químicos de interesse. Desta forma, é recomendado coletar amostras múltiplas a fim de se estimar uma média da exposição de longo prazo e permitir a avaliação dos riscos à saúde humana.

Para os casos de avaliação de exposição à saúde humana é recomendada a amostragem de ar ambiente em um período de 24 horas em áreas residenciais e 8 horas em áreas comerciais/industriais.

Para a interpretação dos resultados obtidos nas análises de vapores coletados em subsuperfície, este guia técnico da EPA recomenda alguns fatores de atenuação de vapores, que foram estimados por meio da compilação da base de dados da própria EPA.

Por exemplo, o fator de atenuação médio recomendado para análises de vapores do contra-piso (*sub-slab*) é de 0,03 para edifícios residenciais. Com isso, a concentração *Vapor Intrusion Screening Level*, indicativa do risco de inalação de vapores, pode ser calculada a partir da equação a baixo:

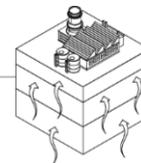
$$C_{VISL} = C_{target,ia} / \alpha_{VI} \quad (7)$$

onde:

$C_{VISL}$  – Concentração de *Vapor Intrusion Screening Level* (VISL);

$C_{target,ia}$  – Valor de risco para ar ambiente fechado de acordo com *Regional Screening Levels (RSLs) for Chemical Contaminants at Superfund Sites* da USEPA; e

$\alpha_{VI}$  – Fator de atenuação recomendado de subsuperfície para ar em ambiente fechado.



A EPA enfatiza que a atenuação da intrusão de vapor em edifícios, geralmente, não é um substituto para as ações de mitigação e eliminação das fontes de vapor de subsuperfície.

As ações para mitigar e eliminar a rota de intrusão de vapores, preconizadas neste documento da EPA, referem-se a medidas de engenharia, remediação e controle institucional, recomendadas tanto para edifícios existentes, quanto para edificações futuras a serem construídas.

#### 3.4.9 Guias técnicos para abordar intrusão de vapor de petróleo

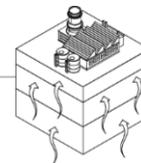
Como hidrocarbonetos de petróleo biodegradam rapidamente em condições aeróbicas, e seus produtos intermediários de degradação formados são geralmente menos tóxicos que os hidrocarbonetos originais, há um potencial menor de intrusão de vapores, com isso há necessidade de uma abordagem diferenciada das demais utilizadas para solventes clorados e outros VOCs não biodegradáveis em ambiente aeróbio.

O guia técnico que aborda a intrusão de vapores de petróleo foi desenvolvido pelo ITRC em 2014, PVI (*Petroleum Vapor Intrusion*), e é destinado para áreas de estudo de intrusão de vapores de compostos de hidrocarbonetos de petróleo e compostos orgânicos voláteis não clorados, ou outros compostos fora os hidrocarbonetos de petróleo e não recalcitrantes.

Este documento de orientação explica os princípios da PVI e auxilia com as seguintes tarefas: identificação de PVI em locais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, tomada de decisões para gestão de riscos PVI e seleção para reduzir ou eliminar os efeitos de PVI em ambientes fechados.

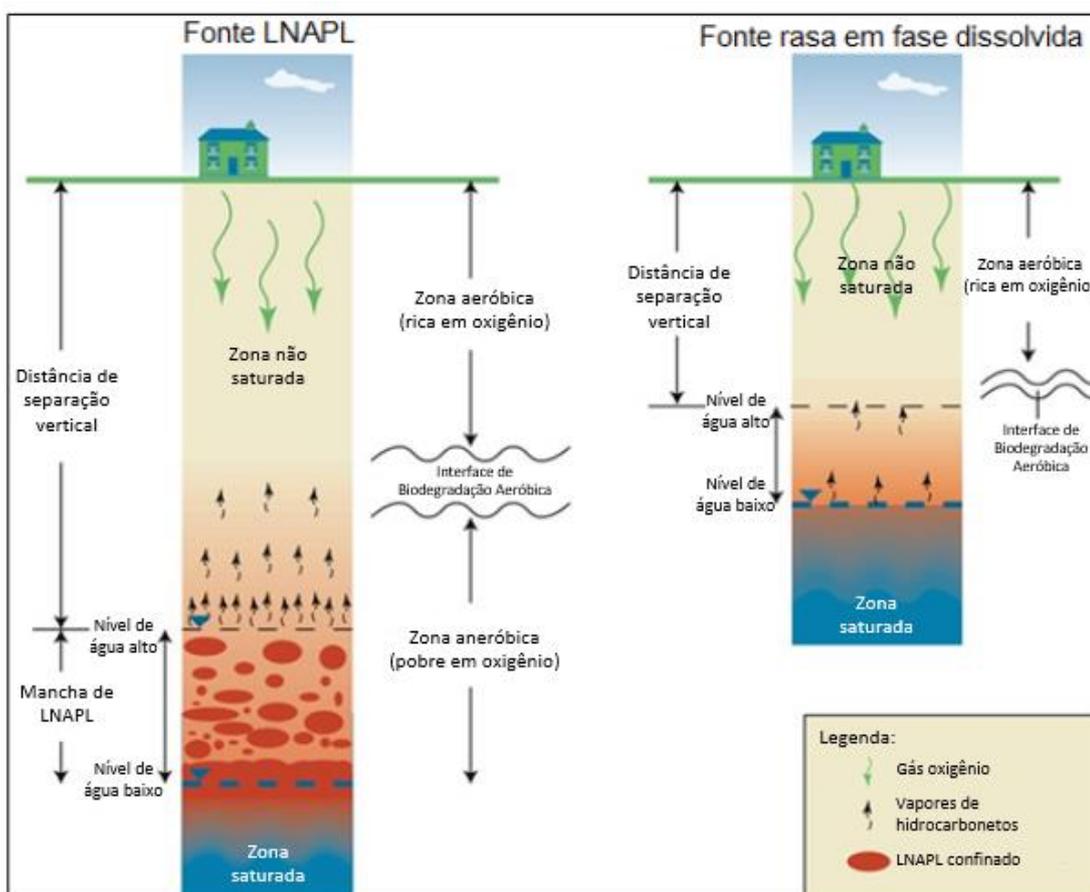
Para identificação do PVI, o guia descreve o método que se baseia na distância vertical entre a fonte de emissão de vapores de petróleo até a base da fundação de uma determinada edificação.

A aplicação deste método tem como objetivo selecionar os dados de PVI assim como otimizar as informações necessárias que deverão ser coletadas. Esta distância vertical de separação corresponde à espessura mínima necessária, de solo não saturado, entre uma fonte de vapor de petróleo e a fundação da edificação de



interesse, para que ocorra a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo, como pode ser visto na **Figura 5**.

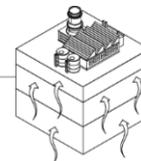
Estas distâncias foram baseadas em dados estatísticos coletados a partir de estudos empíricos realizados em vários locais que possuem fontes de hidrocarbonetos (armazenamento subterrâneo ou aéreo de combustíveis, como postos ou bases), contudo, a aplicação deste método necessita da elaboração prévia do Modelo de Exposição Conceitual (MCL) utilizando dados de geologia e hidrogeologia do local, obtidos em avaliações ambientais já realizadas na área de estudos.



**Figura 6** - Modelo Conceitual de Transporte de Vapor a partir de uma fonte de LNAPL ou de Fase Dissolvida

Basicamente são indicadas três etapas para definição da distância vertical:

- Etapa1: Desenvolver o MCL: Deve ser baseado em dados críticos obtidos a partir de avaliações ambientais realizadas considerando os meios solo e águas subterrâneas, área fonte (tanques subterrâneos ou aéreos de armazenamento de combustíveis de petróleo ou áreas com petróleo

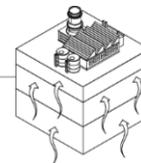


industrial), tipo de fonte dos vapores (fase livre ou fase dissolvida), distância de separação vertical, e a presença de fatores específicos do local;

- Etapa 2: Avaliação da Área de Interesse quanto a Barreiras e Dispersões Horizontais: Se existirem barreiras presentes torna-se necessária uma investigação complementar ou a implantação de medidas de controle. Caso contrário deve-se verificar se as edificações atuais ou futuras encontram-se sob zonas de dispersão lateral de vapores, realizando-se então a Etapa 3. Se a edificação não estiver em uma área com dispersão lateral não serão necessárias ações complementares;
- Etapa 3: Delimitação da Edificação a partir da Distância de Separação Vertical: A investigação complementar, quando necessária, baseia-se na medição da distância de separação vertical entre a base da fundação da edificação e o topo da fonte de emissão dos vapores (pluma de fase livre ou de fase dissolvida).

