

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

LUIZ CLAUDIO LEONEL KELLER

**Viabilidade da utilização de técnicas rápidas de investigação para complementar o
modelo conceitual da avaliação preliminar**

São Paulo

2022

LUIZ CLAUDIO LEONEL KELLER

**Viabilidade da utilização de técnicas rápidas de investigação para complementar o
modelo conceitual da avaliação preliminar**

Versão Original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof. MSc. Vicente de Aquino Neto

São Paulo

2022

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

Catalogação na Publicação

KELLER, LUIZ CLAUDIO LEONEL

Viabilidade da utilização de técnicas rápidas de investigação para complementar o modelo conceitual da avaliação preliminar / L. C. L. KELLER -- São Paulo, 2022.

52 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.ÁREAS CONTAMINADAS 2.GESTÃO AMBIENTAL 3.AMOSTRAGEM
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha esposa Karina Overnei Serafim Keller pela paciência, apoio e incentivo.

A Deus pela essência da vida, testemunho de intelectualidade, força de luz e esperança.

Ao orientador Prof. MSc. Vicente de Aquino Neto que aceitou o desafio de orientar a elaboração dessa monografia, com dedicação, transmissão de conhecimento e paciência, para que a conclusão da mesma fosse possível.

Aos colegas de MBA pela força conjunta de apoio e troca de informações durante todo o curso, consolidando as amizades que ficarão presentes em minha vida.

RESUMO

Uma área contaminada pode ser definida como um local onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de substâncias químicas ou resíduos por atividades antrópicas ou fenômenos naturais. O gerenciamento de áreas contaminadas visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, em virtude da contaminação. Nesse sentido é necessário um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos causados, para as adequadas tomadas de decisão que pode variar de acordo com a escala de análise com o órgão competente para aplicá-las que podem variar de acordo com as unidades federais. Atualmente, no estado de São Paulo, o gerenciamento de áreas contaminadas é realizado pela CETESB que define o conjunto de ações de identificação, caracterização e implementação de medidas de intervenção. Nesse sentido, a avaliação preliminar consiste em um trabalho de levantamento de informações disponíveis sobre uma Área com Potencial de contaminação, com o objetivo de estabelecer um modelo conceitual preliminar sobre como as atividades nela desenvolvidas ao longo de toda a sua ocupação e como pode ter liberado substâncias químicas para o ambiente. O objetivo final da avaliação preliminar é de identificar as fontes potenciais de contaminação que existem ou existiram na área, as substâncias químicas nelas manuseadas, e o volume de compartimento ambiental (e.g., solo, água subterrânea, ar, etc.) com maior probabilidade de comprometimento. A necessidade de ampliação, agilidade e eficácia dos processos de investigações de áreas contaminadas, leva a necessidade de adoção de metodologias de coleta e análise com maior agilidade e precisão, e eficiência para diferenciar os impactos causados nos diferentes de compartimentos ambientais. Neste sentido, há uma crescente demanda por uso de técnicas de investigação e análise rápidas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a realização de uma revisão bibliográfica dos diferentes métodos de investigação de técnicas rápidas ou em tempo real no aprimoramento do análise preliminar buscando reduzir as incertezas e melhorar a estratégia de amostragens na fase de investigação confirmatória. Para isso, foi feito um compilado das principais técnicas de investigação de contaminantes orgânicos (e.g. vapores do solo) e inorgânicos (e.g., fluorescência de raios-x). Após o levantamento das técnicas discutidas nesse trabalho foi verificado que estas técnicas rápidas podem ajudar na redução das incertezas da análise preliminar. É importante ressaltar que cada técnica tem suas vantagens e limitações. No entanto, quando aplicadas de forma correta são muito úteis, ajudando no gerenciamento das incertezas e melhorando o plano de gerenciamento das áreas contaminadas, minimizando assim, o erro de identificação das fontes e dimensão das plumas existentes e executando um gerenciamento da área de interesse com maior precisão.

ABSTRACT

A contaminated area can be defined as a place where there is an introduction of chemical substances leading to pollution or contamination. Usually, the source of these chemical substances is human activities or natural phenomena. The management of contaminated areas aims to minimize the risks to which the population and the environment are exposed. In this sense, a set of measures is necessary to ensure knowledge of the characteristics of these areas and the impacts caused, for adequate decision-making, which may vary according to the scale of analysis with the competent body to apply them, which may vary according to with federal units. Currently, in the state of São Paulo, the management of contaminated areas is carried out by CETESB, which defines the set of actions for the identification, characterization, and implementation of intervention measures. In this sense, the preliminary assessment consists of a survey of available information on a Potential Contaminated Area, with the objective of establishing a preliminary conceptual model on how the activities developed there throughout its occupation and how may have released chemicals into the environment. The ultimate goal of the PA is to identify the potential sources of contamination that exist or have existed in the area, the chemicals handled in them, and the volume of the environmental compartment (e.g., soil, groundwater, air, etc.) most likely to be compromised. . The need for expansion, agility, and effectiveness of the investigation processes of contaminated areas, leads to the need to adopt collection and analysis methodologies with greater agility and precision, and accurate to differentiate the impacts caused in different environmental compartments. In this sense, there is a wide demand for the use of rapid investigation and analysis techniques. In this context, the present work aimed to carry out a bibliographic review of the different investigation methods of fast or real-time techniques to improve the preliminary analysis, seeking to reduce uncertainties and improve the sampling strategy in the confirmatory investigation phase. For this, a compilation of the main investigation techniques of organic (e.g. soil vapors) and inorganic (e.g., x-ray fluorescence) contaminants was made. After surveying the techniques discussed in this work, it was found that these fast techniques can help to reduce the uncertainties of the preliminary analysis. It is important to note that each technique has its advantages and limitations. However, when applied correctly, they are very useful, helping in the management of uncertainties and improving the management plan of contaminated areas, thus minimizing the error of identifying the sources and dimensions of the existing plumes and executing the management of the area of interest with accuracy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo representativo da abordagem Tríade.....	17
Figura 2 - Esquema de uma ponteira retrátil.....	23
Figura 3. Vapor Pin® montado.....	24
Figura 4. Instalação do Vapor Pin®.....	25
Figura 5. Instalação de montagem embutida.....	25
Figura 6. Vapor Pin® instalado.....	26
Figura 7. Conexão de amostra do Vapor Pin®.....	26
Figura 8. Reservatório de água usado para detectar vazamento.....	27
Figura 9. Retirando o Vapor Pin®.....	27
Figura 10. Vapor Pin® extraído.....	28
Figura 11 - Kit de imunoensaio completo, incluindo acessórios.....	36
Figura 12. Representação teórica da produção de radiação de fluorescência de raios-x.....	39
Figura 13. Exemplo da utilização de um analisador elementar com XRF em campo.....	40
Figura 14. Número de documentos recuperados da base de dados da Scopus® sobre estudos envolvendo técnicas de análise de vapores do solo.....	45
Figura 15. Número de documentos recuperados da base de dados da Scopus® sobre estudos envolvendo o uso de XRF para determinação contaminação ambiental.....	47

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	8
2.	OBJETIVOS	10
3.	JUSTIFICATIVA	10
5.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
5.1.	O que deve ser definido no Modelo Conceitual da Avaliação Preliminar;	12
5.2.	A importância da escolha de uma boa estratégia de amostragem na execução da Investigação Confirmatória;	14
5.3.	Gerenciamento das incertezas geradas por coletas de dados históricos da área de interesse através da utilização de técnicas rápidas ou em tempo real	16
5.4.	Exemplo de métodos de campo mais comuns para detecção de compostos orgânicos.	18
5.4.1.	Análise de Vapores do solo;	18
5.4.1.1.	<i>Método Ativo;</i>	21
5.4.1.2.	<i>Método Passivo;</i>	30
5.4.2.	Método de Immunoassay;	33
5.5.	Exemplo de métodos de campo mais comuns para detecção de compostos inorgânicos.	38
5.5.1.	Fluorescência de Raios-X (XRF, sigla em inglês)	38
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

Uma área contaminada pode ser definida como ambiente (e.g., ecossistemas, materiais geológicos, solos, corpos hídricos) onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental de origem antrópica ou até mesmo de origens naturais como por exemplo, materiais geológicos (CETESB, 2001).

O gerenciamento de áreas contaminadas visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, em virtude da existência das mesmas, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos causados por elas, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas (CETESB, 1999).

A avaliação preliminar consiste em um trabalho de levantamento de informações disponíveis sobre uma Área com Potencial de contaminação, ou mesmo de áreas com suspeita ou onde já existe uma confirmação de contaminação, com o objetivo de estabelecer um modelo conceitual (Hipóteses) sobre como as atividades nela desenvolvidas ao longo de toda a sua ocupação pode ter liberado substâncias químicas para o ambiente e ter gerado uma contaminação. O objetivo final da avaliação preliminar é de identificar as áreas fontes e fontes potenciais de contaminação que existem ou existiram na área, as substâncias químicas nelas manuseadas, e o volume de comportamento ambiental (solo, água subterrânea e ar do solo por exemplo) com maior probabilidade de ter tido a sua qualidade alterada por estas atividades.

Na etapa de investigação confirmatória as hipóteses levantadas na avaliação preliminar são testadas. Para isso, é executado um plano de amostragem dos compartimentos ambientais potencialmente afetados dcomo objetivo principal de confirmar ou não a existência de contaminação associado as fontes de contaminação identificadas na avaliação preliminar..

A ausência de dados sobre o histórico de utilização de uma área com potencial ou suspeita de contaminação, tem sido a maior dificuldade enfrentada no desenvolvimento de um modelo conceitual (MCA) preciso na etapa de avaliação preliminar, e consequentemente, o desenvolvimento de um plano de amostragem representativo para direcionar a coleta de amostras representativas dos “volumes” de compartimento ambiental com maior probabilidade de terem a sua qualidade afetada pelas atividades desenvolvidas em um determinado local.

Projetar um programa de amostragem ambiental envolve definir as unidades que compõem o que Cochran, Mosteller e Tukey (1954) chamam de população alvo e a população

amostrada. A população-alvo é o conjunto de N unidades populacionais sobre as quais serão feitas inferências. A população amostrada é o conjunto de unidades populacionais diretamente disponíveis para medição. Por exemplo, em um caso de contaminação de solos ou águas subterrâneas, a população alvo é o volume de solo, ou o volume de água subterrânea que teve a sua qualidade potencialmente afetada, ou com maior probabilidade de ter sido afetada, pela liberação de substâncias químicas das fontes potenciais. A população amostrada, diz respeito aos “volumes” de solos ou águas subterrâneas que podem ser efetivamente coletados da população alvo com maior representatividade de possível das variabilidades especiais e temporais, e que serão submetidos a análise química laboratoriais.

A ausência de informações sobre o histórico de utilização de uma área, e localização das fontes potenciais a ela relacionadas, cientificamente deveria resultar na definição de um volume maior de compartimento ambiental que deve ser considerado nesta avaliação, que somente pode ser gerenciada por um plano de amostragem que inclua a necessidade de coleta de mais amostras, questões que são desconsideradas na maioria dos programas de amostragem aplicados na investigação de passivos ambientais.

A necessidade de ampliar a agilidade e a eficácia dos processos de investigações de áreas contaminadas, com vistas à elaboração de modelos conceituais mais precisos, que subsidiem tomadas de decisões assertivas para a reabilitação desses locais, leva a necessidade de adoção de programas de amostragem que adotem metodologias de coleta e análise química mais ágeis, e com capacidade de diferenciar de forma precisa, não necessariamente exata, estes volumes de compartimentos ambientais com sua qualidade afetadas pelas atividades potenciais desenvolvidas em uma determinada área, e neste sentido, que vem crescendo a aplicação do uso de técnicas de investigação e análise rápidas ou em tempo real.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a realização de uma revisão bibliográfica dos diferentes métodos de investigação de técnicas rápidas ou em tempo real no aprimoramento do Modelo Conceitual da Avaliação Preliminar buscando reduzir as incertezas do histórico das áreas e melhorar a estratégia de amostragens na fase de Investigação Confirmatória, e que tragam um custo benefício positivo para estes projetos, e principalmente, identificar a forma como devem ser aplicados para a obtenção de melhores resultados.

2. OBJETIVOS

Essa pesquisa visa contribuir com o gerenciamento das incertezas geradas por coletas de dados de uma área de interesse através da utilização de técnicas rápidas ou em tempo real de investigação no aprimoramento do Modelo Conceitual da Investigação Preliminar e em todo processo de investigação da área.

2.1. Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- a) Identificar as incertezas do Modelo Conceitual da Avaliação Preliminar que devem ser gerenciadas pelos programas de amostragem;
- b) Mostrar a importância de um Modelo Conceitual da Avaliação Preliminar bem desenvolvido para a definição de uma boa estratégia de amostragem na Investigação Confirmatória;
- c) Contribuir para um melhor conhecimento sobre as Técnicas Rápidas ou em Tempo Real de Investigação e da forma ideal para sua aplicação;
- d) Viabilidade da utilização das Técnicas Rápidas ou em Tempo Real de Investigação no aprimoramento do Modelo Conceitual da Avaliação Preliminar.

3. JUSTIFICATIVA

No início da investigação de uma área contaminada realiza-se a Avaliação Preliminar que tem como objetivo identificar todas as áreas fontes e as fontes potenciais de contaminação para orientar as próximas etapas do processo de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, buscando assim, uma melhor estratégia de amostragem, com mais representatividade do volume do solo, água subterrânea ou vapores do solo com maior probabilidade de apresentarem alteração de qualidade.

