



## VI-159 - AVALIAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DA ROTA INALAÇÃO DE VAPORES EM LOCAIS CONTAMINADOS COM DERIVADOS DE PETRÓLEO

**Helen Simone Chiaranda<sup>(1)</sup>**

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestranda em Engenharia Ambiental no Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

**Henry Xavier Corseuil**

PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Orientador e coordenador do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS/UFSC).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS). Campus Universitário - Trindade - Florianópolis - SC - CEP: 88040-970 - C.P.476 - Brasil. Tel: +55 (48) 331-7569 - e-mail: [simonech@ens.ufsc.br](mailto:simonech@ens.ufsc.br).

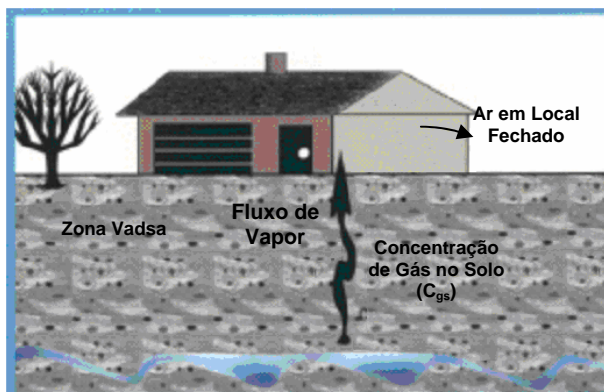
### RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas com compostos derivados do petróleo tende a liberar vapores que migram da subsuperfície para o ar, expondo, principalmente, o ser humano à inalação de compostos que podem oferecer riscos a sua saúde. Na tentativa de prever estes riscos, as agências de proteção ambiental, como a EPA, nos Estados Unidos, e a CETESB, no Brasil, têm exigido a simulação desta rota de exposição durante os processos de avaliação de riscos. Os modelos tradicionais, porém, segundo Hartman (2002), costumam apresentar valores com ordens de grandeza de 10 a 1000 vezes superiores aos valores medidos, isso por que não consideram processos que geralmente são difíceis de se quantificar, como o transporte pela franja capilar e a bioatenuação. Sabendo-se ainda que, no Brasil, a gasolina comercializada possui 24% de etanol em sua constituição e que este fator influencia na volatilização dos principais hidrocarbonetos voláteis deste produto, este trabalho tem como objetivo avaliar as diferenças entre valores simulados e valores reais medidos em campo. Desta forma, em abril deste ano, foram construídos poços para o monitoramento dos vapores através da zona não saturada do solo provenientes de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira em uma área experimental de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. Esses poços foram alocados junto à fonte de contaminação e amostrados/analizados segundo o método TO-17 da USEPA. Para a simulação de vapores a partir de dados da fonte, foi utilizado o modelo matemático RISC 4.0. A comparação realizada para um ponto junto à fonte, a uma profundidade de 0,50 m, revelou um erro de uma ordem de grandeza maior para o valor medido. Estas diferenças revelam que valores medidos devem ser preferidos a valores simulados para vapores quando se pretende avaliar o risco que a rota de exposição inalação pode causar à saúde humana e ao meio ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Inalação de Vapores, Risco, Gasolina, Etanol, BTEX.

### INTRODUÇÃO

Em locais onde o solo ou a água subterrânea foram contaminados com substâncias químicas, como é o caso de contaminações provenientes dos derivados de petróleo, há grande probabilidade de vapores químicos migrarem da subsuperfície para o ar (tanto em espaços abertos como em locais confinados como garagens e construções), como mostra a Figura 1, principalmente devido ao processo difusivo de transporte do vapor por entre os poros do solo. Em casos extremos, estes vapores podem se acumular a concentrações que oferecem riscos em curto prazo (por exemplo, explosões ou efeitos agudos à saúde) ou somente problemas estéticos (como a geração de odores). No entanto, a prática revela que o mais provável é que, se detectadas, estas concentrações sejam baixas e, desta forma, o interesse principal na investigação das concentrações destes vapores objetiva a possibilidade ou não de efeitos crônicos à saúde humana. (JOHNSON, 2002).