São utilizados três modelos para avaliação de PVI:

- *Modelos empíricos*: Utilizam premissas baseadas em dados provenientes de outros estudos (fator de bioatenuação). Este modelo usa uma distância apropriada ou um fator de atenuação proveniente da avaliação dos dados da área que podem ter potencial de PVI, ou para estimar as concentrações de vapor em ambientes fechados. Este modelo tem como resultado a distância vertical de separação;
- *Modelos analíticos*: São equações matemáticas baseadas em simplificações das condições da área de interesse (por exemplo, o modelo de Johnson e Ettinger, 1991). Neste modelo a avaliação de PVI é exclusivamente unidimensional ou então considera que a fonte, a uma determinada profundidade, é uma superfície plana e uniforme. Uma característica que diferencia este modelo dos demais refere-se à consideração de processos de biodegradação. O modelo BioVapor (DeVaul, 2007) é uma adaptação do modelo de Johnson e Ettinger, com a incorporação da biodegradação limitada por O<sub>2</sub>, além de: opções para configurar diferentes condições de recarga de O<sub>2</sub> para a subsuperfície e a somatória dos Hidrocarbonetos de Petróleo presentes. O modelo de biodegradação limitada ao teor de O<sub>2</sub> simula apenas a biodegradação na zona não saturada quando há O<sub>2</sub> suficiente, essencial



para o processo de biodegradação. Este modelo tem passado por várias revisões e a EPA está em processo de desenvolvimento de uma nova versão deste modelo;

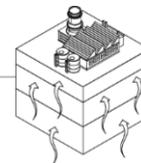
- *Modelo numérico*: Permite a simulação de transporte multidimensional e gera uma representação mais realista quanto às condições específicas da área de interesse. Este modelo tem a vantagem de inserir detalhes como a heterogeneidade do meio, complexidade geométrica e variação temporal. O modelo numérico de PVI tem sido aplicado para compreender com detalhe as causas e os efeitos do transporte e atenuação de vapores. Devido à complexidade deste modelo, é necessário o levantamento de informações específicas, o que pode gerar aumento de custos, tornando-se menos prático e raramente utilizado.

Em 2015, a EPA disponibilizou o guia técnico abordando a intrusão de vapores de petróleo em áreas com vazamento de tanques de armazenagem subterrâneo (*Technical Guide for Addressing Petroleum Vapor Intrusion at Leaking Underground Storage Tank Sites*, USEPA, 2015), o qual foi desenvolvido para regulamentar os procedimentos nos Estados Unidos.

O procedimento recomendado pela EPA para avaliar estas áreas compreende as etapas de: identificação e mitigação de riscos eminentes, caracterização e desenvolvimento de um modelo conceitual da área, delineamento de uma zona de inclusão lateral, determinação da distância vertical de separação, avaliação da fonte do vapor, atenuação de vapores de hidrocarbonetos de petróleo, e as ações de mitigação de vapor de intrusão, caso necessário.

A zona de inclusão lateral é utilizada para direcionar as investigações em áreas com maior possibilidade de ocorrer intrusão de vapores. Para cada edificação dentro da zona de inclusão lateral, devem ser coletadas amostras adicionais para determinar a distância vertical de separação, que é definida como a espessura de solo limpo, biologicamente ativo, separando os contaminantes presentes nos solos e/ou água subterrânea sob edifícios e os potenciais receptores.

O documento técnico da EPA aponta que, dependendo da distância vertical de separação para alguns cenários específicos, a investigação de intrusão de vapores é desnecessária.



Os fatores de atenuação indicados no documento *Technical Guide for Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air* apresentado pela USEPA (2015), conforme citado anteriormente, não são aplicáveis para intrusão de vapores de petróleo, provenientes de vazamento de tanques de armazenamento subterrâneos, pois não consideram a biodegradação em solo aeróbico insaturado, podendo levar a interpretações conservadoras para este tipo de contaminante. Desta forma, a EPA recomenda a realização de amostragens para que se possa medir a atenuação real que ocorre em função da biodegradação aeróbica.

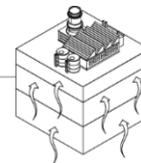
Modelagens podem ser utilizadas para melhor estimar o fator de atenuação, mas apenas se as condições atuais, específicas da área, são as mesmas assumidas pelo modelo. Os modelos recomendados são Abreu, Ettinger e McAlary (2009) e Verginelli e Baciocchi (2014) e o modelo BioVapor (DeVaull, 2007). A EPA desenvolveu um modelo chamado PVI-Screen, especificamente para os casos de intrusão de vapores de petróleo.

Este documento não aborda técnicas específicas de remediação, e suas recomendações somente referem-se a buscar interromper o caminho entre a fonte de contaminação e o potencial receptor, remediar a fonte de contaminação, incluindo a remoção de LNAPL (caso existente), e estabelecer medidas institucionais de controle para limitar ou proibir acesso para áreas afetadas das edificações.

### **3.5 - Modelagem Matemática e Cálculo de Níveis Alvo**

Existem basicamente, três opções para avaliar a relevância da via de exposição relacionada à migração de vapores provenientes da subsuperfície para regiões próximas às fundações das edificações e outros espaços confinados.

Na primeira abordagem, são coletadas e analisadas amostras obtidas diretamente no interior dos ambientes fechados e, as concentrações obtidas são comparadas diretamente com os valores de referência para ambientes fechados. Na segunda abordagem, os dados disponíveis e experimentais (amostragem de vapores no subsolo) são compilados e analisados, sendo estabelecidas relações entre as condições reais e esperadas para a área. Na terceira abordagem, modelos que consideram as condições específicas da área (geologia, concentrações dos compostos químicos de interesse no solo, em vapores e na água subterrânea, etc.)



são utilizados para prever as concentrações no ar do interior dos ambientes fechados.

Estas três abordagens não precisam ser mutuamente exclusivas, e cada uma pode desempenhar um papel importante no panorama integrado de avaliação de potenciais impactos relacionados à intrusão de vapores subsuperficiais (US EPA, 2002).

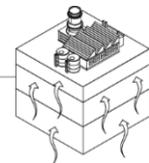
Visto que estabelecer uma rotina para monitoramento da qualidade do ar no interior dos ambientes fechados pode ser frequentemente inviável, a utilização de modelos para previsão das concentrações tem desempenhado um papel importante para a avaliação da relevância desta via de exposição. As aplicações destes modelos incluem:

- a) estimar o impacto potencial da intrusão de vapores em áreas específicas;
- b) identificar áreas que necessitam de análises mais específicas;
- c) obter níveis alvo específicos para as áreas em estudo; e,
- d) identificar como as concentrações ou níveis alvo obtidos para o ar nos ambientes fechados poderão ser alterados em função de variações nas concentrações obtidas em água subterrânea e no solo, ou, em função das características químicas dos compostos de interesse.

### 3.5.1 Algoritmo de Johnson e Ettinger

O modelo de Johnson e Ettinger (1991) e suas extensões (ex. Publicação API, 2005), são atualmente os modelos mundialmente mais utilizados para avaliar o processo de intrusão de vapores da subsuperfície para ambientes fechados. O algoritmo de Johnson e Ettinger (1991) combina equações que determinam a partição dos contaminantes junto à fonte de vapores, transporte na zona vadosa, transporte através da laje de piso das edificações e a mistura com o ar presente no interior dos ambientes fechados.

Os resultados destas equações irão depender dos dados utilizados para entrada, que consideram os dados específicos do solo local, características das construções e parâmetros físicos e químicos dos compostos de interesse. Como resultado o modelo fornece uma estimativa do fator de atenuação de vapores, que



representa a razão entre a concentração medida diretamente no interior dos ambientes fechados e a concentração de vapores do solo em subsuperfície:

$$\alpha = \frac{\left[ \frac{D_T^{eff} A_B}{Q_B L_T} \right] \exp\left( \frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right)}{\exp\left( \frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right) + \left[ \frac{D_T^{eff} A_B}{Q_B L_T} \right] + \left[ \frac{D_T^{eff} A_B}{Q_{soil} L_T} \right] \left( \exp\left( \frac{Q_{soil} L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \eta A_B} \right) - 1 \right)} \quad (8)$$

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

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

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

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

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

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

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

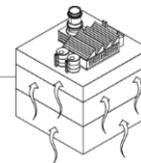
$Q_{soil}$  = Fluxo de gás no subsolo dirigido por pressão para o ambiente fechado [ $m^3/d$ ];