No desenvolvimento do MCA na fase da Investigação Preliminar muitas vezes não se tem um histórico rico de informações para direcionar a amostragem que deverá ser realizada na fase da Investigação Confirmatória, sendo assim, em busca do gerenciamento da incerteza da falta de informação foi discutido como a utilização dos métodos de investigação rápida ou pouco precisos podem auxiliar no gerenciamento destas incertezas e como eles devem ser usados.

4. METODOLOGIA

Para avaliação do uso do Modelo Conceitual da Investigação Preliminar bem como das incertezas geradas por coletas de dados por meio de utilização de técnicas rápidas utilizadas nesse modelo, foram realizadas pesquisas bibliográficas em obras de diversos autores. Além disso, foi utilizada a base Scopus como fonte de trabalhos a serem analisados. Nesse sentido, buscas foram feitas utilizando o termo "Environmental contamination" e as técnicas rápidas utilizadas (e.g., "soil vapor analysis", "X-ray fluorescence").

Apartir dessas informações, foram levantadas as principais formas de uso destacando as vantagens, limitações e aplicabilidade para os diferentes cenários de avaliação preliminar de áreas contaminadas previstos no plano de gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O início de um processo de avaliação de um determinado local é conhecido como avaliação preliminar. A Avaliação Preliminar visa reconstituir o histórico de uso de uma área por atividades com potencial de contaminação, identificar as áreas fontes, e fontes potenciais/primárias existentes em cada uma delas, com o objetivo de definir uma hipótese sobre a liberação de substâncias químicas para o solo, e do volume de solo, água subterrânea e vapores do solo potencialmente com maior probabilidade de ter a sua qualidade afetada, além de, identificar as incertezas sobre a reconstituição deste histórico e sobre a completude das informações disponíveis.

Assim, a Avaliação Preliminar é uma etapa de diagnóstico inicial que, a partir de dados existentes da área, como sua ocupação, histórico de utilização e atividades, levanta fatos ou evidências de fontes ou focos potenciais de contaminação (ABNT, 2007; CETESB, 2017; CONAMA, 2009; SÃO PAULO, 2009).

Esta etapa inicia-se com o levantamento de fatos ou evidências que nos direcionam a investigação que é realizada, inicialmente, através do levantamento de dados do histórico de utilização da área. Normalmente, a primeira fonte de pesquisa é o responsável legal pelo empreendimento ou área contaminada (CETESB, 2017).

O levantamento de documentos e relatos do passado da área é o primeiro passo para o entendimento das atividades produtivas desenvolvidas no passado, bem como, ter conhecimento do fluxograma de produção, matérias primas utilizadas, produtos, resíduos gerados e principalmente como eram manuseadas, armazenadas ou transportadas na área as

substâncias químicas. Com esse conhecimento procura-se evidências e acontecimentos de contaminações que possam ter ocorrido na área.

Ademais, é importante identificar o uso histórico da área, ou como as atividades podem ter variado ao longo de toda a vida útil de ocupação do local (CETESB, 2017). Com este objetivo são levantadas e analisadas licenças e autorizações que foram obtidas, bem como as infrações ambientais, quando for o caso. Dentre as informações que são buscadas tem-se: informações sobre produção, uso de água, resíduos, efluentes, matérias primas, produtos, acidentes, geologia, hidrogeologia, uso do solo e entorno, histórico de ocupação, problemas ambientais e outros (CETESB, 2017).

A pesquisa não deve ser limitada junto ao responsável legal, pois normalmente as pesquisas não são completas por falta de planejamento e intensidade ou mesmo pela ausência de registros históricos sobre a ocupação da área, principalmente se ela teve usos anteriores, ainda não identificados. É importante consultar fontes de informações como cartórios e juntas comerciais. O técnico e/ou empresa contratada, devem ser conhecedores do processo produtivo da área em questão, para se ter um bom desenvolvimento do MCA desta fase e identificação das incertezas no mesmo.

Esta etapa, junto com a Investigação Confirmatória, são obrigações a serem executadas para áreas consideradas como Áreas com Potencial de Contaminação em que ocorreu mudança de uso do solo ou com evidências de contaminação regional ou com atividades consideradas como prioritárias para licenciamento da CETESB e isso independentemente da solicitação ou não do órgão ambiental (SÃO PAULO, 2009).

5.1. O que deve ser definido no Modelo Conceitual da Avaliação Preliminar;

Em todas as etapas do gerenciamento de áreas contaminadas é necessário a elaboração do MCA, o qual propicia subsídios para o adequado gerenciamento da área em estudo. A NBR 16210/2013 (ABNT, 2013) estabelece os procedimentos e conteúdos mínimos para o desenvolvimento de modelos conceituais em áreas contaminadas.

O MCA é definido pela norma brasileira NBR 16210 como uma representação gráfica ou escrita de um sistema ambiental e os processos físicos, químicos e biológicos, que delimitam o transporte dos contaminantes a partir das fontes, até os receptores envolvidos (ABNT, 2013). Na execução da avaliação preliminar o MCA dessa etapa deve representar a situação atual da área quanto a possível contaminação e a relação com a vizinhança, deve contemplar os bens a

proteger, identificar as fontes de contaminação, as vias de transporte e o contato com as substâncias químicas de interesse.

A USEPA (2006) que diz que o MCA é uma ferramenta utilizada para compreensão completa da integração do meio físico com as fontes primárias e secundárias de contaminação e com as vias de exposição que os receptores podem ser impactados.

Para o desenvolvimento de um programa de amostragem consistente e representativo, o MCA inicial da área deve ser elaborado com a identificação espacial de todas as fontes potenciais de contaminação, identificação das substâncias químicas manuseadas e conhecimento das condições ambientais (e.g., tamanho da área, tipo de solo, corpos hídricos), além de uma avaliação crítica das incertezas totalmente relacionadas às informações mencionadas acima.

Definições corretas de como pode ter ocorrido uma contaminação a partir das fontes conhecidas e as incertezas relacionadas a outras partes da área, onde há disponibilidade de dados históricos, não permite descartar que também sejam identificados outras fontes potenciais/primárias de contaminação. O primeiro modelo conceitual será o instrumento que guiará a execução e continuidade de todos os trabalhos do Gerenciamento de Áreas Contaminadas (RIYIS, 2012). Além disso, ele está em constante mudança e atualização com a evolução do gerenciamento e do levantamento de novas informações sobre a área objeto da investigação a depender da escala da análise.

Atualmente, os procedimentos de Gerenciamento de Áreas Contaminadas do Estado de São Paulo, definidos pela Decisão de Diretoria nº038/2017/C (CETESB, 2017), e com base nas incertezas resultantes da identificação de todas as fontes potenciais de contaminação que existem no local, será realizada a classificação do modelo da seguinte forma: Modelo Conceitual 1 (MCA 1) em “A”, “B” ou “C”, sendo que a classificação é em função da qualidade de informações. A partir da classificação do modelo serão adotadas as estratégias de investigação que são definidas em Estratégia 1 ou 2, respectivamente em conformidade com o MCA (CETESB, 2017).

O MCA 1A consiste na situação em que foi possível identificar todas as áreas fonte existentes (atuais e pretéritas) obter dados e informações adequadas e completas para cada uma delas, permitindo a elaboração de um Modelo Conceitual (i.e., Estratégia 1) que possibilita identificar e localizar as fontes potenciais de contaminação (ou até mesmo fontes primárias de contaminação) as substâncias químicas de interesse associadas a cada uma dessas fontes as características dos materiais presentes em subsuperfície (aterro, solo, sedimento, rocha) ou uso e ocupação do solo na região onde a área se insere (CETESB, 2017).

O MCA 1B Se aplica à situação em que foram determinadas incertezas quanto à identificação, caracterização e localização de áreas fonte e/ou das fontes potenciais de contaminação associadas a essas áreas fonte. Para essa situação o Plano de Investigação Confirmatória deverá ser elaborado com base na Estratégia 2 que se caracteriza pelo emprego de métodos que se caracteriza pelo emprego de métodos de investigação que proporcionem informações sobre o meio físico ou sobre a natureza e a distribuição das substâncias químicas de interesse (Métodos de screening e geofísicos) ou que o plano de amostragem adote uma abordagem probabilística, de modo a possibilitar o direcionamento, ou o posicionamento adequado das amostragens. Nesse caso, a relação de substâncias químicas de interesse a serem investigadas deverá considerar todas as possibilidades que existiam para a área (CETESB, 2017).

O MCA 1C se aplica à situação em que não há informações sobre a localização e características das áreas fonte, situação em que deverá ser adotada a Estratégia 2 (CETESB, 2017).

A Estratégia 1, citada anteriormente, fundamenta-se em um plano de amostragem direcionado para substâncias químicas de interesse (SQI) e para o volume de solo, água subterrânea e vapores do solo com maior probabilidade de ter tido a sua qualidade alterada pelas fontes potenciais de contaminação identificadas nos estudos de avaliação preliminar (CETESB, 2017).

A Estratégia 2 estabelecida para MCA 1B ou 1C, discorre que as incertezas a respeito da identificação de todas as fontes potenciais, resultando em ser necessário tratar todo volume de solo e água subterrânea e vapores do solo da área, como uma população de interesse para ser amostrada de forma representativa. Com base nestas incertezas, deverá ser definida uma estratégia de investigação que possibilite uma avaliação representativa da área, ou seja, por meio da coleta de um número maior de amostras, seja pelo uso de métodos de investigação em tempo real ou pela aplicação de um plano de investigação com abordagem probabilística (CETESB, 2017).

5.2. A importância da escolha de uma boa estratégia de amostragem na execução da Investigação Confirmatória;

A Investigação Confirmatória consiste na etapa de confirmação ou não da existência da contaminação pela existência de substâncias de origem antrópica ou natural no solo e água

subterrânea em concentrações acima dos valores de investigação ou valores orientadores de intervenção (CONAMA, 2009; SÃO PAULO, 2009; CETESB 2017; ABNT, 2007).

Utilizando as diretrizes da avaliação preliminar, a elaboração de relatório para investigação confirmatória tem como objetivo, principalmente confirmar ou não a existência de contaminação nas áreas suspeitas. Os resultados obtidos nesta etapa são fundamentais para a identificação de áreas contaminadas e definição da continuidade do gerenciamento da área (DD 038, 2017 CETESB).

Durante a execução da etapa de avaliação preliminar, caso o MCA apresente incertezas quanto à localização exata das fontes potenciais/primárias, da identificação das SQI e a caracterização hidrogeológica da área de interesse, o plano de amostragem deve ser elaborado de maneira a compensar estas incertezas e ser representativo da situação ambiental da área. Para tanto, o design amostral deve ser desenvolvido de maneira a avaliar com exatidão a qualidade dos compartimentos ambientais potencialmente afetados pelas atividades que tenham sido desenvolvidas na área, utilizando com certeza métodos de investigação que proporcionem informações sobre o meio físico ou sobre a natureza e a distribuição das substâncias químicas de interesses.

A elaboração de um bom plano de amostragem deve ser baseada em um planejamento sistemático, que permita identificar com precisão os locais onde potencialmente ou comprovadamente ocorreu a liberação de substâncias químicas para este meio, porém, é necessário que estes locais estejam posicionados para que uma amostragem direcionada representativa possa ser realizada, o que como mencionado acima, nem sempre é uma informação que esteja disponível.

A abordagem convencional de investigação na maioria dos projetos, independentemente das incertezas do MCA, é focada na avaliação da qualidade da água subterrânea, a jusante das áreas potenciais e suspeitas conhecidas, e investigação da qualidade do solo nos mesmos pontos onde os poços de monitoramento (posicionados a jusante) são instalados.

Esta abordagem assume que nestes locais pode existir uma pluma em fase dissolvida com concentrações das SQI selecionadas, em concentração superior aos valores de orientação, e que uma vez que elas existam, esta amostragem irá permitir a identificação de uma potencial contaminação no local. Em relação ao solo, certamente a coleta normalmente é realizada sem nenhum embasamento científico para comprovar a sua representatividade. O atingimento dos objetivos do plano de amostragem passa a ser uma questão de probabilidade, porém sem sustentação científica.

A escolha de uma boa estratégia de amostragem na execução da etapa de investigação confirmatória, além de identificar os pontos realmente contaminados, evita investigações desnecessárias que geram custos que poderiam estar sendo utilizados para maior precisão na investigação de outros pontos da área com incertezas identificadas, além de não garantir a ausência de contaminação, quando ela não é identificada. Um plano de amostragem mal elaborado pode inclusive contribuir para criação de contaminação cruzada, resultando no espalhamento dos contaminantes e piorando o cenário da contaminação existente. A utilização de técnicas rápidas ou em tempo real geram um grau de incerteza menor e consegue-se subsidiar uma remediação mais rápida e eficaz.