**Figura 1: Migração de vapores para locais fechados próximos à fonte de contaminação.**

**Fonte: TEG. Upward Vapor Intrusion Services. (2004).**

Muitas Agências Regulatórias, como a EPA (Environmental Protection Agency), nos Estados Unidos, e a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), no Estado de São Paulo, estão requisitando, atualmente, avaliações do risco que a exposição a certos compostos pode causar à saúde humana. Dentre as rotas de exposição, estas agências têm dado importância à rota de exposição *inalação* dos vapores provenientes do solo, principalmente, em locais fechados. Com relação à simulação desta rota através de modelos matemáticos de risco, Hartman (2002) relata, porém, que a preferência pelo uso de valores reais de vapores do solo, em lugar de valores calculados por modelos tem sido recomendada, uma vez que erros da ordem de 10 a 1000 vezes maiores que os valores medidos têm sido assim documentados em experiências deste tipo. A razão para isto, segundo Hartman (2002), é que os valores medidos consideram os processos que são atualmente difíceis de se quantificar com modelos de risco, como a volatilização da água subterrânea, o transporte pela franja capilar e a bioatenuação. Além disso, valores medidos levam em conta a presença de vapores na zona vadsa de fontes outras que não a água subterrânea, como solo contaminado ou transporte lateral de vapor (i.e., nuvens de vapor).

Para avaliar se uma amostragem de vapores do solo é aplicável para caracterizar uma possível contaminação da subsuperfície, o potencial para o contaminante estar presente na fase de vapor precisa, primeiramente, ser avaliado. Produtos de petróleo como a gasolina, o diesel e o querosene, são misturas complexas com mais de 100 compostos diferentes, cada um com um grau diferente de volatilidade, necessitando, desta forma, serem avaliados independentemente quanto a suas características físico-químicas. O grau para o qual uma substância química particionará para a fase de vapor é, primeiramente, controlado pela pressão de vapor do composto e por sua constante da Lei de Henry. A pressão de vapor de um composto é a medida de sua tendência à evaporação, ou, mais precisamente, é a pressão que o vapor exerce quando em equilíbrio com suas formas puras, líquida ou gasosa. Já a constante da Lei de Henry é a medida da tendência de partição de um composto dissolvido em água para a fase de vapor (USEPA, 1997b). No Brasil, a adição de  $\pm 24\%$  de etanol à gasolina comercialmente distribuída faz com que essa tendência à volatilização aumente ainda mais. Os modelos matemáticos convencionais de simulação, entretanto, não consideram a influência deste efeito na volatilização dos principais compostos da gasolina, tornando-se ainda mais inadequados para prever as reais concentrações de voláteis através da zona não saturada do solo.

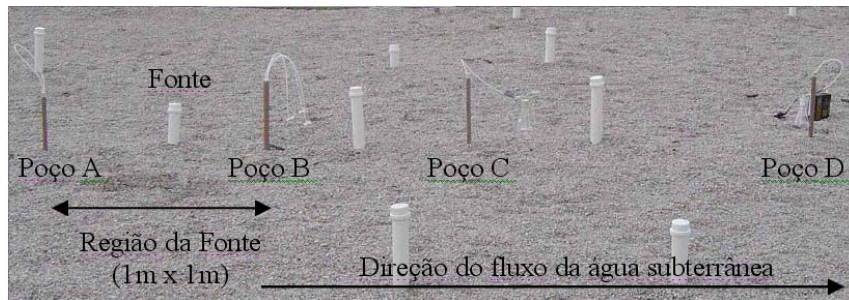
Sabendo das exigências requisitadas pelos órgãos ambientais e das limitações oferecidas pelos modelos matemáticos comumente utilizados em avaliações de risco, este estudo tem como objetivo quantificar os compostos voláteis e avaliar a importância da rota inalação de vapores em locais contaminados com gasolina e etanol. Para tanto, foram instalados poços de monitoramento de vapores em uma área experimental com derramamento controlado de 100L de gasolina com 24% de etanol para se avaliar a volatilização dos compostos BTEX e a discrepância entre valores simulados para vapores e os valores medidos em campo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A área experimental em que se está desenvolvendo este estudo está localizada na Fazenda da Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina e localizada ao sul da cidade de Florianópolis/SC, no bairro da Tapera. Em uma área de 1m x 1m foram derramados 100 litros de gasolina comum (com 24% de etanol) em dezembro de 2004, a 1,0 metro de profundidade, junto ao lençol freático, que varia de 1,0 a 2,0