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

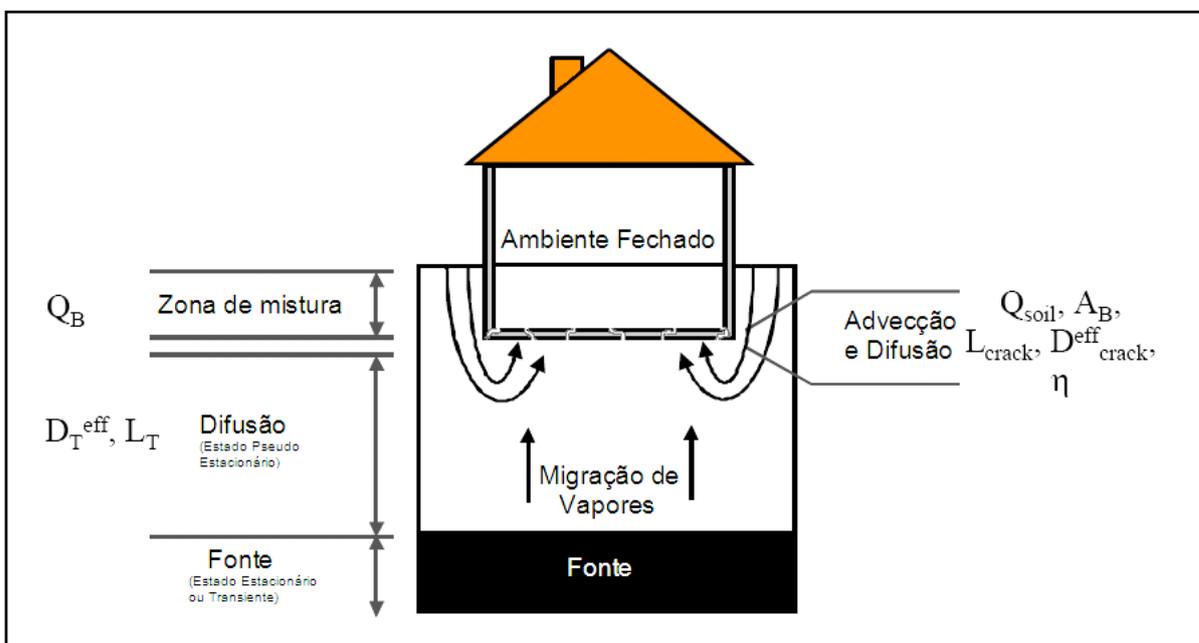
$C_{indoor}$  = Concentração no ar dos ambientes internos;

$C_{source}$  = Concentração na Fonte

A **Figura 6** ilustra a base conceitual do algoritmo e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário.



Nota-se que a equação 7, representa a versão mais utilizada em termos práticos do algoritmo. Esta versão considera que a fonte de vapores está em estado estacionário, ou seja, as concentrações não variam ao longo do tempo. A equação que considera a redução das concentrações ao longo do tempo junto à área fonte de vapores também é apresentada no modelo publicado por Johnson e Ettinger (1991).



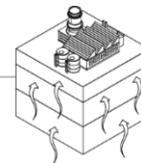
**Figura 7** - Base conceitual do algoritmo de Johnson e Ettinger e a relação entre os oito principais parâmetros de entrada no modelo primário

Fonte: Modificado de Johnson, 2002

### 3.5.2 Planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas da CETESB

Com objetivo de padronizar e otimizar a execução dos estudos de avaliação de risco realizados no Estado de São Paulo, a CETESB, a partir da publicação da DD N°263/2009, divulgou as planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas sob investigação. As planilhas foram desenvolvidas na plataforma Microsoft Excel™ e são divididas em quatro arquivos, representando os tipos possíveis de receptores presentes nas áreas sob investigação:

- Residentes em áreas urbanas (representados por adultos ou crianças);
- Residentes em áreas rurais (representados por adultos ou crianças);
- Trabalhadores comerciais/industriais; e,
- Trabalhadores de obras civis.



As planilhas possibilitam a quantificação dos riscos para substâncias não carcinogênicas e carcinogênicas, individual e cumulativo, considerando os cenários de exposição e substâncias químicas selecionadas pelo usuário, bem como o cálculo das CMAs para essas substâncias.

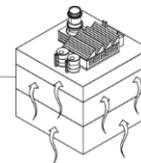
Os cálculos têm como base o procedimento descrito no RAGS - *Risk Assessment Guidance for Superfund - Volume I - Human Health Evaluation Manual Part A* (US EPA, 1991) para quantificação da exposição e do risco, bem como o modelo de Johnson e Ettinger (1991) para o transporte de vapores na zona saturada. Em seu banco de dados, as planilhas incluem informações sobre as propriedades físico-químicas e toxicológicas de 631 substâncias. Todos os parâmetros de entrada dos modelos matemáticos foram definidos com o objetivo de utilizar valores para os fatores de exposição e do meio físico aplicáveis à realidade do Estado de São Paulo.

Como resultado das modelagens, as planilhas fornecem relatórios padronizados, contemplando a quantificação do risco à saúde humana e o estabelecimento das CMAs para os cenários de exposição, que devem ser considerados durante a elaboração do Plano de Intervenção.

### 3.5.3 Planilhas da USEPA

A USEPA, a partir da publicação do “*Draft Guidance for Evaluating the Vapor Intrusion to Indoor Air Pathway from Groundwater and Soils* (US EPA, 2002) estabeleceu uma série de procedimentos para avaliação da intrusão de vapores de compostos orgânicos voláteis em ambientes fechados, a partir de uma fonte subsuperficial de contaminação.

A avaliação da relevância da via de exposição em questão para as áreas de interesse consiste na realização de 3 fases distintas (*Tiers*), que progressivamente aumentam o grau de detalhamento da análise, a medida que a presença dos compostos químicos de interesse em fase vapor é confirmada segundo as condições estabelecidas neste procedimento. Estas fases são definidas como:



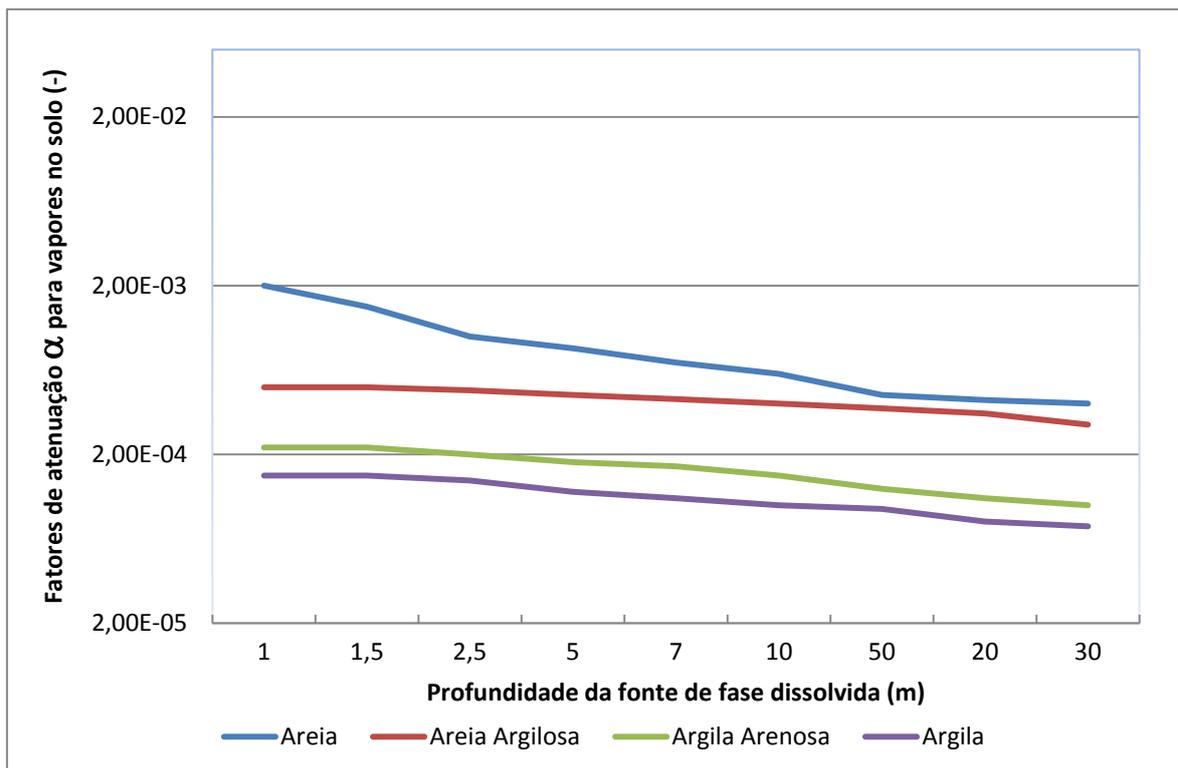
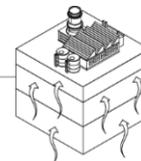
- 1) *Tier 1* - Avaliação Preliminar;
- 2) *Tier 2* - Comparação das concentrações em fase dissolvida com valores de referência genéricos (ou semi específicos); e,
- 3) *Tier 3* - Avaliação específica contemplando a investigação dos vapores no solo.