5.3. Gerenciamento das incertezas geradas por coletas de dados históricos da área de interesse através da utilização de técnicas rápidas ou em tempo real

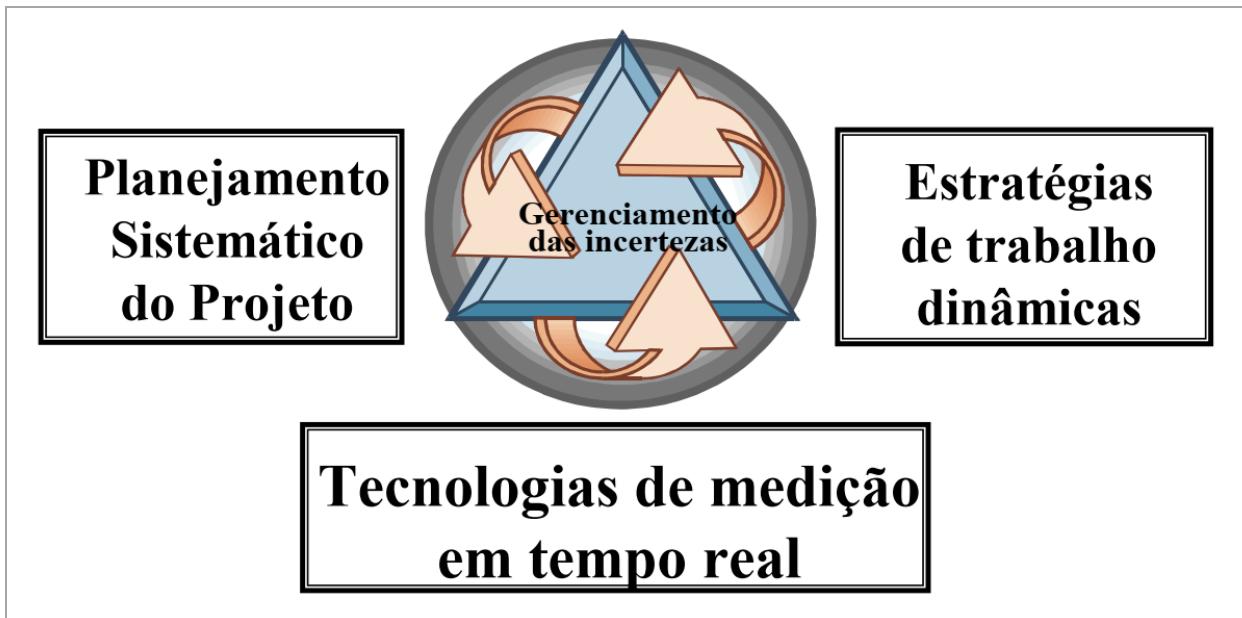
A falta de informações sobre o passado da área dificulta a definição dos volumes dos compartimentos ambientais que necessitam ser amostrados, para a verificação das hipóteses de que podem ter tido a sua qualidade alterada por atividades com potencial de contaminação desenvolvida na área no passado. A ausência destas informações pode ser gerenciada por meio da aplicação de estratégias dinâmicas de trabalho e tecnologias de medição em tempo real, que é a base da abordagem Tríade de investigação adotada pela USEPA (CRUMBLING, 2004; USEPA, 2006; AQUINO NETO, 2019). A Abordagem da Tríade é usada durante a caracterização e remediação do local para gerenciar a incerteza da decisão. Ele permite que os membros da equipe tomem decisões de projeto em relação à presença de contaminantes, localização, destino, exposição e redução de riscos. Essa abordagem tem como objetivo gerenciar as incertezas, ampliando a confiança nas decisões do projeto, relacionadas à presença de contaminantes, localização, destino, exposição e opções para redução do risco sejam feitas de forma correta, economicamente viável e tenha efetividade (USEPA, 2004; MILANI; CARVALHO, 2021).

Os elementos da Abordagem Tríade são (MILANI; CARVALHO, 2021):

- a) Planejamento sistemático ou estratégico, a fim de garantir a confiabilidade das tomadas de decisão;
- b) Estratégias dinâmicas de trabalho que permitem que os projetos sejam realizados da forma mais rápida e com menor custo, o que não seria obtido com o uso de métodos tradicionais de gerenciamento de áreas contaminadas;
- c) Resolução da investigação adequada à complexidade das fontes de contaminação, heterogeneidade do ambiente e da distribuição dos contaminantes.

- d) Uso de tecnologias de medição em tempo real, tornando as estratégias de trabalho mais dinâmicas e dando suporte a tomadas de decisão em tempo real (USEPA, 2004).

Figura 1 – Modelo representativo da abordagem Tríade.



Fonte: NETO, V. A.

As tecnologias de medição em tempo real são utilizadas para produzir dados breves e em número suficiente para afetar as decisões durante a execução dos trabalhos. A abordagem Tríade trabalha com dados chamados de segunda geração, que são compostos por um número significativo de amostras de custo menos elevado que possam guiar a escolha de poucas amostras de custo mais elevado. O número de amostras de custo menos elevado deve ser proporcional à heterogeneidade do meio e da distribuição da contaminação, e no trabalho em questão, a incerteza e/ou desconhecimento de todas as fontes potenciais de contaminação. Os métodos de investigação em tempo real permitem a obtenção de uma identificação e quantificação de determinadas um ou um grupo de substâncias químicas em amostras dos compartimentos ambientais, que podem ser executados em uma escala de tempo, que permite a revisão constante do modelo conceitual, e alteração da estratégia de investigação. Ainda que os resultados em algumas situações não sejam exatos e precisos, permite a coleta e análise de um número maior de amostras, e uma tomada de decisão sobre a localização e distribuição da contaminação. Comumente tratados como dados colaborativos. São utilizados para diminuir as incertezas e refinar o MCA, além de serem precisos na exatidão do direcionamento da coleta

de amostras que devem ser encaminhadas para análises químicas (RIYIS, 2012; RIYIS et al., 2013). A seguir, serão descritos os principais métodos de investigação e análise em tempo real comumente utilizados nas diferentes etapas do gerenciamento de áreas contaminadas.

5.4. EXEMPLO DE MÉTODOS DE CAMPO MAIS COMUNS PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

5.4.1. Análise de Vapores do solo;

A avaliação de vapores no ar do solo, tem como objetivo, identificar a presença de substâncias químicas de interesse (SQI), sendo elas voláteis (VOC) ou semivoláteis (SVOC), e em função do comportamento destas plumas de vapores, obter evidências sobre a identificação e o posicionamento de possíveis áreas-fontes no solo e água subterrânea para estes compostos, e auxiliando no direcionamento de coleta de amostras destes compartimentos ambientais para avaliação da sua qualidade.

As agências ambientais de todo mundo e muitas outras agências ambientais pelo Brasil, como a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), no Estado de São Paulo, recomendam uma avaliação da existência de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) no solo por meio da técnica denominada “*Soil Gas Survey*”. Segundo a CETESB (2017, p. 19), conforme a DD 38 *Item 4.1.3 – Avaliação Preliminar, Observação 3* “Nas áreas com MCA 1B ou MCA 1C, mas que tenha sido possível identificar a possibilidade de uso de compostos orgânicos voláteis (VOC), o Plano de Investigação Confirmatória deverá prever o mapeamento da distribuição desses compostos na fase vapor do solo, por meio de amostradores passivos ou por análises químicas realizadas em campo ou laboratório”.

De acordo com o plano de gerenciamento de CETESB, em áreas onde existe a possibilidade de que o solo ou a água subterrânea tenham sido contaminados por compostos orgânicos voláteis ou mesmo inorgânicos voláteis (mercúrio) é esperado alterações nas características físico-químicas do ambiente e o particionamento da massa das SQI para a fase dissolvida e fase vapor, que via de regra terão um volume com a qualidade alterada muito maior do que o volume de solo (fase residual e adsorvida), e que se movimenta à partir da fonte secundária em função do fluxo da água subterrânea (advecção) e à partir do particionamento da fase residual e fase dissolvida para a fase vapor. O volume da pluma em fase vapor dependerá da massa de SQI liberada e presente na zona não saturada e da extensão e concentração da pluma em fase dissolvida que tenha sido formada. À partir das fontes secundárias ocorrerá a expansão desta pluma de vapores devido ao processo difusivo de transporte dos vapores e gases

entre nos poros do solo (Lei de Fick), do ponto de maior concentração (junto à fonte secundária) para pontos de menor concentração, devendo ser considerado também o particionamento ocorrido à partir das plumas em fase dissolvida. A distribuição destes vapores em subsuperfície será controlada não somente pelo fluxo difusivo, mas também em função das heterogeneidades do meio físico e presença de caminhos preferenciais, naturais ou antrópicos que também devem ser gerenciadas na definição de um plano de amostragem para análise destes vapores. (JOHNSON, 2002).

Em casos extremos, os vapores acumulados podem representar riscos iminentes, como por exemplo, o de explosão ou toxicidade. Entretanto, na maior parte dos casos, são observadas baixas concentrações, que, em um longo tempo de exposição, podem incrementar o risco da ocorrência de efeitos crônicos à saúde humana (USEPA, 2002), o que significa que o método de análise destas amostras, deve possibilitar a quantificação de concentrações na ordem de parte por bilhão (ppb) preferencialmente.

A partir do fim da década de 90, o tema passou a receber maior atenção por parte das agências ambientais, principalmente nos Estados Unidos e na Europa, onde foram divulgados guias para orientar a condução de investigações focadas na avaliação da intrusão de vapores (MCHUGH; NICKELS, 2008).

No Brasil, a partir do início dos anos 2000, como por exemplo na adoção da metodologia Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) (CETESB, 2001), verificou-se que diversas áreas apresentavam situações potenciais de risco relacionadas à intrusão de vapores. Estas situações foram verificadas por meio da aplicação de modelos matemáticos e durante Avaliações de Riscos à Saúde Humana (ARSH), que utilizavam dados obtidos em amostras de solos e águas subterrâneas para prever concentrações de compostos orgânicos voláteis (VOC) presentes no ar de ambientes fechados. As Planilhas para Avaliação de Riscos da CETESB, também aplicadas em muitos casos do estado do Rio de Janeiro, estimam as concentrações de intrusão de vapores através do modelo de Johnson e Ettinger (1992), que considera dados específicos do solo local, as características físico-químicas das SQI, a profundidade da fonte de contaminação e as características construtivas das edificações (NICOLE BRASIL, 2016).

Os dados de vapor do solo são amplamente utilizados em projetos de investigação e remediação do local para delinear as plumas de vapores (VOC), como uma ferramenta de investigação em tempo real para refinar os esforços de amostragem de solo e águas subterrâneas, para rastrear o progresso da remediação do solo e para avaliar o caminho de intrusão de vapor (USEPA, 2009; ADEC, 2017).

O método de análise de vapores no solo permite obter uma visão geral da natureza e da extensão das contaminações de subsuperfície orgânica durante a avaliação do local com o objetivo de identificar a localização da(s) área(s) que possam ser associadas a fonte de contaminação secundárias de VOC.

Segundo o *Advisory Active Soil Gas Investigations* (AASGI, 2015) há diversos motivos pelos quais uma investigação de vapores no solo pode ser realizada e/ou uma única investigação pode ter múltiplos objetivos. Para cada investigação, os objetivos de qualidade de dados variam de acordo com as metas de cada investigação específica. Dentre os exemplos dos diferentes propósitos para realizar uma investigação de vapores no solo, estão:

- a) Determinar se ocorreram descargas de contaminantes que podem impactar no ar interno, ar externo e águas subterrâneas, como vazamentos de tanques de armazenamento aéreos ou subterrâneos, ou outra fonte de contaminação potencial ou primária;
- b) Determinar os padrões espaciais e a extensão da contaminação do solo e em fase dissolvida na água subterrânea, particionados para a fase de vapor;
- c) Projetar e monitorar o desempenho de um sistema de extração de vapor do solo;
- d) Mapeamento de plumas de vapor do solo para selecionar edifícios para monitoramento do ar interno;
- e) Criar um conjunto de dados para realizar uma avaliação de risco de intrusão de vapor usando fatores de atenuação genéricos ou um modelo matemático para estimar o ar interno concentrações de dados de gás do solo;
- f) Monitoramento do desempenho da remediação;

Existem dois métodos principais para a amostragem de vapores do solo: ativo e passivo. De modo geral, amostras ativas são coletadas de forma imediata por meio da captura de um determinado volume de ar do solo, por meio da utilização de equipamentos que criam um diferencial de pressão, bombas, seringas e recipientes com pressão negativa, etc. Estas amostras são coletadas por meio de sondas ou poços de monitoramento instalados em subsuperfícies.

Na amostragem passiva são utilizados dispositivos posicionados em subsuperfície que permitem a difusão e adsorção dos VOC. Com os resultados é possível o melhor direcionamento dos trabalhos posteriores, como por exemplo, a realização de coleta de solo, sondagens para coleta de amostras de água subterrânea com o equipamento de sondagem (*screenpoint*) e análise em tempo real, instalação de poços de monitoramento e posterior coleta de amostra de água subterrânea no poço de monitoramento instalado.

5.4.1.1. Método Ativo;

A investigação ativa de gases e vapores do solo é uma técnica na qual um volume de vapor é bombeado da zona vadosa para um dispositivo de coleta de amostra para análise química laboratorial (*in situ* ou em laboratórios fixos) ou *in situ* por analisadores portáteis. No entanto, ressalta-se que as amostras coletadas por método ativo, devem ser analisadas por métodos com limite de detecção adequados, como por exemplo, por meio de cromatógrafos portáteis (KORTE et al., 1992). No entanto, estes tipos de equipamentos podem não gerar dados representativos.

Uma das maiores vantagens do método ativo é a obtenção rápida dos resultados da análise realizada, o que dá mais agilidade ao mapeamento das plumas de vapores e, consequentemente, no progresso da investigação e no direcionamento para a coleta de amostras de outros meios, como solo e água subterrânea. No entanto, ressalta-se que o progresso da investigação podem variar com uma possível variação das concentrações ao longo do tempo.