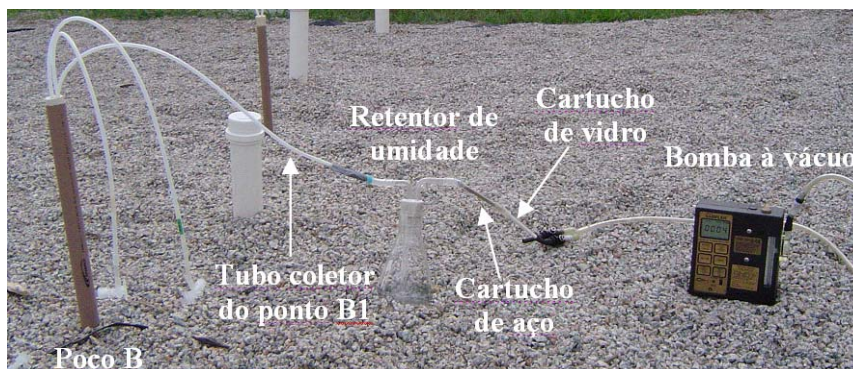


metros de profundidade. Este experimento foi inicialmente elaborado para se avaliar a biorremediação ativa da gasolina brasileira através da adição de nitrato e tem servido de base para o monitoramento dos vapores liberados na zona vadosa. Desta forma, em abril deste ano foram construídos poços para o monitoramento destes vapores. Estes poços, num total de quatro, foram instalados junto à fonte de contaminação e no sentido do escoamento da água subterrânea, como pode ser observado na Figura 2. Apenas um poço (poço B) tem três diferentes níveis de amostragem dos vapores do solo (0,50 m, 0,75 m e 1,00 m de profundidade); os demais apresentam apenas um nível de amostragem (0,50m). Os poços foram construídos de acordo com a Advisory – Active Soil Gas Investigations da Agência de proteção ambiental da Califórnia (CEPA, 2003), em PVC, com diâmetro externo de 1/2".



**Figura 2: Localização dos poços de monitoramento de vapor em relação à fonte de contaminação.**

Para a medição das concentrações de vapores no campo existem dois tipos básicos de levantamento de dados comumente usados, principalmente durante avaliações em locais com tanques subterrâneos de armazenamento de combustível: o primeiro tipo é o *ativo*, no qual um volume de gás do solo é bombeado da zona vadosa para um dispositivo de coleção de amostras para análise. O segundo tipo é o levantamento *passivo*, no qual um material sortivo é deixado no chão de forma que os vapores dos contaminantes possam ser seletivamente adsorvidos com o passar do tempo, usando o fluxo ambiente de gás do solo (USEPA, 1997b). Neste estudo, a metodologia utilizada foi a de amostragem ativa com o bombeamento dos vapores da zona vadosa para cartuchos adsorventes (num processo de adsorção dinâmica de coleta) e o método seguido foi o TO-17 da USEPA (2003) (*Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*) tanto para a coleta das amostras de vapores do solo quanto para suas análises.