Durante a Avaliação Preliminar (*Tier 1*), deverão ser respondidas as 3 questões primárias e essenciais para avaliar a relevância do processo de intrusão de vapores na área de interesse:

- 1) presença de compostos orgânicos voláteis;
- 2) proximidade em relação aos ambientes fechados existentes;
- 3) risco iminente (explosividade ou toxicidade);

Caso a resposta para estas questões seja afirmativa, parte-se para uma segunda fase da análise (*Tier 2*), onde as concentrações dos compostos químicos de interesse em fase dissolvida, obtidas diretamente na área avaliada, são inicialmente comparadas a valores de referência genéricos pré-estabelecidos (*Preliminary Remediation Goals*). Ultrapassadas estas referências, as concentrações detectadas são comparadas a valores “semi-específicos”, calculados a partir de fatores de atenuação genéricos que consideram as características geotécnicas da área. Tipicamente, os fatores de atenuação são obtidos de tabelas e gráficos de referência pré-estabelecidos estatisticamente a partir do banco de dados da US EPA. O **Gráfico 4** a seguir demonstra os fatores de atenuação em função da profundidade e do tipo de solo que devem ser adotados na segunda fase de análise para avaliar a intrusão de vapores em ambientes fechados a partir de uma fonte em fase dissolvida.

Caso as concentrações obtidas venham a superar os valores de referência calculados a partir do fator de atenuação considerado para a área, parte se para um nível mais específico de avaliação (*Tier 3*), onde se torna necessário coletar dados diretamente em fase vapor (nos ambientes fechados ou abaixo do piso) para avaliar de forma mais precisa a relevância da via de exposição para a área e o nível de risco no qual os receptores presentes nestes ambientes estão expostos.



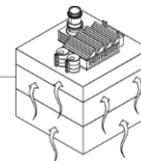
**Gráfico 4-** Fator de atenuação para vapores no solo em função da profundidade da fonte de vapores em fase dissolvida

Fonte: Modificado de USEPA, 2002

No contexto da terceira fase deste procedimento (*Tier 3*), os valores alvo para comparação são obtidos basicamente a partir da aplicação do modelo de Johnson e Ettinger (1991), que fornecem os fatores de atenuação “ $\alpha$ ” específicos para as condições geotécnicas do local avaliado. A partir do fator de atenuação modelado, são obtidos os índices de risco, valores de referência para concentração de vapores a partir de uma profundidade determinada e concentrações em fase vapor esperadas para os ambientes fechados avaliados.

Para facilitar a utilização do modelo de Johnson e Ettinger (1991), a US EPA elaborou planilhas na plataforma Microsoft Excel<sup>TM</sup> e um guia para orientação geral (US EPA, 2002). Estas planilhas possuem interface amigável e tornam a aplicação do modelo mais acessível.

As planilhas da US EPA são divididas em dois formatos de cálculo distintos, onde são obtidos respectivamente os índices de risco a partir de concentrações pré-determinadas (fase dissolvida ou fase vapor) e valores de referência (modo reverso) para um fator de risco aceitável para compostos carcinogênicos, que



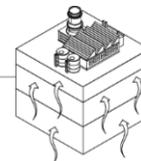
pode ser selecionado entre 1,00E-4, 1,00E-5, e 1,00E-6, dependendo da legislação vigente para o local avaliado. Ambas planilhas são disponibilizadas *on-line*, e os resultados são obtidos imediatamente após o seu preenchimento diretamente na página da US EPA na internet. Os dados de entrada e saída podem ser registrados em um relatório padronizado, que é fornecido opcionalmente como saída pelo *software*.

A **Figura 7** ilustra parcialmente a tela de entrada para a planilha de cálculo reverso onde são preenchidos os valores correspondentes aos parâmetros do meio físico das áreas avaliadas para obtenção de seus respectivos níveis alvo.

Chemical Properties				
CAS Number				
Molecular Weight ( <b>MW</b> )				[g/mole]
Henry's Law Constant at ground water temperature ( <b>H</b> )				[unitless]
Free-Air Diffusion Coefficient ( <b>D<sub>a</sub></b> )				[cm <sup>2</sup> /s]
Diffusivity in Water ( <b>D<sub>w</sub></b> )				[cm <sup>2</sup> /s]
Unit Risk Factor ( <b>URF</b> )				[( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup> ]
Reference Concentration ( <b>RFC</b> )				[mg/m <sup>2</sup> ]
Soil Properties				
Total Porosity ( <b>n</b> )				[unitless]
Unsaturated Zone Moisture Content ( <b><math>\theta_w</math></b> )	Low	Best Estimate	High	[unitless]
Capillary Zone Moisture Content at Air-Entry Pressure ( <b><math>\theta_{w, cap}</math></b> )				[unitless]
Height of Capillary Zone ( <b>CZ<sub>n</sub></b> )				[m]
Soil-gas Flow Rate Into the Building ( <b>Q<sub>soil</sub></b> )				[L/min]
Building Properties				
Air Exchange Rate ( <b>E<sub>a</sub></b> )				[hr <sup>-1</sup> ]
Building Mixing Height ( <b>H<sub>b</sub></b> )				[m]
Building Footprint Area ( <b>F<sub>b</sub></b> )				[m <sup>2</sup> ]
Subsurface Foundation Area ( <b>A<sub>b</sub></b> )				[m <sup>2</sup> ]
Building Crack Ratio ( <b><math>\eta</math></b> )				[unitless]
Building Foundation Slab Thickness ( <b>L<sub>crack</sub></b> )				[m]
Exposure Parameters				
Exposure Duration for Carcinogens ( <b>ED<sub>c</sub></b> )				[years]
Exposure Frequency for Carcinogens ( <b>EF<sub>c</sub></b> )				[days/year]
Averaging Time for Carcinogens ( <b>AT<sub>c</sub></b> )				[years]
Exposure Duration for Non-Carcinogens ( <b>ED<sub>nc</sub></b> )				[years]
Exposure Frequency for Non-Carcinogens ( <b>EF<sub>nc</sub></b> )				[days/year]
Averaging Time for Non-Carcinogens ( <b>AT<sub>nc</sub></b> )				[years]
Target Hazard Quotient ( <b>THQ</b> )				[unitless]

**Figura 8** - Tela de entrada da planilha de cálculo reverso da US EPA

Fonte: O autor

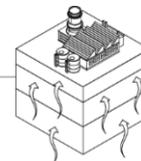


Como as planilhas requerem um grande número de parâmetros de entrada e, como resultado, as relações entre as entradas e saídas do modelo podem não ser bem compreendidas, visto que muitos usuários não são capazes de identificar as variáveis críticas, o que tem contribuído para gerar desacordos com relação a utilidade do modelo (JOHNSON, 2002). Visto que comumente no meio profissional as planilhas da US EPA são referenciadas como “Modelo de Johnson e Ettinger”, torna-se útil apontar algumas diferenças fundamentais entre a aplicação destas planilhas e o algoritmo original de Johnson e Ettinger (1991). Estas diferenças estão sumarizadas no **Quadro 1** a seguir:

Quadro 1 - Sumário das diferenças fundamentais entre o modelo de Johnson e Ettinger e as Planilhas da USEPA

Johnson & Ettinger (1991)	Planilhas da USEPA (1997, 2000)
A Saída do modelo é o fator de atenuação $\alpha$ .	As saídas da planilha são o nível de risco incremental, índice de risco ou níveis alvo para remediação de solos e águas subterrâneas pré descritos como risco e índice de risco. O fator de atenuação alfa é um parâmetro intermediário nos cálculos, não aparecendo na página final de resultados.
O Fluxo de gás no subsolo dirigido por pressão para o ambiente fechado ( $Q_{soil}$ ) é definido como um parâmetro primário de entrada.	O Fluxo de gás no subsolo dirigido por pressão para o ambiente fechado ( $Q_{soil}$ ) é um parâmetro intermediário nos cálculos, não aparecendo na página final de resultados. É obtido através de parâmetros de entrada definidos pelo usuário como permeabilidade do solo, pressão diferencial, comprimento do perímetro das fraturas, etc.
A umidade e a espessura da franja capilar são definidas pelo usuário	A umidade e a espessura da franja capilar são definidas a partir de tabelas de descrição de solo com categorias pré-definidas
O cálculo é focado na relação entre as concentrações de vapores nos ambientes fechados e a concentração de vapores no solo em uma profundidade definida	São introduzidas as relações de partição entre fase retida e fase vapor; a aplicação inicial da planilha é limitada a compostos individuais, onde contaminantes em fases imiscíveis não estão presentes, embora isto não seja claro para o usuário
Para ambos modelos é necessário garantir a consistência na relação entre os parâmetros de entrada (por exemplo, porosidade total e umidade na zona não saturada).	

Fonte: Johnson, 2002



### 3.5.4 BioVapor

O BioVapor (API, 2009), incorpora ao modelo de Johnson e Ettinger (1991) o potencial de biodegradação aeróbica na zona não saturada para o processo de migração de vapores para os ambientes fechados em avaliação. Apresenta interface amigável ao usuário, por meio de planilhas onde são inseridos os dados de entrada e apresentadas as saídas do modelo. A **Figura 8** apresenta a tela de entrada do *software* e os campos onde devem ser inseridos os dados referentes à exposição e ao meio físico.