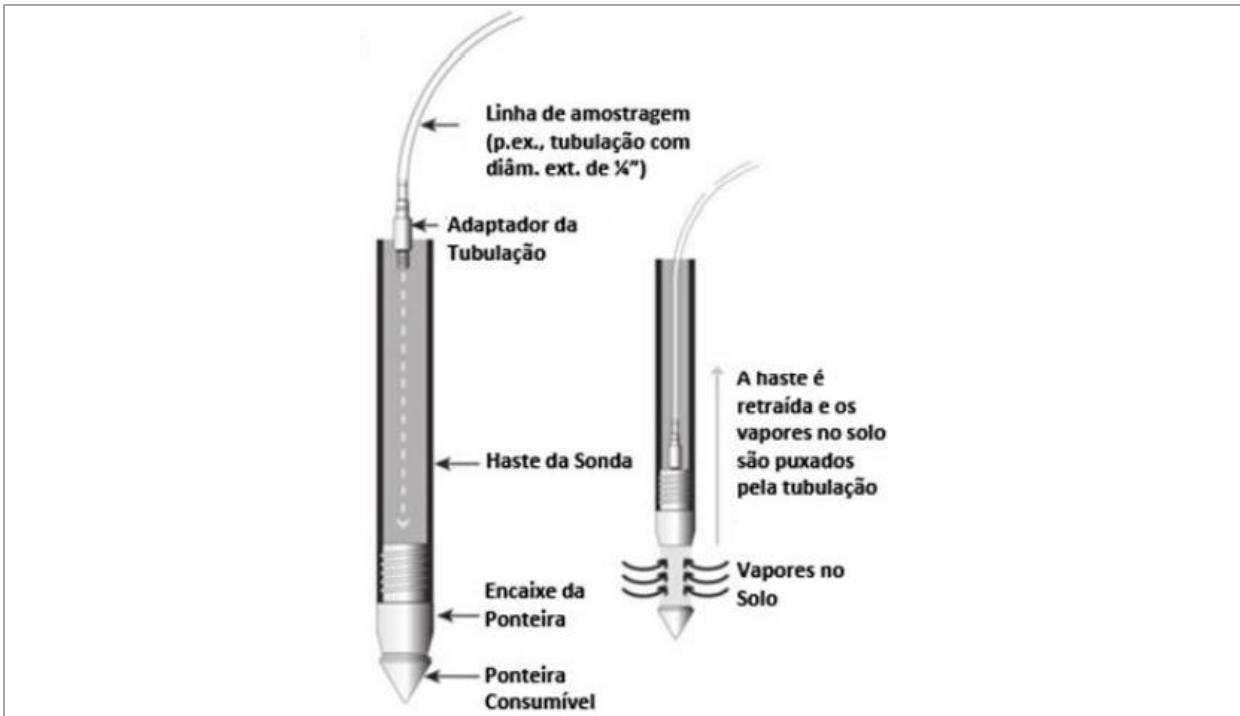
Em áreas com o nível da água mais profundo e zonas não saturadas espessas, a investigação ativa também é mais ágil em permitir um delineamento vertical das plumas de vapores, e melhorar ainda mais o modelo conceitual para identificação das fontes secundárias no solo e na água subterrânea. A existência de barreiras subsuperficiais e caminhos preferenciais podem fazer com que a distribuição dos vapores seja significativamente diferente da distribuição dos contaminantes no solo ou na água subterrânea (USEPA, 1997). Desse modo, é importante que esta investigação progride também para uma avaliação vertical em pontos com evidências a serem avaliadas, e com este objetivo, a investigação ativa apresenta vantagens significativas em relação aos métodos passivos.

A localização dos pontos de amostragem depende do nível do lençol freático e da estratigrafia do local. No caso do uso desta abordagem para melhorar o modelo conceitual desenvolvido na avaliação preliminar, com o objetivo de gerenciar incertezas a respeito da existência e localização das fontes primárias/secundárias que possam ter existido na área, ou para direcionar a amostragem de solo, água subterrânea ou vapores do solo junto a fontes potenciais lineares e extensas (e.g. tubulações subterrâneas) é necessário que os pontos de amostragem sejam posicionados em malhas regulares, com resolução (espaçamento dos pontos que compõe a malha regular) ajustada aos tamanho das fontes potenciais/primárias/secundárias definidas nas hipóteses do modelo conceitual e de gerenciamento das incertezas resultantes da sua interpretação correta.

Para execução da amostragem ativa dos gases e vapores do solo temos dois Sistemas de Monitoramento, o Permanente e o Temporário. O Sistema Permanente utilizado na condução de estudos de avaliação de risco (atenuação da pluma de vapores), onde se instala um poço de monitoramento permanente que permite a volta para realizar novas coletas e avaliar a variação temporal das plumas de vapor, já o Sistema Temporário é mais utilizado no auxílio do mapeamento da contaminação e normalmente instala o ponto, realiza a coleta da amostra e elimina o ponto de amostragem.

A amostragem temporária, foco do estudo, pode ser realizada através da Ponteira Retrátil, onde através do *Direct Push* uma haste de sondagem com a ponteira é cravada no solo e após cravar a haste até a profundidade desejada, retrai a haste e abre-se a ponteira. Conectada à superfície por tubo de nylon ou teflon (por dentro das hastes) de forma estanque, a coleta pode ser realizada conforme pode ser visto na Figura 2. Caso necessário coleta em diferentes profundidades a haste pode continuar sendo cravada até a próxima profundidade desejada, o que provoca o fechamento da ponteira retrátil. Uma desvantagem da ponteira retrátil é o fato de ser descartável, podendo ser um inconveniente, pois a haste é retraída para coleta e após a coleta a ponteira é descartada, sendo necessário sacar todo equipamento para reposição de uma nova ponteira a fim de continuar com o serviço. Ainda assim, a utilização de ponteiras descartáveis ligadas a tubulações de teflon ou polietileno até a superfície com a instalação de pré-filtro e selo anular para vedação da perfuração, também podem ser usadas para uma amostragem temporária e desmobilizada após a coleta.

Figura 2 - Esquema de uma ponteira retrátil.



Fonte: NETO, V. A.

O potencial de contaminação cruzada deve ser considerado ao usar a mesma haste para a coleta de amostras em múltiplas profundidades (HEER, 2017). Esta abordagem é muito comum quando as amostras de vapores são realizadas abaixo do piso, com a instalação de poços de monitoramento no piso perfurado, sem a instalação de pré-filtros e com a vedação da perfuração efetuada por uma luva de silicone, por exemplo.

A instalação de um poço de monitoramento desse padrão segue os seguintes passos conforme Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin® (2019) (Figura 3) de 11 de janeiro de 2019:

Figura 3. Vapor Pin® montado.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

- 1) Verificar a presença de obstáculos enterrados no local (e.g. tubulações, chicotes elétricos) antes de iniciar.
- 2) Utilizar aspirador seco/molhado para recolher os resíduos da perfuração.
- 3) Se necessário uma instalação permanente tipo “*flush mount*”, perfurar um buraco com diâmetro de 38mm (11/2 polegada) a pelo menos 44 mm (13/4 polegadas) na laje.
- 4) Perfurar um furo com diâmetro de 16mm (5/8 polegadas) na laje e aproximadamente 25mm (1 polegada) para dentro do solo para formar um espaço vazio.
- 5) Retirar a broca, limpar o furo com a escova de garrafa e retirar os resíduos soltos com o aspirador.
- 6) Após, colocar o Vapor Pin™ dentro do furo perfurado. em seguida, colocar o pequeno furo localizado na alça da ferramenta de extração/instalação sobre o Vapor Pin® para proteger a espiga e o encaixe de rosca, com o martelo de borracha, martelar o Vapor Pin® de leve para colocá-lo no lugar (Figura 4).

Figura 4. Instalação do Vapor Pin®.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

Deve-se certificar de que a ferramenta de extração/instalação esteja alinhada ao Vapor Pin® para evitar danos ao encaixe da rosca. Para instalações de montagem permanente (*flush mount*), desparafuse o acoplamento rosqueado da alça de instalação/extração e use o furo na extremidade da ferramenta no auxílio da instalação (Figura 5).

Figura 5. Instalação de montagem embutida.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

No momento da instalação, a manga de silicone formará uma pequena saliência entre a laje e o flange do Vapor Pin®. A seguir, deve-se colocar a tampa de proteção no Vapor Pin® para evitar perda de vapor antes da amostragem (Figura 6).

Figura 6. Vapor Pin® instalado.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

- 7) Para instalações de montagem embutida, recomenda-se cobrir o Vapor Pin® com uma tampa de montagem embutida.
- 8) Em seguida, deixe as condições do gás de solo embaixo da laje se equilibrem por 20 minutos ou mais antes da amostragem.
- 9) Retirar a tampa de proteção e conectar o tubo de amostra no encaixe estriado do Vapor Pin® (Figura 7).

Figura 7. Conexão de amostra do Vapor Pin®.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

- 10) Têm de se realizar testes de vazamento (e.g., monitoramento em tempo real dos níveis de oxigênio no gás de solo extraído debaixo da laje ou colocação de um reservatório de água ao redor do Vapor Pin®) (Figura 8).

Figura 8. Reservatório de água usado para detectar vazamento.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

11) A coleta da amostra do gás de solo deve ser feita embaixo da laje. Por fim, ao terminar a amostragem, substitua a tampa de proteção até a próxima amostragem. Se a amostragem estiver completa, extraia o Vapor Pin™.

a partir daí, o procedimento de extração da amostra se dá pelas seguintes etapas:

1) Retirada da tampa de proteção, seguido do rosqueio da ferramenta de instalação/extracão na rosca do Vapor Pin® (Figura 9).

Figura 9. Retirando o Vapor Pin®.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

Deve-se continuar girando a ferramenta para auxiliar na extração e depois retirar o Vapor Pin® do buraco (Figura 10).

Figura 10. Vapor Pin® extraído.



Fonte: Procedimento Operacional Padrão Instalação e Extração do Vapor Pin®, (2019).

2) O espaço vazio deve ser preenchido com cimento hidráulico e nivelado com a trolha ou espátula.

3) Antes da reutilização, a manga de silicone deve ser retirada e descartada. Em seguida, o Vapor Pin® deve ser descontaminado em água quente e lavado com Alconox®, em seguida, aquecido no forno a uma temperatura de 130° C.

Deve ser ressaltado que a amostragem de vapores abaixo do piso usando vapor ‘pin’, facilita muito o processo de instalação e amostragem, porém, a presença de caminhos preferenciais abaixo do piso pode resultar que as plumas de vapores nesta região não representem de forma precisa a posição das fontes secundárias, objetivo desta investigação, e portanto, a interpretação destes resultados deve ser realizada com critério. O recomendável seria um aprofundamento da investigação em um número menor de pontos, indicados por esta abordagem mais rápida.

Ressalta-se que as condições de vapor do solo subterrâneo são perturbadas durante a instalação de sondas de amostragem de vapor do solo, temporárias ou não. Em geral, sistemas de monitoramento temporários avançados com métodos manuais ou de cravamento direto resultam na menor perturbação das condições de vapor do solo e podem ser purgados e amostrados relativamente logo após a instalação. Sistemas de monitoramento permanentes resultam em maior perturbação do subsolo e requerem um tempo maior de equilíbrio (HEER, 2017), ou necessidade de realização de purga de um volume maior de vapores antes da amostragem, por exemplo, 3 vezes o volume da perfuração realizada para instalação do poço de monitoramento.

O tempo entre a instalação da sonda e a amostragem dependerá dos objetivos da investigação e dos requisitos de qualidade dos dados. Por exemplo, se um levantamento de vapor do solo for realizado usando pontos temporários para mapear a extensão de uma pluma de vapor, e a amostra não será utilizada na avaliação de risco ou decisões de encerramento do caso, então uma amostragem de 30 minutos após a instalação seria aceitável, ao invés de uma análise contínua, desde que se faça a purga de um volume do ar que permita a obtenção de amostras de ar representativas do solo no local. Para obter dados de qualidade para a tomada de decisão, as sondas permanentes de vapor do solo devem se equilibrar por pelo menos 24 (empurrão direto) a 48 (trados) horas antes da amostragem (HEER, 2017).

Outro ponto importante da amostragem ativa de vapor do solo é que os sistemas de monitoramento devem ser estanques e ser purgados de ar estagnado ou ambiente na tubulação e outros equipamentos e preenchidos com vapor do solo antes de coleta de uma amostra (HEER, 2017).

Além disso, a amostragem de vapor do solo tem limitações devido à natureza da perfuração, os investigadores podem não conseguir coletar amostras de materiais consolidados. Existem também desafios associados aos níveis de fluxo e vácuo em materiais de baixa permeabilidade, e a prevenção e detecção de vazamentos durante a coleta ativa de amostras podem ser complicadas (MCALARY et al., 2014a). Em condições de campo, como chuva, irrigação, baixa permeabilidade, litologia, as condições de perfuração podem afetar a capacidade de coletar amostras de gás do solo (CAL EPA, 2015).