**Figura 3: Procedimento de coleta de amostra de vapor no ponto B1.**

Os cartuchos contendo o suporte adsorvente são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA) acoplados a um cromatógrafo gasoso. Em cada ponto de amostragem, dois cartuchos foram colocados em série para que os compostos que não ficassem retidos no primeiro, ficassem no segundo (caso de *cartuchos secundários*, segundo a USEPA (2003)). O primeiro cartucho é construído em aço inoxidável (fornecido pela Supelco) e o segundo, em vidro (da Perkin Elmer). O material adsorvente utilizado, no caso, para amostragem específica de compostos orgânicos voláteis (COV's), foi o Carbotrap™, constituído de carvão ativado. Este material foi escolhido por ser capaz de suportar uma temperatura máxima de 400°C e amostrar uma ampla faixa de COV, incluindo cetonas, álcoois e aldeídos (com ponto de ebulição > 75°C), e compostos polares dentro dessa faixa de volatilidade.



Para a qualificação e quantificação dos compostos, o método mais recomendado segundo a USEPA é a cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massa. Neste trabalho, foi utilizado um equipamento de dessorção térmica automática da marca Perkin Elmer, modelo TurboMatrix, com o objetivo de dessorver os compostos retidos nos cartuchos de amostragem. Em seguida, os compostos foram enviados a um cromatógrafo gasoso da marca Perkin Elmer, modelo Autosystem XL, para que fossem separados em sua coluna cromatográfica com seguinte especificação: capilar apolar com filme líquido PE 5MS, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo 0,25 µm de espessura de filme. Uma vez separados, os compostos foram ionizados por impacto de elétrons e quantificados num espectômetro de massas da marca Perkin Elmer, modelo Turbo Mass. Tanto a coleta quanto as análises estão sendo realizadas pelo Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQAr) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. As coletas foram previstas para serem realizadas mensalmente e os principais compostos a serem quantificados são os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais), HPA's totais (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e COV's totais. Os BTEX e os HPA's foram escolhidos por serem os compostos mais tóxicos da gasolina e os COV's totais, por representarem o total das emissões gasosas provenientes de um derramamento.

Para a simulação da volatilização destes compostos a partir da fonte, foi utilizado o modelo matemático RISC 4.0 – *Risk-Integrated Software for Clean-ups*. O RISC<sub>4</sub> é um software para sistema operacional Windows, desenvolvido para auxiliar na avaliação dos riscos potenciais que locais contaminados oferecem à saúde humana através de até 14 maneiras de exposição ao contaminante, dentre elas, a inalação (SPENCE e WALDEN, 2001). Neste caso específico, o modelo foi utilizado para simular o transporte e destino dos vapores químicos e calcular as concentrações em um determinado ponto receptor.

## RESULTADOS

Até o momento, apenas uma coleta foi realizada no local e, desta forma, escolheu-se este ponto para a simulação da concentração de benzeno e posterior comparação com o resultado obtido através da análise em laboratório. O ponto amostrado foi o ponto B1, situado junto a fonte, a 0,50 m de profundidade. Como este ponto receptor está situado abaixo da superfície, escolheu-se a rota inalação em ambiente interno a partir de vapores do solo (*indoor air from soil*) para a simulação da concentração. O modelo mais utilizado de volatilização para ambientes fechados a partir do solo, inclusive no RISC 4.0, é o de Johnson-Ettinger, que considera os processos de difusão e advecção (SPENCE e WALDEN, 2001). Desta forma, o cenário utilizado para a simulação foi:

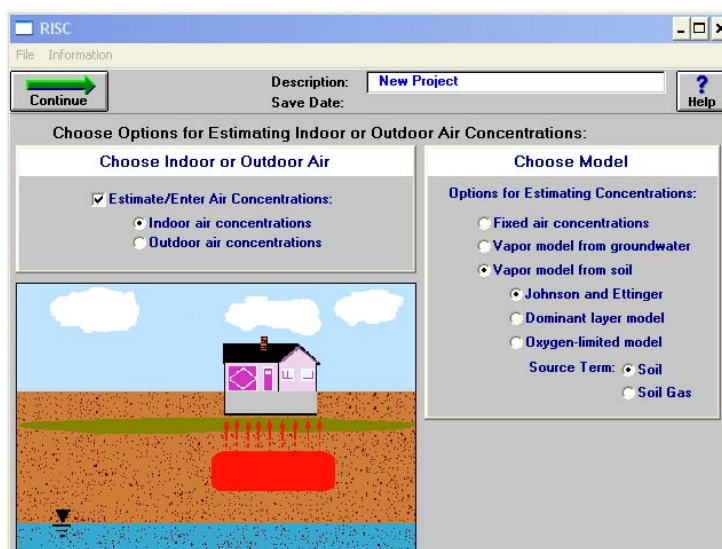


Figura 4: Cenário de simulação de vapor proveniente de contaminação no solo pelo modelo RISC 4.0.