Em sua concepção, o modelo considera uma fonte de vapores de gasolina em estado estacionário (as concentrações da fonte não variam em função do tempo), sendo o processo de difusão o principal mecanismo de transporte de vapores em subsuperfície. O perfil de solo é dividido em uma camada superficial onde predomina a biodegradação aeróbica e uma camada mais profunda onde a biodegradação anaeróbica é negligenciada.

**Model Input Screens**

Environmental Factors | Chemicals | Chemical Concentrations

1. Oxygen Surface Boundary Condition  
 Slab or Basement Foundation (e.g., Specify Airflow)

2. Indoor Target Criteria  
 Do not perform backward Calculation  
 Based on Indoor Risk / Hazard Target  
 Specified Indoor Air Concentration Target  
 Note: Target indoor air concentrations can be edited on the "Chemical Database" screen

3. Exposure and Risk Factors

Target Hazard Quotient For Individual Chemicals	THQ	1,00	(-)
Target Excess Individual Lifetime Cancer Risk	TR	1,00E-05	(-)
Carcinogen Averaging Time	AT <sub>c</sub>	68,00	yrs
Non-carcinogenic Averaging Time	AT <sub>nc</sub>	45,00	yrs
Body Weight - Adult	BW	68,00	kg
Exposure Duration	ED	45,00	yrs
Exposure Frequency	EF	270,00	days/yr
Indoor Inhalation Rate Exposure Adjustment	CF	1,00	(-)

Legend  
 Calculated Value  
 User Input Value  
 Value Outside Normal Range

4. Building Parameters

Indoor Mixing Height	L <sub>mix</sub>	300,00	cm
Air Exchange Rate	ER	20,00	1/day
Foundation Thickness	L <sub>crack</sub>	15,00	cm
Foundation Area	A <sub>f</sub>	200000,00	cm <sup>2</sup>
Foundation Crack Fraction	f <sub>crack</sub>	1,00E-02	cm <sup>2</sup> -crack/cm <sup>2</sup> -total
Total Porosity (Soil-filled Cracks)	θ <sub>t-crack</sub>	1,00	cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil
Water Filled Porosity (Soil-filled Cracks)	θ <sub>w-crack</sub>	0,18	cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil
Airflow Through Basement Foundation	Q <sub>f</sub>	83,00	cm <sup>3</sup> -air/sec
Building Envelope Resistance	L <sub>env</sub> * ER	0,07	cm/sec

5. Vadose Zone Parameters

Soil Porosity	θ <sub>t-soil</sub>	0,46	cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil
Soil Water Content	θ <sub>w-soil</sub>	0,18	cm <sup>3</sup> -water/cm <sup>3</sup> -soil
Soil Organic Carbon Fraction	f <sub>oc</sub>	3,00E-03	cm <sup>3</sup> -void/cm <sup>3</sup> -soil
Soil Density - Bulk	ρ <sub>s</sub>	1,30	g-soil/cm <sup>3</sup> -soil
Airflow Under Foundation	Q <sub>f</sub>	83,00	cm <sup>3</sup> -air/sec
Depth of Aerobic Zone Under Foundation	L <sub>a</sub>	-	cm
O <sub>2</sub> Concentration Under Foundation	CO <sub>2</sub> -e	-	%
Annual Median Soil Temperature	T	24,85	°C
Baseline Soil Oxygen	Λ <sub>soil</sub>	5,868E-08	mg-O <sub>2</sub> / g-soil - sec
Respiration Rate	Calculated from Foc		
Depth to Source (from bottom of foundation)	LT	450,00	cm
Minimum O <sub>2</sub> Conc. For Aerobic Biodegradation		3,00	%

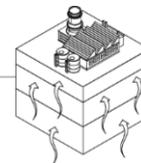
6. Commands and Options

Default Values  
 Residential  
 Commercial / Industrial

Buttons: Home, Print, Reset, Next, Paste

**Figura 9** - Exemplo de tela de entrada de dados do software BioVapor

Fonte: API, 2009



O modelo é resolvido iterativamente, variando a profundidade da zona aeróbia para corresponder à demanda de oxigênio necessária. Os resultados do modelo são calculados para intervalos da concentração de origem, as características dos solos na zona não saturada e os parâmetros físicos da construção avaliada.

Em geral, os resultados deste modelo indicam que o potencial de intrusão de vapores em ambientes fechados é significativamente inferior em relação aos modelos que não consideram o processo de biodegradação.

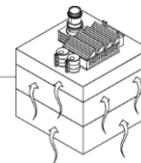
## **4 - USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ESPECÍFICOS DO COMPOSTO (CSIA) PARA DIFERENCIAR FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTES FECHADOS**

### **4.1 - Introdução**

O uso de Isótopos Estáveis Específicos do Composto (CSIA – *Compound Specific Stable Isotopes*) em aplicações ambientais vem sendo utilizado para avaliar a biodegradação, ou mesmo como investigação forense de compostos ambientais que possam ter causado contaminação em solo ou água subterrânea, um exemplo seria a determinação da origem de um possível vazamento. Com o sucesso obtido na aplicação dos CSIA em Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) dissolvidos em água subterrânea, surgiu maior interesse na utilização dos CSIA para avaliação de contaminação de VOC em fase vapor, quanto à determinação dos processos de atenuação na zona vadosa e o potencial em diferenciar as fontes de contaminação em ambientes internos fechados. O presente capítulo apresenta uma breve explicação quanto ao uso de CSIA, nova metodologia para coleta e análise de amostras de fase vapor (provenientes do interior das edificações), aplicações potenciais e estudos de campo considerando sua potencial relevância de uso no Brasil.

### **4.2 - O que é um isótopo?**

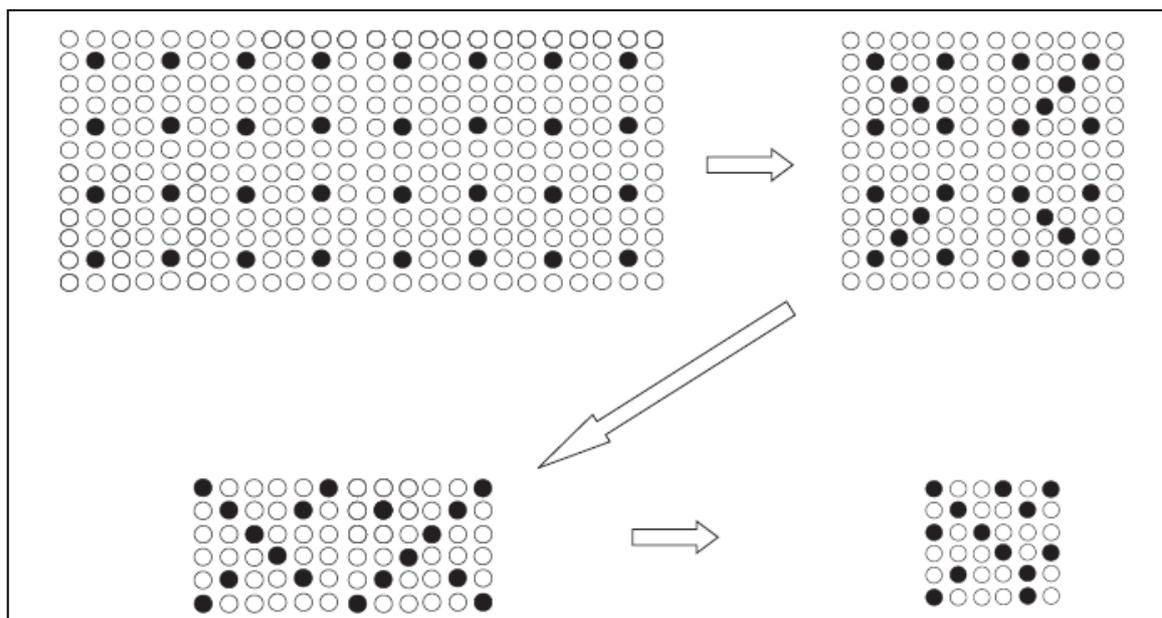
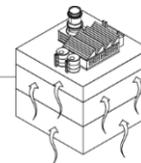
Os isótopos são formados quando um átomo tem diferentes números de nêutrons e podem produzir variações quanto ao seu peso molecular, ou seja, a soma do número de prótons com o número de nêutrons. Isótopos podem ser instáveis (ou radioativos, por exemplo, Carbono 14) ou estáveis, por exemplo, C12 e C13, os quais apresentam 6 e 7 nêutrons, respectivamente. Por décadas a química de isótopos vem sendo utilizada em diversos setores e sua aplicação na química



ambiental ocorreu de maneira relativamente recente, devido à redução dos valores de limite de detecção já que anteriormente era necessária a realização de diluições para determinação das concentrações. A análise de isótopos, comumente referido como Isótopos Estáveis Específicos do Composto, ou CSIA (*Compound-Specific Isotope Analysis*) vem sendo cada vez mais utilizada em várias aplicações ambientais (USEPA, 2008).