A chuva diminui o volume dos poros preenchidos com ar no solo raso, limitando assim a difusão e transporte de contaminantes voláteis. Além disso, parte dos vapores podem ser dissolvido em águas pluviais que infiltram no solo à partir da superfície e podem potencialmente influenciar os resultados da amostragem de vapores do solo, mas estas questões somente terão importância em áreas abertas e não impermeabilizadas, cenário pouco comum em áreas industriais que tiveram fontes potenciais ou suspeitas de contaminação operando no local. Caso exista a possibilidade de deslocamento de ar limpo de áreas externas, para debaixo das construções fechadas e que potencialmente possam interferir na investigação de vapores do solo, é recomendável que a amostragem de vapores do solo não seja executada durante um evento de chuva significativo, o ideal seria o prosseguimento dos trabalhos após cinco dias sem um evento significativo de chuva. Da mesma forma, as áreas sujeitas à amostragem de vapores do solo devem estar livres de água parada ou acumulada pelo menos cinco dias antes da amostragem. Não realize amostragem de vapor do solo em valas ou depressões onde a água pode ter se acumulado (CAL EPA, 2015).

A umidade pode ter o efeito de influenciar as amostras de gás do solo. Se a umidade for observada na tubulação ou recipiente de amostra, o poço de vapor deve ser abandonado e um novo poço instalado. O arrastamento de umidade pode ser evitado por amostragem a uma distância suficiente do lençol freático ou evitando solos altamente saturados. Além disso, experiências com amostragem de vapor do solo indicam que a tubulação de diâmetro maior é menos suscetível ao entupimento por umidade e materiais de granulação fina (CAL EPA, 2015).

2.4.1.2. Método Passivo;

A investigação passiva de gases e vapores do solo é um procedimento de amostragem e análise química de compostos orgânicos voláteis e/ou compostos orgânicos semi-voláteis (SVOC).

Nesse tipo de investigação, são instalados amostradores passivos em perfurações efetuadas no solo com diâmetro variando de 1 a 1,5 polegada (pol), e com a profundidade variando de 0,10 a 1 metro (m) de profundidade, sendo necessariamente na zona não saturada do solo. Esta instalação a exemplo da investigação ativa, é realizada com o objetivo de melhorar o modelo conceitual desenvolvido na avaliação preliminar, gerenciar incertezas a respeito da existência e localização das fontes primárias/secundárias que possam ter existido na área, ou para direcionar a amostragem de solo, água subterrânea ou vapores do solo junto a fontes potenciais lineares e extensas (e.g. tubulações subterrâneas).

Para isso, é necessário que os pontos de amostragem sejam posicionados em malhas regulares, com resolução (espaçamento dos pontos que compõem a malha regular) ajustados aos tamanhos das fontes potenciais/primárias/secundárias, definidas nas hipóteses do modelo conceitual e de gerenciamento das incertezas resultantes da sua interpretação correta. É comum que os fabricantes destes equipamentos recomendem o uso de malhas com espaçamento variando de 5 até 40 m. Contudo, espaçamentos maiores que 10 metros não tem eficácia para atingir os objetivos mencionados, e que 5 metros deveria ser o espaçamento máximo para que não seja necessário complementações posteriores. O tempo de residência do amostrador no subsolo pode variar de 7 a 14 dias dependendo das características do site e objetivo do estudo.

Os tipos de contaminação detectados por essa tecnologia incluem derivados de petróleo, solventes, compostos organoclorados, nitroaromáticos, álcoois, explosivos, pesticidas, mercúrio, entre outros. Caso tais compostos estejam presentes na forma vapor nas proximidades do amostrador, eles difundem-se pela membrana e são absorvidos pelo material dos amostradores.

Se comparar as técnicas ativas, as amostragens passivas que utilizam materiais sorventes possuem vantagens tais como: o fácil manuseio, tamanho reduzido dos equipamentos e a possibilidade de adaptação a procedimentos de amostragem que requerem tempos de exposição superiores a 24 horas. Uma das vantagens de se ter o tempo de amostragens mais longas é a redução dos efeitos da variabilidade temporal e os resultados obtidos representam uma concentração média ao longo do tempo, além do volume de ar amostrado ser maior, e consequentemente, diminuir-se os limites de quantificação.

O impacto da variabilidade temporal diminui à medida que a duração da amostra aumenta, portanto, um amostrador passivo implantado em durações mais longas provavelmente exibirá menor incerteza geral de medição associada à variabilidade temporal do que os métodos convencionais implantados em durações mais curtas (STECK, 2013).

Os resultados de um estudo passivo de amostragem de vapores do solo são normalmente usados para orientar onde direcionar a coleta das amostras de solo, água subterrânea e vapores do solo. Bem como para eliminar as áreas onde não existem evidências de contaminação e que podem ser desconsideradas na investigação, ao menos no que diz respeito a contaminantes orgânicos voláteis (HAMAMIN, 2018).

O método de amostragem passivo é empregado, normalmente, em áreas bastante extensas onde as informações são limitadas e as fontes de contaminação ainda não foram identificadas. Além disso, por utilizar mais tempo que a amostragem ativa, este método é recomendado para os casos em que o solo impede o fluxo de ar necessário para a amostragem ativa, os compostos são numerosos e desconhecidos, os compostos de interesse são semi-voláteis ou de baixa volatilidade, ou ainda, como ferramenta para determinar onde amostras de solo ou água subterrânea devem ser coletadas durante avaliação de um local impactado (USEPA, 1997).

Para coletar amostras de gás do solo, um orifício de aproximadamente uma polegada de diâmetro deve ser realizado até a profundidade apropriada para atender aos objetivos da Investigação. O amostrador é instalado no orifício e coberto com um tampão de folha de alumínio e solo para selar o amostrador no solo (HAMAMIN, 2018).

Para locais cobertos por asfalto ou superfície de concreto, um orifício de aproximadamente 1 ½ polegada de diâmetro é perfurado através da superfície até os solos subjacentes. Uma broca de ½ a 1 de diâmetro pode então ser usada para avançar o orifício para aumentar a sensibilidade do método. A parte superior do orifício é protegida com um tubo de metal higienizado fornecido no kit, que irá revestir a perfuração na sua porção superior, para que ela não receba contribuição dos vapores acumulados abaixo do piso, e que podem ter se

distribuído por caminhos preferenciais, e não associados a contaminação do solo ou da água subterrânea. Depois de instalar o amostrador dentro do tubo de metal, o orifício é coberto com um tampão de folha de alumínio e um remendo de concreto fino para proteger efetivamente o amostrador (HAMAMIN, 2018).

O amostrador é enviado para o campo com um pedaço de arame enrolado ao redor do frasco e torcido ao redor do ombro do frasco para agilizar a recuperação do amostrador. Após o período de exposição, os amostradores são recuperados e enviados ao laboratório para análise. Não é necessário usar gelo ou conservantes durante o transporte, no entanto, os amostradores são lacrados e enviados sob procedimentos de cadeia de custódia.

Uma equipe de duas pessoas pode instalar cerca de 50 a 100 amostradores por dia, dependendo do número de locais de amostragem. Para recuperação dos amostradores, uma pessoa pode recuperar aproximadamente 50 amostradores por dia.

Amostradores passivos têm um custo por análise semelhante ao da amostragem convencional, no entanto, no geral o custo do programa pode ser menor para um grande número de amostras porque os protocolos são rápidos e simples, que resulta em menos trabalho e os amostradores são pequenos e leves, o que reduz os custos de envio. Assim, um levantamento passivo de gás do solo (PSG) pode ser uma alternativa economicamente viável para investigar a contaminação potencial do solo em locais de resíduos perigosos (EBERLE et al., 1996).

A utilidade do levantamento passivo de gás do solo (PSG) como uma ferramenta de investigação é bastante aprimorada ao relacionar o levantamento real de concentração de solo e água com o conjunto de amostradores implantados (ODENCRANTZ; O'NEILL; JOHNSON, 2009).

Os cartuchos adsorventes são hidrofóbicos, o que permite que os amostradores sejam eficazes mesmo em condições saturadas de água (O'NEILL, 2011). O uso de substitutos e padrões internos pelo laboratório durante a análise das amostras verifica que a umidade não é um problema durante a análise das amostras. Portanto, a água não afeta negativamente a adsorção de compostos em campo ou a análise dos amostradores no laboratório (HAMAMIN, 2018; ODENCRANTZ; O'NEILL, 2008).

O estudo realizado por Hamamin (2018) com o uso de amostradores passivos em uma refinaria de petróleo com o objetivo de identificar a(s) fonte(s) potencial(is), mapear a extensão da área do local com maior probabilidade de apresentar contaminação por hidrocarbonetos, teve como conclusão que a técnica de investigação passiva de vapores do solo foi muito eficaz na identificação da possível fonte e extensão lateral das plumas de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Os compostos de hidrocarbonetos aromáticos, que incluem Benzeno,

Tolueno, Trimetilbenzeno e xileno (BTEX), bem como TPH C 4 –C 9 e TPH C 10 –C 15 foram os principais constituintes detectados nas análises de gases do solo pelo laboratório da Beacon (HAMAMIN, 2018).

Em situações em que o abastecimento de água subterrânea foi impactado por compostos orgânicos voláteis (VOC), como tetracloroeteno (PCE), e a fonte não foi identificada, os custos para identificar a fonte e os padrões de migração da pluma podem ser extremamente altos. Os custos de uma investigação aumentam com o número e a profundidade das perfurações e o número de amostras que são coletadas e analisadas. Um investigador ambiental e o Departamento de Qualidade Ambiental do Arizona (ADEQ) utilizaram com sucesso pesquisas de vapores passivo do solo (PSG) para investigar os impactos de VOC nas águas subterrâneas e identificar possíveis fontes de impacto. Os resultados desse estudo apontaram que os levantamentos PSG são minimamente intrusivos, e mais amostras podem ser coletadas pelo mesmo custo quando comparados aos levantamentos ativos de gases do solo e programas convencionais de amostragem de solo e águas subterrâneas. O resultado é uma representação superficial da pluma contaminante e a localização dos “hot spots”, que são as fontes potenciais de contaminação secundária. Isso fornece uma melhor compreensão da natureza e extensão do impacto e permite uma investigação de subsuperfície focada, o que posteriormente reduz os custos de perfuração e amostragem (CLARKE et al., 2008; KOT-WASIK et al., 2007)

Apesar de sua história relativamente longa, a amostragem passiva ainda está em desenvolvimento. Ele tem muitas vantagens significativas, incluindo simplicidade, baixo custo, sem necessidade de equipamentos caros e complicados, sem requisitos de energia, operação autônoma e a capacidade de produzir resultados. Além disso, a amostragem passiva pode ser aplicada em áreas com MCA 1A e 1B pois é possível identificar todas as áreas fontes e fontes potenciais existentes ao longo do período de uso da área por atividades com potencial de contaminação (i.e., MCA 1A), embora dado algumas limitações da técnica, incertezas quanto à caracterização e a localização de todas as áreas fontes podem vir a ser identificadas (i.e., MCA 1B). Assim, a amostragem passiva é usada com mais frequência para a determinação de concentrações médias ponderadas no tempo e o tempo de resposta do amostrador é escolhido de acordo com a duração desejada do período de amostragem.

5.4.2. Método de IMMUNOASSAY;

O método de *Immunoassay* é um método analítico de campo que usa sistema biológico para medir analitos alvo, existem três categorias: Imunoensaios; Imunosensores; e Ensaios

baseados em enzimas que não requerem a ligação de um anticorpo a um analito alvo como antígeno.

Existem vários kits e métodos adaptados para algumas classes específicas de contaminantes ambientais e é uma tecnologia de campo que vem sendo aceita para uma série de contaminantes.

O método de Imunoensaio usa anticorpos para identificar e quantificar compostos orgânicos e um número limitado de analitos metálicos. A tecnologia é amplamente usada para análise química em campo (tempo real) porque os anticorpos podem ser altamente específicos para o composto ou grupo de compostos alvo, e os kits de *immunoassay* são relativamente rápidos e simples de usar (USEPA, 2018b)

Os imunoensaios usam processos bioanalíticos na detecção de analitos como lipídios, carboidratos e proteínas em soluções por meio da interação de um anticorpo (reagente) com um antígeno (substância química de interesse). Anos de estudos avançaram amplamente no desenvolvimento de imunoensaios que agora são usados, por exemplo, para detectar PAHs em amostras de solo e água (FELEMBAN; VAZQUEZ; MOORE, 2019).

A técnica de *Immunoassay* tem seu funcionamento através de anticorpos que foram desenvolvidos para se ligar a um composto alvo ou classe de compostos. O anticorpo imobiliza o composto alvo causando reações colorimétricas com outro reagente que é inserido, por meio de uma reação ácido base podendo identificar as concentrações do mesmo. A determinação da presença do composto é realizada através da comparação da cor desenvolvida de uma amostra desconhecida com a cor de um padrão conhecido, e sua concentração é determinada pela intensidade da cor no extrato obtido com a amostra. Essa intensidade da cor pode ser estimada visualmente e comparada aos valores de cor/concentração em um gráfico, porém pode ser medida também com mais precisão com um fotômetro ou espectrofotômetro e a medição comparada com um valor de referência.

Os imunossensores são criados através da integração de métodos de imunoensaio em microdispositivos. Como um dispositivo analítico compacto, um imunossensor apresenta uma superfície onde o complexo antígeno-anticorpo pode ser detectado e também convertido em sinais elétricos e biomecânicos por meio de transdutores. Os sinais finais detectados podem então ser processados, gravados e exibidos (POLLAP; KOCHANA, 2019).