E os principais dados de entrada foram:

**Tabela 1: Principais dados de entrada no modelo RISC 4.0.**

Parâmetro	Valor
Composto simulado	Benzeno
Rota de exposição	Ar
Modelo de transporte do vapor	Modelo de Johnson-Ettinger
Porosidade total	20% (areia fina)
Densidade do solo	2,60 g/cm <sup>3</sup> (medido)
Fração de carbono orgânico no solo	0,06% (medido)
Fundação acima do ponto receptor	com 0,50 m de espessura e porosidade igual a do solo
Concentração mássica de benzeno na fonte	1800mg <sub>benzeno</sub> /kg <sub>solo</sub> (calculado)
Concentração mássica de TPH na fonte	300000mg <sub>TPH</sub> /kg <sub>solo</sub> (calculado)
Peso molecular de TPH na mistura	95,0 g/mol (para gasolina);
Tempo de simulação	1 ano

Concluída análise de sensibilidade e calibração do programa, o resultado encontrado da concentração de benzeno a 0,50 m de profundidade foi de  $2,92 \times 10^3$  mg/m<sup>3</sup>. O valor medido no mesmo ponto, 4 meses após a contaminação foi de  $1,9 \times 10^4$  mg/m<sup>3</sup>. Percebe-se, portanto, que o valor simulado apresenta-se com uma ordem de grandeza menor que a do valor medido. Deve-se ressaltar que a simulação foi feita para 1 ano e o valor medido, na verdade, era de 4 meses após a contaminação. Novas análises deverão ser realizadas nos próximos meses para serem comparadas com as simulações para se avaliar a adequação do modelo com os dados reais de campo.

## CONCLUSÕES

Mesmo com apenas uma coleta de vapor até o presente momento, observa-se que realmente existem discrepâncias significativas entre valores simulados de concentração para vapores e valores reais medidos em campo. Ao fazer esta comparação, pretende-se, portanto, demonstrar que os modelos matemáticos comumente utilizados para a simulação da rota inalação de vapores durante processos de avaliação de risco não representam os valores reais de concentração, na maioria das vezes, superestimando-os em várias ordens de grandeza. Estas diferenças nos resultados comprovam o alto grau de conservadorismo dos modelos tradicionalmente utilizados e, desta forma, revelam que valores medidos devem ser preferidos a valores simulados para vapores quando se pretende avaliar o risco que a rota de exposição inalação pode causar à saúde humana e ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CEPA – CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Advisory – Active Soil Gas Investigations. California, January, 2003. 49p.
2. HARTMAN, B. How to Collect Reliable Soil-Gas Data for Risk-Based Applications - Part 1: Active Soil-Gas Method. LUSTLine Bulletin 42. October 2002.
3. JOHNSON, P. C. Identification of Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapor Intrusion Model. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Soil and Groundwater Research Bulletins, No. 17, May 2002.
4. SPENCE, L. R.; WALDEN, T. RISC4 - Risk-Integrated Software for Clean-Ups. User's Manual. USA: BP Oil International, October, 2001. 439p.
5. TEG. Upward Vapor Intrusion Services. Disponível em: <[http://www.tegen.com/upward\\_vapor\\_services.htm](http://www.tegen.com/upward_vapor_services.htm)>. Acesso em: 16 de novembro de 2004.
6. USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air – Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Method TO-17, 2<sup>nd</sup> edition. Cincinnati, 1997a. 49p.
7. USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Underground Storage Tanks. Expedited Site Assessment Tools For Underground Storage Tank Sites - A Guide For Regulators. Washington, March 1997b.