O principal uso dos isótopos está relacionado à avaliação da degradação dos compostos químicos de interesse na água subterrânea. Sabe-se que os isótopos são mais leves, possuem peso molecular mais baixo e, portanto, são formados por ligações que podem ser mais facilmente “quebradas”. Estas características permitem que tais isótopos sejam preferencialmente degradados pelos microorganismos e, com o decorrer do tempo este processo resulta no enriquecimento de isótopos mais pesados, neste caso o C13. Este processo é conhecido como “efeito cinético de isótopos”, o qual permite a confirmação da ocorrência do processo de biodegradação e, em certos casos, possibilita a quantificação de tais taxas de degradação. Este processo é ilustrado graficamente na **Figura 9** (Wilson et al., 2005). Atualmente, o uso dos isótopos nas aplicações citadas tem envolvido o átomo de carbono em compostos como PCE e TCE (Shouakar-Stash et. al., 2003; USEPA, 2008; Hunkeler et al., 2004).

Também é possível analisar isótopos múltiplos estáveis numa mesma molécula, por exemplo o carbono e o cloro (Cl37) em PCE ou outro solvente clorado. Este processo, denominado como análise isotópica “dupla”, aumenta o critério de qualquer avaliação de biodegradação, dado que o enriquecimento de dois isótopos simultaneamente gera dados mais conclusivos comparando à ação de degradação em andamento (Palau et al., 2014). Nota-se que os estudos anteriores indicavam apenas os compostos orgânicos como interesse e, agora muitos vem considerando a degradação de metais como: Mercúrio (Kritee et al., 2007), Cromo (Raddatz et al., 2011), Chumbo (Mukai et al., 1993, Cheng, H. & Hu, Y., 2010) e Zinco (Aranda et al., 2012). Adicionalmente, a aplicação de CSIA em questões forenses, por exemplo, no caso de várias fontes de contaminação (cenário comum nos dias atuais) tem sido utilizados três isótopos estáveis (carbono, cloro e hidrogênio no caso de solventes clorados).



**Figura 10** - Ilustração do efeito cinético de isótopos.

Este exemplo mostra o enriquecimento de pontos pretos, ou fracionamento da proporção de pontos pretos para pontos brancos, onde a taxa de remoção de pontos brancos é mais rápida que a de remoção de pontos pretos (Wilson et al., 2005).

### 4.3 - Uso de CSIA na Fase Vapor

Alguns estudos recentes focam nos efeitos da composição isotópica na volatilização da fase dissolvida para a zona vadosa, um processo que comumente resulta no enriquecimento reverso, uma vez que os isótopos leves, por exemplo C12, particiona com maior facilidade da fase dissolvida do que os demais isótopos mais pesados (KUDER et al., 2009). Como os vapores tendem a subir é possível traçar os efeitos da composição isotópica para uma estrutura subterrânea de uma edificação, ou na superfície do solo. Onde há edificações que caracterizem ambientes fechados, com acúmulo de ar, também é possível analisar a intrusão de vapores para determinar os efeitos deste processo por meio de assinaturas isotópicas (**Figura 10**) (MCHUGH et al., 2011).

Outras fontes potenciais a serem consideradas em ambientes fechados podem ser analisadas isotopicamente, demonstrando que uma fonte de exposição direta em superfície é predominante em relação à intrusão de vapores originada de uma fonte subsuperficial. A análise isotópica também permite diferenciar tais fontes que originam esta contaminação de vapores (**Figura 10**) (MCHUGH et al., 2011).

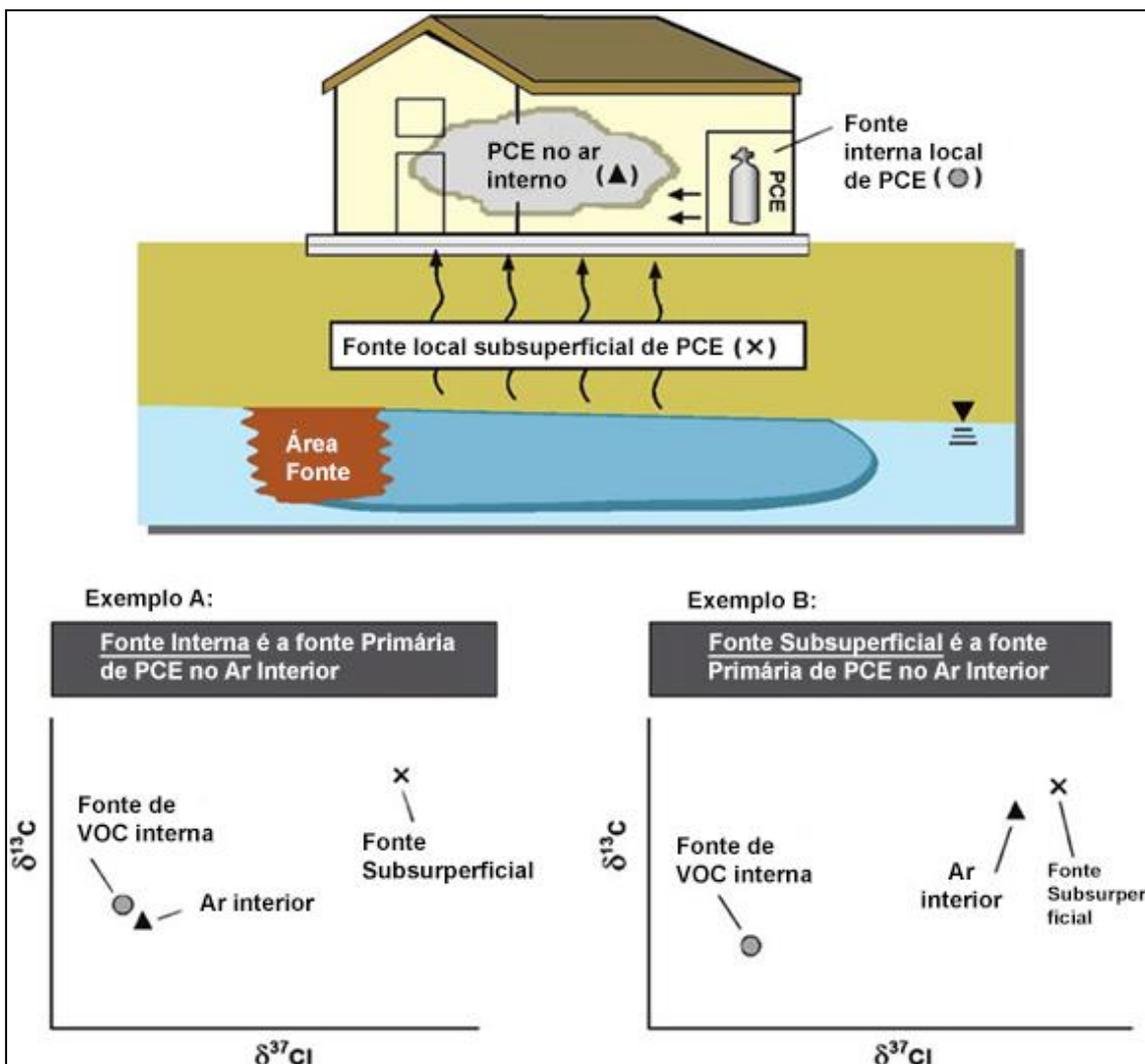
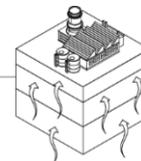
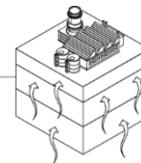


Figura 11 - Modelo Conceitual, Intrusão de Vapores

Fonte: (MCHUGH et al., 2011)

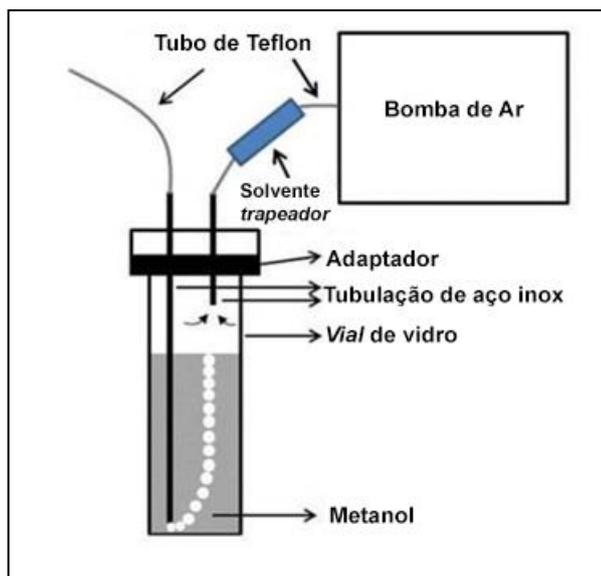
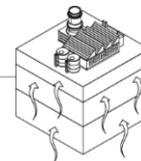
#### 4.4 - Metodologia para Teste Isotópico de Contaminação em Ambiente Fechado

Existem várias metodologias para diferenciar as fontes de vapor em ambientes fechados. Trabalhos estão sendo desenvolvidos para diferenciar as fontes de contaminação no interior das edificações utilizando-se análise de isótopos estáveis. Geralmente, para este procedimento, utiliza-se *canisters*, o qual está ilustrado na Figura 11) (USEPA, 2015).