As vantagens desses imunossensores em comparação com os métodos tradicionais de detecção de PAHs, como a cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS), são várias, incluindo a miniaturização de dispositivos instrumentais. Eles também precisam de compostos orgânicos mínimos, pequenas amostras de teste, pouco uso de solventes orgânicos e não

resultam em limpeza extensa devido à contaminação potencial (RHOUATI et al., 2016). Além disso, a técnica possibilita a análise de muitas amostras ao mesmo tempo e a análise in situ das concentrações de poluentes ambientais em uma amostra (RAMÍREZ; SALGADO; VALDMAN, 2009). Este tipo de sistemas permitiria uma triagem rápida de múltiplas amostras. A detecção de uma presença positiva de PAHs nas amostras indicaria a necessidade de novas análises em laboratório com técnicas analíticas mais padronizadas (FELEMBAN; VAZQUEZ; MOORE, 2019)

O ensaio imunossorvente enzimático (ELISA) é mais usado no campo devido à sua velocidade, sensibilidade, seletividade, longa vida útil e simplicidade de uso. Os anticorpos para o imunoensaio ELISA foram desenvolvidos especificamente para se ligar a um contaminante ou contaminantes ambientais incluindo alguns dos pesticidas de última geração, dioxinas e microcistinas (NUNES, 2005). A resposta seletiva é usada para confirmar a presença do(s) contaminante(s) nas amostras. Durante a primeira etapa do imunoensaio, as paredes de um tubo de ensaio podem ser revestidas com os anticorpos, ou os anticorpos podem ser introduzidos no tubo de ensaio utilizando partículas magnéticas ou de látex revestidas em quantidades conhecidas e pré-estabelecidas. Em segundo lugar, alguns dos contaminantes, ou抗ígenos, são combinados com uma enzima que reagirá com um agente colorimétrico para produzir uma mudança de cor que não interfira na capacidade do抗ígeno de se ligar aos anticorpos. A enzima marca o抗ígeno e permite a detecção da presença do抗ígeno. A solução que contém o抗ígeno marcado é chamada de conjugado enzimático. Quando o agente colorimétrico, ou cromógeno, é adicionado à solução, ele reage com a enzima do抗ígeno marcado para causar a formação de uma cor (USEPA, 2018b).

Em áreas de MCA, uma alternativa para o levantamento da contaminação ambiental são os kits de imunoensaio, que geralmente, incluem tubos de ensaio, o conjugado enzimático, o cromogênio, outras soluções necessárias e padrões de calibração. Caso os tubos de ensaio não forem revestidos com anticorpos, também é incluída uma solução contendo limalha de ferro ou partículas de látex revestidas com anticorpos. No caso de amostras sólidas, tais como solos e sedimentos, as mesmas precisam ser preparadas para análise. Além dos suprimentos básicos, alguns ou todos os equipamentos acessórios (Figura 11) podem ser necessários para extração e análise, dependendo do tipo de kits e técnicas utilizadas.

Figura 11 - Kit de imunoensaio completo, incluindo acessórios.



Fonte: NETO, V. A.

Embora projetado para uso em campo, a maioria dos kits de imunoensaio geralmente são usados em um veículo/trailer para preparação e análise das amostras, laboratório móvel ou outro local fixo, com o objetivo de organizar melhor a quantidade de equipamentos necessários e procedimentos executados em campo para análise, e também devido a alguns kits terem a necessidade de armazenamento sob refrigeração e as vantagens de trabalhar condições controladas de clima. O fabricante fornece instruções passo a passo para o método analítico a ser usado. A maioria dos kits de teste de imunoensaio segue um procedimento de "livro de receitas" que é projetado para permitir que um novato os use com proficiência. No entanto, é necessário algum treinamento no uso de alguns kits de teste, especialmente aqueles destinados à análise quantitativa. O treinamento pode ser obtido com o fabricante, geralmente no local de trabalho. No entanto, uma experiência em técnicas básicas de laboratório, como pipetagem, e a geração de curvas de calibração e cálculos é benéfica (USEPA, 2018b).

Comparado a uma análise formal em um laboratório fixo o imunoensaio no campo tem algumas vantagens, do tipo: velocidade de análise, relativa facilidade de uso, baixo custo por amostra, resultados em tempo real e variedade de contaminantes que podem ser analisados. Todos os suprimentos e reagentes necessários podem ser facilmente transportadas. Muitos testes podem ser realizados em uma pequena mesa ou balcão. Nenhuma eletricidade é necessária, a menos que um fotômetro ou espectrofotômetro seja usado (USEPA, 2018b).

Uma equipe de amostragem de campo pode ser treinada a usar um kit de teste de imunoensaio em um dia ou menos. Os kits de teste são projetados especificamente para fácil operação, embora um conhecimento de ciência ambiental e química seja útil (USEPA, 2018b).

Dependendo da matriz, é possível um rendimento de 30 a 60 amostras por dia. Pouca, ou nenhuma, preparação de amostra é necessária para amostras de água. O usuário, portanto, pode gerar dados enquanto o trabalho de campo está em andamento, reduzindo assim a probabilidade de que uma remobilização cara seja necessária (USEPA, 2018b).

O processo de preparação da amostragem em caso de amostras de água não precisa de um prefeito inicial, exceto se as mesmas estejam turvas, onde será necessária uma filtragem, desde que liberado pelo órgão regulador, já a amostra de solo não podem ser analisadas diretamente, elas devem ser preparadas. Os contaminantes devem ser extraídos de amostras sólidas para uma solução passível de análise, através da utilização de um solvente, geralmente metanol. Os fabricantes fornecem instruções passo a passo com os kits para orientar o usuário durante o processo de extração.

Durante o prefeito da solução passível de análise de amostra do solo, conforme citado no trabalho da USEPA (2018b), os solos argilosos muito finos e compactados podem não assentar rapidamente, e compactar os pequenos filtros usados em campo, levando à necessidade de vários procedimentos de filtração para produzir extrato suficiente para análise. Nesse caso, é uma boa prática usar materiais extras para extração de amostras. Solos ou sedimentos muito úmidos podem exigir preparação extra (secagem) para remover o excesso de água antes da análise.

O método de Imunoensaio tem algumas limitações tais como: conhecimento prévio dos analitos e possíveis interferências são necessárias para seleção do kit correto e saber usá-lo de maneira eficaz. Outra limitação é que os kits de teste de hidrocarbonetos de petróleo não funcionam bem para produtos de petróleo pesados, como óleo ou graxa de motor, ou para combustíveis de petróleo altamente degradados.

As técnicas de imunoensaio, apesar de sua alta seletividade e sensibilidade, são projetadas para serem compatíveis com um determinado analito, o que pode ser um problema na presença de vários PAHs, pois esse sistema seria apenas sensível a um tipo particular deles. Alguns analitos, como o Benzo(a)pireno (BaP), são de baixa imunogenicidade, e podem ocorrer em uma mistura de diferentes PAHs. Este fato, somado ao pequeno tamanho desses analitos, dificulta sua detecção (NEMI, 1998).

Alguns kits são projetados para classes de compostos (PAHs, por exemplo) e fornecerão uma concentração de PAH total, mas não indicarão as concentrações de compostos individuais.

No estudo de Felemban, Vazquez e Moore (2019), intitulado “*Future Trends for In Situ Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Sources: The Role of Immunosensing Techniques*”, os autores vislumbram os imunossensores como uma solução

baseada em campo para triagem ambiental para determinar as concentrações de PAHs em amostras contaminadas, que poderiam ser posteriormente analisadas usando cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS) uma vez que resultados positivos sejam detectados.

Durante a utilização dos kits de Imunoensaio alguns fatores podem interferir na detecção e quantificação de elementos em uma amostra tais como:

- a) Reatividade cruzada que é o grau em que um anticorpo se liga a uma substância diferente do seu alvo, o que geralmente ocorre quando diferentes compostos de estrutura semelhante ao do analito alvo podem se encaixar na "cadeia" de um anticorpo;
- b) Sensibilidade dos reagentes da amostra, incluindo anticorpos e cromógenos, à luz solar direta, que pode quebrar os reagentes ou causar uma alteração na reação colorimétrica e em consequência no resultado da amostragem.

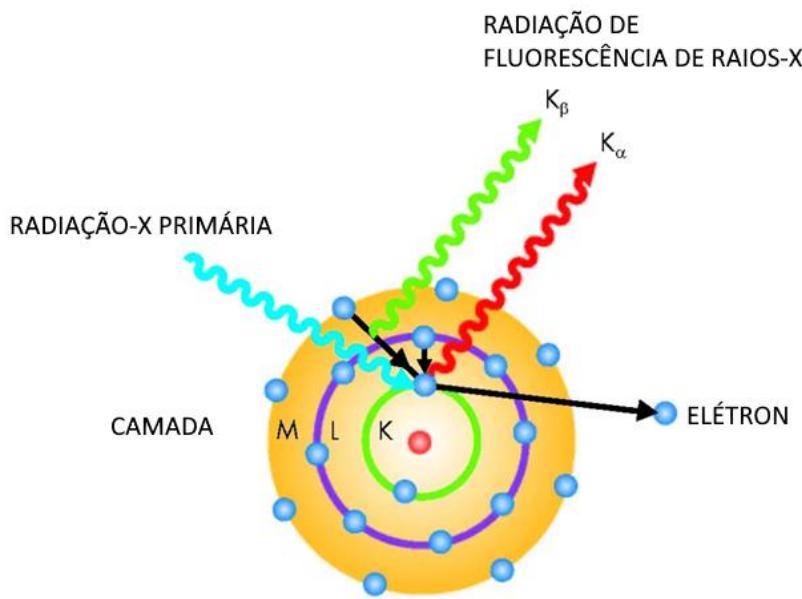
5.5. EXEMPLO DE MÉTODOS DE CAMPO MAIS COMUNS PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS.

5.5.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF, SIGLA EM INGLÊS)

Os princípios físicos da fluorescência de raio X envolvem a indução de transições eletrônicas utilizando radiações eletromagnéticas (e.g., raios-x) de modo que essas transições podem resultar na emissão de radiações X (i.e., fluorescência) com energia específica que permite tanto a identificação elementar (análise qualitativa; e.g. elementos metálicos) quanto na concentração da espécie (análise quantitativa). Mais especificamente, durante esse processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite inferir sobre a concentração na amostra analisada (Figura 12; JENKINS et al, 1995).

O XRF é uma técnica elementar não destrutiva para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras, como por exemplo, solos contaminados (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017). Essa técnica, baseia-se em princípios físicos da fluorescência X, em que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada (BERTIN, 1975).

Figura 12. Representação teórica da produção de radiação de fluorescência de raios-x.



Fonte: Adaptado de X-Ray Fluorescence Measuring Systems, Fischer ®.

A determinação elementar tanto quantitativa quanto qualitativa pode ser feita em equipamentos portáteis quanto em laboratório. Para medição, a amostra é posicionada na frente da janela da sonda. Isso pode ser feito de duas maneiras usando instrumentos portáteis: especificamente, *in situ* ou intrusivo. Se operado no modo *in situ*, a janela da sonda é colocada em contato direto com a superfície do solo a ser analisada, por exemplo. Quando um instrumento é operado no modo intrusivo, uma amostra de solo ou sedimento deve ser coletada, preparada e colocada em um porta-amostra e posicionado então na janela dentro de uma tampa protetora para análise. A análise da amostra é então iniciada expondo a amostra à radiação primária da fonte de radiação. Os raios X fluorescentes e retroespalhados da amostra entram pela janela do detector e são convertidos em pulsos elétricos no detector. O detector em instrumentos portáteis de XRF, geralmente são detectores de estado sólido. O número de contagens em uma determinada energia por unidade de tempo é representativo da concentração do elemento em uma amostra e é a base para a análise quantitativa. A maioria dos instrumentos são controlados por menus a partir de software embutido nas unidades ou de computadores pessoais. O tempo de medição de cada fonte é selecionável pelo usuário. Tempos de medição de fonte mais curtos (30 segundos) são geralmente usados para triagem inicial e delineação de pontos quentes, e tempos de medição mais longos (até 300 segundos) são normalmente usados para atender a requisitos de maior precisão e exatidão. Os instrumentos portáteis podem ser calibrados usando os seguintes métodos: internamente usando parâmetros fundamentais

determinados pelo fabricante, empiricamente com base em padrões de calibração específicos do local ou com base em razões de pico Compton. O pico de Compton é produzido por retroespalhamento da fonte de radiação. Alguns instrumentos podem ser calibrados usando vários métodos (USEPA, 2007).

Nesse sentido, aparelhos portáteis de XRF destacam-se como uma alternativa para métodos de investigação rápida, com alta precisão que melhoram a qualidade da avaliação preliminar. Por exemplo, pode ser usado em áreas MCA 1A e 1B pois é possível identificar todas as áreas fontes e fontes potenciais existentes em áreas superficiais com potencial de contaminação.

Os analisadores portáteis por XRF (Figura 13) em geral apresentam excelente desempenho e fornecem dados em tempo real para caracterização multi-elementar em amostras ambientais (e.g., solos, sedimentos, rochas e minérios). Além disso, nos últimos anos, os avanços tecnológicos que envolvem o uso de XRF permitem níveis de detecção cada vez mais sensíveis, além de reduzir de forma considerável a duração dos testes de análise. Dentre as principais vantagens dos analisadores portáteis por XRF estão:

- Medidas diretamente na superfície exposta permitindo uma ampla e rápida capacidade de cobertura de áreas contaminadas, aumenta a densidade da amostragem e antecipa o cronograma de tomada de decisões.
- Medidas em amostras preparadas, concentrando-se nas principais anomalias ou elementos de interesse.
- Medidas em amostras armazenadas em sacos plásticos com pouco e nenhum preparo prévio.
- A avaliação preliminar com XRF ajuda a selecionar a amostra prioritária para análise laboratorial, maximizando os orçamentos analíticos, bem como na aquisição rápida de um diagnóstico do cenário de contaminação.