**Figura 12** - Canister SUMMA  
(USEPA, 2015)

Outra abordagem utilizada para amostragem de vapores de VOCs, tubo de dissolução, envolve o uso de um solvente líquido orgânico para dissolver os contaminantes de interesse (**Figura 12**) (BOUCHARD et al., 2015). Inicialmente foram realizados experimentos laboratoriais para avaliar a eficiência da dissolução de VOCs em solventes líquidos durante o processo de injeção constante de ar, para determinação de quais seriam os solventes líquidos adequados (volatilidade do solvente, solubilidade do VOC) e para avaliar a reprodutibilidade das assinaturas isotópicas dos VOCs selecionados (benzeno e tricloroeteno) (BOUCHARD&HUNKELER, 2014).

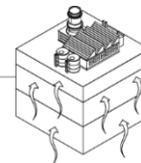


**Figura 13** - Representação esquemática do dispositivo de amostragem tubo de dissolução (BOUCHARD et al., 2015)

Esta metodologia foi avaliada durante um experimento realizado em uma antiga edificação industrial (BOUCHARD et al., 2008a; BOUCHARD et al., 2008b). Uma fonte de TCE (fase líquida) com composição isotópica conhecida ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{137}\text{Cl}$ ) foi usada para criar uma pluma em fase vapor dentro de um cômodo isolado. Os vapores acumulados neste cômodo foram amostrados com o tubo de dissolução. Durante a passagem no solvente líquido, o VOC em fase vapor é dissolvido e acumulado. Os resultados são comparados às amostras coletadas com uso de *canisters*, indicando que a medição de  $\delta^{13}\text{C}$  para TCE possui uma excelente correlação entre os dois métodos utilizados. Além disso, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{137}\text{Cl}$  medidos para o TCE amostrado com o tubo de dissolução foram similares aos valores conhecidos da fonte.

#### 4.5 - Estudo de Caso no Brasil

Como esta técnica está em desenvolvimento, as aplicações específicas no Brasil necessitam de mais estudos. Um caso apresentado por este Grupo de Trabalho envolve a avaliação de isótopos estáveis de metano gerados por processos de biodegradação de gasolina (Freitas et al., 2010) em parque municipal na cidade de São Paulo. O uso de isótopos neste caso tem identificado mecanismos particulares de biodegração, sendo usados para investigação forense, para determinar a fonte específica de metano na área de interesse (FREITAS et al, 2010).



## REFERÊNCIAS

ABREU, L.D.V. **A Transient three dimensional numerical model to simulate vapor intrusion into buildings.** 2005. 276 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Arizona State University, Phoenix, 2005.

ABREU, Lilian D. V.; JOHNSON, Paul C.. Effect of Vapor Source Building Separation and Building Construction on Soil Vapor Intrusion as Studied with a Tree-Dimensional Numerical Model. **Environment Science & Technology**, Arizona State University, Tempe, v. 12, n. 39, p.4550-4561, 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es049781k>>. Acesso em: 29 jul. 2009.

ABREU, Lilian D. V.; JOHNSON, Paul C.. Simulating the Effect of Aerobic Biodegradation on Soil Vapor Intrusion into Buildings: Influence of Degradation Rate, Source Concentration, and Depth. **Environment Science & Technology**, Arizona State University, Tempe, v. 40, n. 12, p.2304-2315, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es051335p>>. Acesso em: 29 jul. 2009.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Assessing the Significance of Subsurface Contaminant Vapor Migration to Enclosed Spaces, Site-Specific Alternatives to Generic Estimates.** Washington D.C: Health And Environmental Sciences Department, 1998. 4674 v.

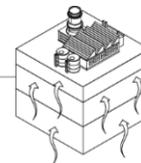
AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **A Practical Strategy for Assessing the Subsurface Vapor-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Sites: Collecting and Interpreting Soil Gas Samples from Vadose Zone.** Publication 4741. Washington D. C: Regulatory Analysis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

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **BIOVAPOR-A 1-D Vapor Intrusion Model with Oxygen-Limited Aerobic Biodegradation Version 2.0.** United States Of America: American Petroleum Institute, 2009. 58 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard guide for soil gas monitoring in the vadose zone.** Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standards, 1992. 4v.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites.** Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standards, 1995. Designation E 1739-95.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action.** Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standards, 1998. Designation PS 104 - 98.



AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action**. Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standards, 1998. Designation PS 108 - 98.

ARANDA, S.; Borrok, D.M.; Wanty, R.B.; Balistrieri, L.S. **Zinc isotope investigation of surface and porewaters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage**. *Science of the Total Environment*. 2012, 420, 202-213.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados Parte 1: Projeto e construção**: NBR 15495-1. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares Parte 2: Desenvolvimento**: NBR 15495-2. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração**: NBR ISO/IEC 17025. Rio de Janeiro, 2005.

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

BOUCHARD, D.; Hoehener, P.; Hunkeler, D. **Carbon isotope fractionation during volatilization of petroleum hydrocarbons and diffusion across a porous medium: A column experiment**. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 7801–7806.

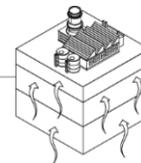
BOUCHARD, D.; Hunkeler, D., **Solvent-based dissolution method to sample gas-phase volatile organic compounds for Compound-Specific Isotope Analysis**. *Journal of Chromatography*, 2014, 1325, 16-22.

BOUCHARD, D.; Hunkeler, D.; Gaganis, P.; Aravena, R.; Hohener, P.; Broholm, M. M.; Kjeldsen, P. **Carbon isotope fractionation during diffusion and biodegradation of petroleum hydrocarbons in the unsaturated zone: Field experiment at Vaerlose airbase, Denmark, and modeling**. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 596–601.

BOUCHARD, D.; McLoughlin, P.W.; Hunkeler, D.; Pirkle, R.J.  **$\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{37}\text{Cl}$  on gas-phase TCE for source identification and investigation – innovative solvent-based amplifying method**. *Manuscript in development*. 2015.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2001.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR)**



**Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos.** São Paulo, 2001. 80 p. Relatório Final.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Água Subterrânea no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2005. 246 p. Relatório Final.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Postos de Combustíveis.** São Paulo, 2002. 11 p.

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

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Procedimento para a Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Aéreo de Combustíveis (SAAC).** São Paulo, 2007. 9 p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC).** São Paulo, 2006. 8 p.

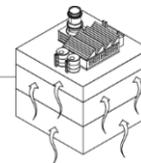
CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria Nº 263/2009.** São Paulo, 2009. 55 p.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Contaminação no Shopping Center Norte. Áreas Contaminadas.** <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/Rela%C3%A7%C3%B5es%20de%20%C3%A1reas%20contaminadas/20-Shopping%20Center%20Norte> (acessado em 8 de Junho, 2015).

CHENG, H.; Hu, Y. **Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review.** *Environmental Pollution.* 2010, 158, 1134–1146.

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

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



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

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

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

FERREIRA, S.M. **Relação entre espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório**. 2003. 107 p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FERREIRA, Sílvia Maria; OLIVEIRA, Everton de; DUARTE, Uriel. Comportamento da Gasolina com Etanol (E-20) e da Gasolina Pura Após a Simulação de um Vazamento em Colunas de Laboratório. **Revista do Instituto de Geociências - USP: Geologia Série Científica USP**, São Paulo, v. 2, n., p.91-102, out. 2004.

FETTER, C. W.. **Applied Hydrogeology**. Columbus: Merrill Publishing Company, 1980. 592 p.

FINOTTI, Alexandra R.; CAECEDO, Nelson O. Luna; RODRIGUEZ, Maria Teresa Raya. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e Legislação Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p.29-46, jun. 2001.

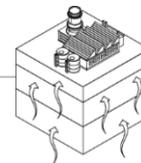
FINOTTI, Alexandra Rodrigues et al. Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. **Engenharia Sanitária e Ambiental: Nota Técnica**, Caxias do Sul, v. 14, n. 4, p.443-448, dez. 2009.

FREITAS, J.G; Fletcher, B.; Aravena, R.; Barker, J. **Methane production and isotopic fingerprinting in ethanol fuel contaminated sites**. *Groundwater*. 2010. 48, 6, 844–857.

FREZZE, R. A.; CHERRY, J. A.. **Groundwater**. New Jersey: Prentice Hall, Inc, 1979. 604 p.