Figura 13. Exemplo da utilização de um analisador elementar com XRF em campo.



Fonte: OLYMPUS CORPORATION ©.

Dessa forma, a técnica de análise elementar por XRF apresenta-se como uma ferramenta altamente viável que atende ao Art. 23 da resolução do CONAMA (2009) que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Deve ser ressaltado que estas características destes equipamentos, permitem uma análise química rápida, com precisão e exatidão comparáveis aos ensaios laboratoriais realizados em laboratórios fixos, desde que as amostras sejam secas e peneiradas, e que a calibração seja realizada de forma adequada. Isto faz com que os dados gerados possam ser usados não só para identificar anomalias, mas para tomada de decisão a respeito de contaminação e análise de risco, desde que utilizados em conjunto com resultados analíticos de algumas amostras pareadas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A etapa de Avaliação Preliminar é o primeiro passo para a avaliação de uma área com potencial de contaminação que deve ser demandada pelos órgãos ambientais gerenciadores para verificação da existência de contaminação.

A Avaliação Preliminar como já foi dita anteriormente, raramente permite a identificação completa das características de uma área industrial complexa e com um histórico antigo de desenvolvimento de atividades com potencial de contaminação. É comum que os estudos desenvolvidos nestas áreas partam de um MCA incompleto para o desenvolvimento de um plano de amostragem para a investigação confirmatória representativa das alterações de

qualidade que possam existir na área. É comum que mesmo diante deste fato, que a contaminação seja confirmada e a área avance para outras etapas do processo de gerenciamento da contaminação, porém, com falhas que persistem ao longo deste processo, e que levam a erros na definição de medidas de intervenção que se mostrem necessárias. Por este motivo, os regulamentos mais atuais colocam grande ênfase na necessidade de melhorar a avaliação preliminar e no gerenciamento das incertezas sobre terem ou não sido identificadas todas as áreas fontes e fontes potenciais de contaminação nos estágios iniciais do processo de gerenciamento, pois isto certamente resultará no encurtamento no período de gerenciamento necessário para a solução da situação.

No regulamento de Gerenciamento de Áreas Contaminadas vigente no Estado de São Paulo definidos pela Decisão de Diretoria nº038/2017/C (CETESB, 2017), essas incertezas sobre o histórico da área devem necessariamente ser identificadas, e gerenciadas no plano de amostragem. Estas áreas são classificadas como MCA 1B ou 1C e a estratégia estabelecida deverá ser a Estratégia 2 de investigação, que possibilita uma avaliação representativa da área, ou seja, por meio da coleta de um número maior de amostras, seja pelo uso de métodos de investigação em tempo real e refinamento do MCA, ou pela aplicação de um plano de investigação com abordagem probabilística e coleta de amostras para análise em laboratórios acreditados

Com o intuito de gerenciar as incertezas do MCA Preliminar e plano de amostragem da fase confirmatória o mais próximo da realidade, aumentando a confiabilidade das decisões do projeto, relacionadas à presença de contaminantes, localização, destino, exposição e opções para redução do risco, além de otimizar os gastos da investigação, a sugestão é a aplicação de estratégias dinâmicas de trabalho e tecnologias de medição em tempo real conforme abordagem “TRIAD” durante a Investigação Preliminar.

A coleta de um número maior de amostras deve prever que as metodologias de obtenção das amostras sejam rápidas e que a resposta analítica ocorra no prazo mais curto possível, que permita uma revisão sequencial do modelo conceitual, enquanto a investigação está em andamento, e que os dados obtidos sejam importantes para a decisão a ser tomada. Algumas técnicas rápidas ou de medição em tempo real podem ser aplicadas para gerenciamento dessas incertezas e direcionar a amostragem na fase confirmatória que é um procedimento mais demorado, às vezes mais custoso também, através do levantamento um maior número de pontos, além de serem dinâmicas, podendo tomar ações no campo e mudar as estratégias de investigação em um curto prazo, ao contrário das metodologias convencionais onde o

planejamento é realizado no escritório e a execução é feita conforme planejado, sem levar em conta as observações e dados gerados no campo.

As técnicas de investigação que discutimos neste trabalho são exemplos de técnicas rápidas de investigação que são utilizadas para facilitar a possibilidade de aumentar o número de resultados analíticos, ainda que sem a precisão e exatidão necessárias para o processo de decisão, mas gerando dados que permitem coletar um número menor de amostras, direcionadas para volumes de compartimentos ambientais (solo, água subterrânea, vapores do solo) com maior probabilidade de apresentar a presença de alteração de qualidade significativa para a decisão a respeito da existência de contaminação.

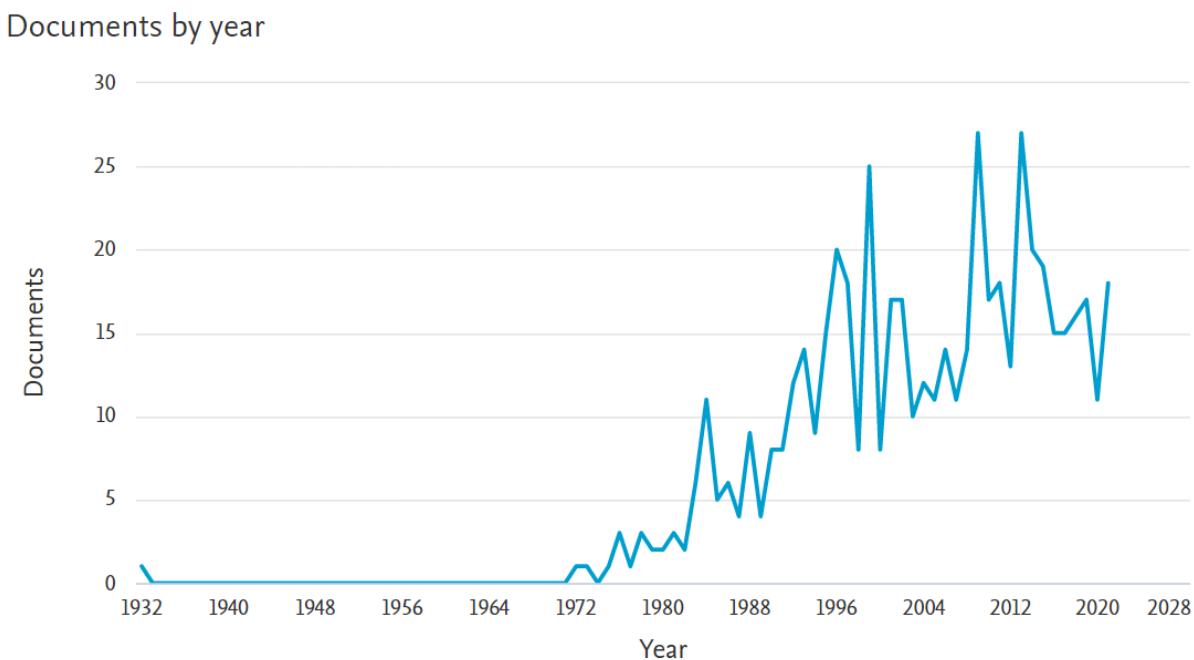
A escolha do método a ser utilizado vai depender das características da área, do objetivo do levantamento e do nível de incerteza que se tem na área. Cada método tem seus benefícios e limitações (Tabela 1). A escolha de um ou mais método pode ser necessário com intuito de ter um plano de amostragem fidedigno da área em estudo e ser mais assertivo nas medidas que deverão ser tomadas e para elaboração de modelos conceituais. Nesse sentido, neste estudo abordamos diferentes métodos que podem ser utilizados para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos comumente considerados nas investigações de passivos ambientais.

Tabela 1 – Principais vantagens e desvantagens dos métodos abordados.

Método	Vantagem	Desvantagem
Método ativo de análise de vapores do solo	Rapidez e mobilidade o que permite a execução de várias amostras em um dia. Muito rápido e fácil de se instalar, não precisa de muitos equipamentos, fácil de transportar pois tem tamanho reduzido Resultados indicam uma concentração média ao longo do tempo, sendo assim, é indicado se associar a métodos intrusivos.	Sensível a umidade uma vez que favorece a difusão e o transporte de contaminantes voláteis.
Método passivo de análise de vapores do solo		Demora para receber os resultados (escala de dias), pois o amostrador requer exposição de dias em campo.
<i>Imunoassay</i>	Obtenção de resultados em tempo real, em um número elevado de amostras por dia.	Necessidade de conhecimento prévio do contaminante, uma vez que, cada kit é próprio para cada tipo de contaminante
Fluorescência de raios-x com equipamentos portáteis	Portabilidade, facilidade de uso, alta velocidade, alta precisão em tempo real e detecção não destrutiva; Medidas diretamente na superfície exposta permitindo uma ampla e rápida capacidade de cobertura de áreas contaminadas;	Alto custo de aquisição;
	Medidas em amostras preparadas ou armazenadas em sacos plásticos com pouco e nenhum preparo prévio;	A XRF também sofre de efeitos de matriz significativos que podem tornar a calibração problemática. Os métodos de calibração para XRF incluem o uso de padrões combinados com matrizes, adição de um padrão interno à matriz da amostra, diluição para reduzir os efeitos da matriz e fusão de padrões e amostras com um fluxo adequado.

Os métodos de análise de vapor do solo podem ser utilizados para avaliar possíveis fontes de VOC e SVOC e auxiliar no mapeamento da sua distribuição. Além disso, a análise de vapor do solo é umas das técnicas mais amplamente difundidas e estudadas (Figura 14). Atualmente, na base de dados da Scopus, existem cerca de 553 trabalhos que envolvem estudos sobre técnicas de vapor do solo para avaliação de contaminação ambiental.

Figura 14. Número de documentos recuperados da base de dados da Scopus® sobre estudos envolvendo técnicas de análise de vapores do solo.



Fonte: Autor

O método ativo de análise de vapores do solo além de ser uma técnica rápida e de fácil mobilidade o que permite a execução de várias amostras em um dia. Essa técnica tem a vantagem de se, associado a um cromatógrafo de campo os resultados serem qualitativos e são obtidos em tempo real, o que permite uma investigação dinâmica com tomadas de decisões mais rápidas. Outra vantagem é que esse método pode fazer análises em várias profundidades, porém tem também as suas limitações, tal como realizar uma análise em material de baixa permeabilidade devido aos níveis de fluxo e vácuo. O método ativo não é indicado se executar em época de chuvas ou com umidade, uma vez que, nessas condições a difusão, o transporte de contaminantes voláteis fica limitada. É importante lembrar que a seção filtrante deve estar estanque para que, durante a coleta, o ar amostrado venha do solo e não de outras fontes que não interessam ao projeto. Outro ponto importante para uma boa coleta é que após a instalação do poço deve-se aguardar o equilíbrio do poço, que se o mesmo for temporário é menor o prazo, e também deverá ser realizada a purga antes da coleta da amostra.

O método passivo de análise de vapores do solo como no método ativo tem vantagens e limitações. As suas vantagens são: é muito rápido e fácil de se instalar, não precisa de muitos equipamentos, fácil de transportar pois tem tamanho reduzido, porém o resultado demora alguns dias para sair, pois o amostrador requer exposição de dias em campo, depende do amostrador e

objetivo do projeto, e após a coleta precisa levar para laboratório para obtenção dos resultados. Por ficar uns dias em campo tem a vantagem da redução dos efeitos da variabilidade temporal e são indicados para solos de baixa permeabilidade e compostos de baixa volatilidade. Os resultados obtidos em amostras coletadas no método passivo representam uma concentração média ao longo do tempo, sendo assim, é indicado se associar a métodos intrusivos.

O método de *Imunoassay* é recomendado para a investigação de solo em áreas onde se desconhece com precisão as fontes potenciais/primárias de contaminação por substâncias orgânicas pesadas, pouco ou praticamente insolúveis, e que não geram plumas de vapores ou plumas de contaminação em fase dissolvida, mas onde é necessário a identificação das fontes secundárias de contaminação devido ao uso futuro da área e possibilidade de existência de contaminação do solo potencialmente associadas a riscos agudos (curta exposição) e a vias de contato direto com os contaminantes.

Estes métodos permitem a obtenção de resultados em tempo real, em um número elevado de amostras por dia, tem também um custo baixo por amostra e não depende de eletricidade para execução, além do kit ser fácil e rápido de usar.

Suas desvantagens são ter que se ter o conhecimento prévio do contaminante, uma vez que, cada kit é próprio para cada tipo de contaminante, pode-se ter problema com a reatividade cruzada, que é quando um composto de estrutura semelhante ao contaminante alvo se liga ao anticorpo existente no amostrador e sensibilidade dos reagentes da amostra à luz solar direta, que pode quebrar os reagentes ou causar uma alteração na reação colorimétrica e em consequência no resultado da amostragem.