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

GEOPROBE SYSTEMS (Kansas) (Org.). **Direct Push Installation of Device for Active Soil Gas Sampling & Monitoring**. Salina, 2006. 32 p. (MK3098).



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

HERS, Ian et al. The Use of Indoor Air Measurements To Evaluate Intrusion of Subsurface VOC vapors into buildings. **Journal Of The Air & Waste Management Association**, Vancouver, p. 174-187. set. 2001.

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

HOWARD, P. H.. **Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals**. Michigan: Lewis Publishers Inc., 1990.

HUNKELER, D.; Chollet, N.; Pittet, X.; Aravena, R.; Cherry, J.A.; Parker, B.L. **Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers**. J. Contam.Hydrol. 2004, 74, 265.

HUNKELER, D.; Meckenstock R. U.; Sherwood Lollar, B.; Schmidt T. C.; Wilson, J T.A **Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Groundwater Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA)**, EPA 600/R-08/148; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 2008.

IGNATIUS, Scandar Gasperazzo. **Fluxo unidirecional de gás através de um solo compactado : determinação laboratorial dos parâmetros**. 1999. 337 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Solos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

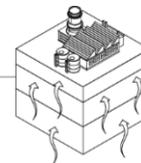
ITRC - THE INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline**. Washington D.C: The Interstate Technology & Regulatory Council, 2007. 172 p.

ITRC - THE INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **Petroleum Vapor Intrusion: Fundamentals of Screening, Investigation and Management**. Washington D.C: The Interstate Technology & Regulatory Council, 2014. 391 p.

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

JOHNSON, Paul C.. Identification of Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapour Intrusion Model. **American Petroleum Institute**, Arizona State University, Tempe, n. 17, p 1-39, 2002.

KALIPEDIA (Ed.). **Disoluciones**. Disponível em: <[http://pr.kalipedia.com/ecologia/tema/fotos-difusion-permanganato-potasio.html?x1=20070924klpcnafyq\\_20.les&x=20070924klpcnafyq\\_27.Kes](http://pr.kalipedia.com/ecologia/tema/fotos-difusion-permanganato-potasio.html?x1=20070924klpcnafyq_20.les&x=20070924klpcnafyq_27.Kes)>. Acesso em: 20 maio 2010.



KRITEE, K.; Blum, J.; Johnson, M.W.; Bergquist, B.A.; Barkay, T. **Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms.** Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 1889-1895

KUDER, T.; Philp, P.; Allen, J. **Effects of volatilization on carbon and hydrogen isotope ratios of MTBE.** Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 1763–1768.

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

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

MCHUGH, T.; Kuder, T.; Fiorenza, S.; Gorder, K.; Dettenmaier, E.; Philp, P. **Application of CSIA to Distinguish Between Vapor Intrusion and Indoor Sources of VOCs.** Environ. Sci. Technol. 2011, 45, (14), 5952-5958.

MUKAI, H.; Furuta, N.; Fujii, T.; Ambe, Y.; Sakamoto, K.; Hashimoto, Y. **Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes.** Environmental Science and Technology. 1993, 27, 1347–1356.

MAZZUCO, Lilian Maria. **ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS COM ÓLEO DIESEL.** 2004. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

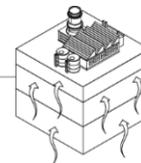
MELFI, A.J.; MONTES, C.R.. **Solo e Ambiente. As ciências da Terra e sua importância para a humanidade. A contribuição brasileira para o Ano Internacional do Planeta Terra.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 2008.

MINAS GERAIS. Assessoria de Comunicação Social Procuradoria da República em Minas Gerais. **Inquérito civil público vai investigar sete marcos que conteriam benzeno:** Disponível em: <[http://noticias.pgr.mpf.gov.br/noticias/noticias-do-site/copy\\_of\\_consumidor-e-ordem-economica/mpf-mg-investiga-presenca-de-substancia-cancerigena-em-refrigerantes](http://noticias.pgr.mpf.gov.br/noticias/noticias-do-site/copy_of_consumidor-e-ordem-economica/mpf-mg-investiga-presenca-de-substancia-cancerigena-em-refrigerantes)>. Acesso em: 20 maio 2010.

NAZAROFF, W. W. et al. Experiments on pollutant transport from soil into residential basements by pressure-driven airflow. **Environmental Science & Technology**, Berkeley, v. 21, n. 5, p.459-465, 1987.

NAZAROFF, W. W. et al. Radon transport into a detached one-story house with basement. **Atmospheric Environment**, Berkeley, v. 19, n. 1, p.31-46, 1985.

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



OLIVEIRA, Everton de. **Ethanol Flushing of Gasoline Residuals - Microscale and Field scale experiments**. 1997. 311 f. Tese (Doutorado) - Curso de Filosofia em Ciências da Terra, University Of Waterloo, Waterloo, 1997.

PAULAU, J.; Marchesi, M.; Chambon, J.C.C.; Aravena, R.; Canals, A.; Binning, P.J.; Biern, P.; Otero, N.; Soler, A. **Multi-isotope (carbon and chlorine) analysis for fingerprinting and site characterization at a fractured bedrock aquifer contaminated by chlorinated ethenes**. Science of the Total Environment. 2014, 475, 61–70.

POWERS, S. E ; McDOWELL, C. J. Infiltration and distribution of ethanol and blended gasoline in vadose zone. . **Environmental Science & Technology**, Berkeley, v. 37, p. 1803-1810, 2003.

PRIME - CONSULTORES ASSOCIADOS. **Informe gerencial- Projeto de intrusão de vapor e parâmetros de franja capilar. Bimestre janeiro/Fevereiro de 2015**, São Paulo, 2015.

RADDTZ A. L.; Johnson, T.M.; McLing, T.L.. **Cr stable isotopes in Snake River Plain Aquifer groundwater: evidence for natural reduction of dissolved Cr(VI)**. Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 502–507

RAIS - THE RISK ASSESSMENT INFORMATION SYSTEM. **Toxicity Summary for Benzene**. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/benzene.shtml>>. Acesso em: 01 set. 2009.

RAIS - THE RISK ASSESSMENT INFORMATION SYSTEM. **Toxicity Summary for Toluene**. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/toluene.shtml>>. Acesso em: 01 set. 2009.

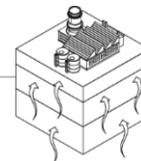
RAIS - THE RISK ASSESSMENT INFORMATION SYSTEM. **Toxicity Summary for Etilbenzene**. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/etilbenzene.shtml>>. Acesso em: 01 set. 2009.

RAIS - THE RISK ASSESSMENT INFORMATION SYSTEM. **Toxicity Summary for Xilenos**. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov/tox/profiles/xilenos.shtml>>. Acesso em: 01 set. 2009.

RESS, T. H.; Hers, I. **NJDEP-GOLDER SUBSURFACE VAPOR INTRUSION RESEARCH PROJECT: Investigation of Indoor Air Quality in Structures Located Above VOC-Contaminated Groundwater, Year Two Part 1: Evaluation of Soil Vapor Intrusion at Mount Holly Site, New Jersey: Golder Associates, 2006. 234 p. 023-6124-001.**

SANTOS, R. C. F.. **Impacto do Etanol na Biodegradação de Compostos Monoaromáticos em Aquíferos Contaminados por Derramamento de Gasolina**. 1996. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

SANTOS, R. D. et al. **Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo**. 5. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - SBCS, 2005. 92 p.



SHOUAKAR-Stash, O.; Frappe, S. K.; Drimmie, R. J., **Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents**. J. Contam. Hydrol. 2003, 60, (3-4), 211-228.

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

TOMLINSON, Derek W.. Vapor Intrusion Assessment Tools. In: IV SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE REMEDIAÇÃO E REVITALIZAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS, 4., 2008, São Paulo. **Vapor Intrusion Assessment Tools**. São Paulo: X, 2008. v. 1, p. 1 - 48.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual – Supplemental Guidance “Standard Default Exposure Factors” Interim Final**. United States Of America: United States Environmental Protection Agency, 1991. 28 p.

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

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **Technical Guide for Addressing Petroleum Vapor Intrusion at Leaking Underground Storage Tank Sites**. United States Of America: United States Environmental Protection Agency, 2015. 129 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Summa Canister. Region 6**. [http://www.epa.gov/Region6/6pd/rcra\\_c/ca/canister.html](http://www.epa.gov/Region6/6pd/rcra_c/ca/canister.html) (accessed June 08, 2015).

WILSON, J. T.; Kaiser, P. M.; Adair, C. **Monitored Natural Attenuation of MTBE as a Risk Management Option at Leaking Underground Storage Tank Sites EPA 600/R-04/179**. U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 2005.

ZWICK, T.C.; LESSON, A.; HINCHEE, R.E.; HOEPEL, R.E.; BOWLING, L. **Soil Moisture Effects During Bioventing in Fuel-Contaminated Arid Soils, em, In situ Aeration: Air Sparging Bioventing and Related Remediation Processes**, Batelle Press, Columbus, 1995. 333-340p.