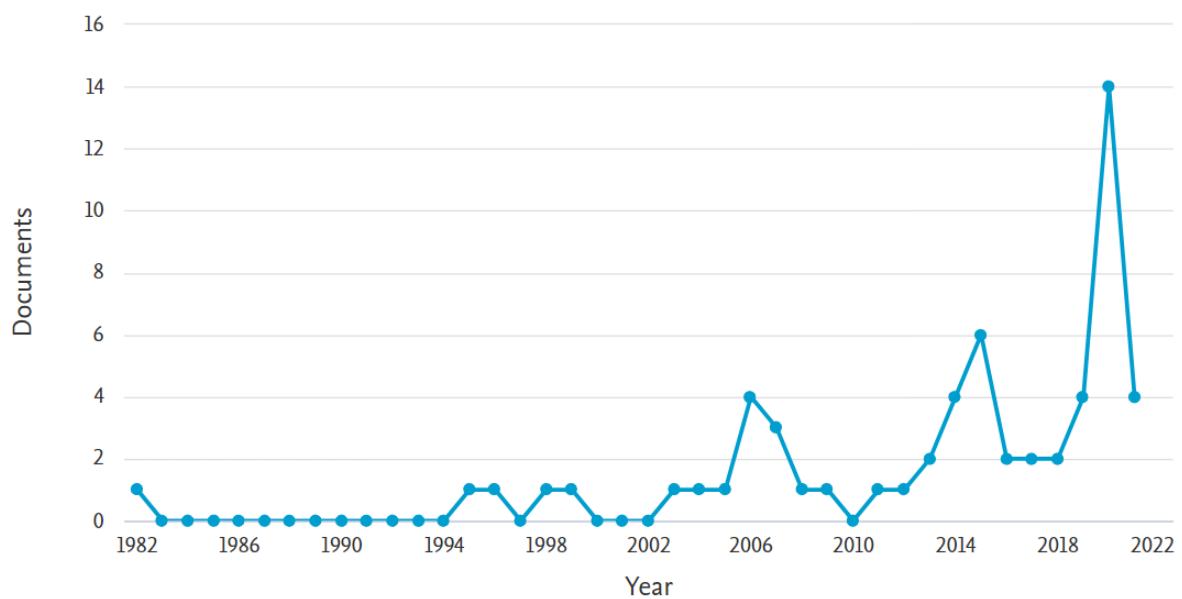
Estas vantagens permitem um mapeamento preciso e com alta resolução das áreas de hot spots identificadas por meio da aplicação de malhas regulares, ou mesmo para serem usados para análise de amostras de solo multi-incremento, identificação de volumes de solo com maior suspeita de apresentarem hot spots importantes, e que precisam ser avaliados por amostras discretas. Uma vez que este método apresenta precisão e exatidão compatíveis com as decisões de risco a serem tomadas, é possível a sua utilização para gerenciar as incertezas do MCA obtido na avaliação preliminar, mas já no desenvolvimento de uma investigação confirmatória dinâmica.

Dentre as técnicas para análise de contaminantes inorgânicos, principalmente os de superfície, os métodos de espectroscopia multi-elementar, como por exemplo, XRF, e as técnicas colorimétricas, destacam-se como ferramentas rápidas para serem adotadas nos programas de GAC.

Nesse sentido, apesar do uso do XRF para determinação da concentração de elementos potencialmente tóxicos apresentar vantagens como: não ser destrutiva para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos e que pode empregada em uma ampla variedade de tipos de amostras, como por exemplo, solos contaminados (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017), essa técnica ainda é pouco explorada. De fato, uma busca bibliográfica na base de dados da Scopus®, há apenas 61 trabalhos que envolvem o uso de XRF para avaliação de contaminação ambiental (Figura 15).

Figura 15. Número de documentos recuperados da base de dados da Scopus® sobre estudos envolvendo o uso de XRF para determinação contaminação ambiental.

Documents by year



Fonte: Autor

No entanto, ressalta-se que a concentração de teores totais de SQI (e.g., elementos potencialmente tóxicos) que pode ser obtida pela técnica de XRF é um dos principais parâmetros considerados na legislação do CONAMA que dispõe sobre critérios e valores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009). Além do CONAMA, a CETESB também apresenta suas próprias diretrizes e valores orientadores para solo e água subterrânea a partir das concentrações de substâncias químicas inorgânicas (e.g., metais pesados) derivadas por meio de critérios numéricos e dados existentes na literatura científica internacional, para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e o gerenciamento de áreas

contaminadas (CETESB, 2022a). Dessa forma, a técnica de XRF devido a sua elevada precisão, e análise em tempo real, características fundamentais nas tomadas de decisão sobre a necessidade de adoção de medidas de intervenção.

A compilação e a interpretação das informações obtidas a partir de uma técnica ou conjunto de técnicas durante a realização da Avaliação Preliminar devem ser consubstanciadas e apresentadas em um documento denominado Relatório de Avaliação Preliminar (CETESB, 2022b). Portanto, neste estudo, foi levantado um compilado de técnicas de avaliações rápidas que buscam fazer o levantamento das informações existentes para avaliação preliminar de áreas potencialmente contaminadas, com foco nas técnicas que possam fornecer dados em tempo real para uma validação preliminar mais rápida e precisa.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido às incertezas geradas após a elaboração do MCA preliminar e do plano de amostragem confirmatória, por falta de informações e/ou até mesmo por falta de comprometimento de alguns responsáveis legais e técnicos contratados, os mesmos precisam de um aprimoramento do MCA preliminar e do plano de amostragem confirmatória garante uma qualidade na investigação, evitando assim, investigação desnecessárias de áreas (custo indevido) ou até mesmo a falta de investigação de certos pontos que não foram identificados.

Uma forma de gerenciar as incertezas devido à falta de informações e histórico de uma área é realizando o máximo de amostragem possível e de preferência que seja com o uso de tecnologias de medição em tempo real, o que torna as estratégias de trabalho mais dinâmicas, e dá suporte a tomadas de decisão em tempo real. A escolha de qual técnica de medição em tempo real utilizar é muito importante o conhecimento do meio físico da área em estudo, e ter um certo conhecimento sobre as SQI de interesse, sendo assim é muito importante a utilização de outras técnicas de investigação em conjunto com as mesmas.

Após o levantamento das técnicas discutidas nesse trabalho foi verificado que as mesmas podem ajudar na redução das incertezas do MCA obtido na avaliação preliminar e em consequência traçar um melhor Plano de Amostragem Confirmatória. Na verdade, concluiu-se que em função das características das técnicas discutidas neste trabalho, apenas a investigação passiva de vapores, ou a investigação ativa de vapores com o uso de equipamentos de medição menos precisos (analisadores portáteis por exemplo), seriam recomendadas para a melhoria do MCA previamente ao desenvolvimento do plano de amostragem da investigação confirmatória.

A amostragem ativa de vapores com o uso de cromatógrafos mobilizados para campo, o uso do XRF para metais e Imunoassay para análise de substâncias orgânicas, permitem a utilização destes métodos em planos de amostragem da investigação confirmatória, como dados colaborativos obtidos em tempo real para o direcionamento de amostras adicionais para análise em laboratórios somente dos locais que apresentaram incerteza a respeito da contaminação, pois estes métodos já permitem a tomada de decisão a respeito da contaminação em campo para a maioria das situações em que estas SQIs são de importância para o processo de tomada de decisão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASGI - ADVISORY ACTIVE SOIL GAS INVESTIGATIONS. California Environmental Protection Agency Department of Toxic Substances Control Los Angeles Regional Water Quality Control Board San Francisco Regional Water Quality Control Board, July, 2015.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-1: Passivo Ambiental em solo e água subterrânea – Parte 1: Avaliação Preliminar**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2007.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16210: Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas — procedimento**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2013.
- ABOYEJI, Olatunji Sunday; EIGBOKHAN, Stephen Femi. Evaluations of groundwater contamination by leachates around Olusosun open dumpsite in Lagos metropolis, southwest Nigeria. **Journal of Environmental Management**, vol. 183, p. 333–341, Dec. 2016. DOI 10.1016/j.jenvman.2016.09.002.
- ADEC. Vapor Intrusion Guidance for Contaminated Sites. **Department of Environmental Conservation**. Division of Spill Prevention and Response Contaminated Sites Program, 2017
- AQUINO NETO, V. **Técnicas de Investigação de Áreas Contaminadas: aula 13**. São Paulo, 2019.
- BAIRD, C. **Environmental chemistry**. Nova Iorque: W.H. Freeman, 1997. cap. 9.
- BERTIN, Eugene P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. Boston, MA: Springer US, 1975. DOI 10.1007/978-1-4613-4416-2.
- BISWAS, A. K.; KAKARIA, V. K.; QURESHI, T. A.; BORANA, K.; MALIK, Neetu. Seasonal Variation in Physicochemical Parameters and Heavy Metals in Water of Upper Lake of Bhopal. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, vol. 86, no. 2, p. 168–174, 19 Feb. 2011. DOI 10.1007/s00128-010-0172-0.
- BRASIL. **Resolução do CONAMA nº 357, 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, 2005.
- CAL EPA, California Environmental Protection Agency. **Advisory – Active Soil Gas Investigations**. California Environmental Protection Agency, 2015. Disponível em: <https://dtsc.ca.gov/wp-content/uploads/sites/31/2021/11/VI_ActiveSoilGasAdvisory_FINAL_a.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2021
- CAMPANER, Veridiana Polvani; LUIZ-SILVA, Wanilson. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, vol. 32, no. 1, p. 146–152, 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000100028.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria N° 038/2017/C, de 17 de fevereiro de 2017. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o

Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo:** seção 1: Poder Executivo, v. 28, n. 127, p. 47-52, 10 fev. 2017.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** 1. ed. São Paulo: CETESB, 1999.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Seção 5.1: Introdução – Avaliação Preliminar** In: Áreas contaminadas. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/avaliacao-preliminar/introducao-avaliacao-preliminar/> acessado em Fevereiro de 2022b.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores para solo e água subterrânea.** In: Qualidade do solo. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/> acessado em Fevereiro de 2022a.

CLARKE, J. N. et al. Application of passive soil gas technology to determine the source and extent of a PCE groundwater plume in an urban environment. **Remediation Journal**, v. 18, n. 4, p. 55–62, 2008.

COCHRAN, W.G.; MOSTELLER, F.; TUKEY, J.W. **Principles of sampling.** Journal of the American Statistical Association, v. 49, p. 13-35, 1954.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. 420. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil:** seção 1, nº 249, Brasília, DF, p. 81-84, 30 dez. 2009.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA EM AGROPECUÁRIA. ECOÁGUA (**Convênio SRH/MMA/EMBRAPA/BIRD n. 475/98**), Brasília, DF, 2001.

FELEMBAN, S.; VAZQUEZ, P.; MOORE, E. Future Trends for In Situ Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Sources: The Role of Immunosensing Techniques. **Biosensors**, v. 9, n. 4, p. 142, dez. 2019.

GILBERT, R. O. **Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring.** Richland: Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), 1 jan. 1987.

HAMAMIN, D. F. Passive soil gas technique for investigating soil and groundwater plume emanating from volatile organic hydrocarbon at Bazian oil refinery site. **The Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 1485–1498, 1 maio 2018.

HEER, H. E. AND E. R. **Section 7: Soil Vapor and Indoor Air Sampling.** HEER Office's: Honolulu, 2017. Disponível em: <<https://health.hawaii.gov/heer/2012/10/01/draft-tgm-update-section-7-soil-vapor-and-indoor-air-sampling/>>. Acesso em: 8 dez. 2021

JENKINS, R.; GOULD; R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

JOHNSON, P.C. "Sensitivity Analysis and Identification of Critical and Non-Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapor Intrusion Model." **API Soil and Groundwater Research Bulletin** No. 17. API. May, 2002.

KORTE, Nic; WAGNER, Sandra; NYQUIST, Jon. Choosing an appropriate soil-gas survey method. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 21, no. 1, p. 27–35, Apr. 1992. DOI 10.1007/BF00400055.

KOT-WASIK, A. et al. Advances in passive sampling in environmental studies. **Analytica Chimica Acta**, v. 602, n. 2, p. 141–163, 29 out. 2007.

MCALARY, T. et al. Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs- part 1: theory. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 3, p. 482–490, 26 fev. 2014a.

MCALARY, T. et al. Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs--part 3: field experiments. **Environmental Science. Processes & Impacts**, v. 16, n. 3, p. 501–510, mar. 2014b.

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

MILANI, M. G.; CARVALHO, A. C. M. G. Estudo de tecnologias de investigação ambiental em alta resolução para refinamento do modelo conceitual — estudo de caso: Duque de Caxias (RJ), Brasil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.26, n.2, p. 327-337, 2021.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno L. do; OLIVEIRA, Davi F.; ANJOS, Marcelino J. dos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 39, no. 4, 29 May 2017. DOI 10.1590/1806-9126-rbef-2017-0089.

NEMI, N. E. M. I. **Modern Water: 70620: PAH in water by immunoassay**. Disponível em: <https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5630/>. Acesso em: 7 dez. 2021.

NUNES, Gilvanda Silva. Métodos imunoquímicos para análise de contaminantes ambientais: conceitos, estado da arte e perspectivas. **Química Nova**, vol. 28, no. 3, p. 462–471, Jun. 2005. DOI 10.1590/S0100-40422005000300018.

O'NEILL, H. **Passive Soil Gas Testing: A Standard for Site Characterization**Beacon, , 2011.

ODENCRANTZ, J. E.; O'NEILL, H. **Groundwater plume, source and risk identification using passive soil gas**. Proceedings of the Sixth International Battelle Conference. **Anais...** In: REMEDIATION OF CHLORINATED AND RECALCITRANT COMPOUNDS. Monterey, California: 2008.

ODENCRANTZ, J. E.; O'NEILL, H.; JOHNSON, P. C. Mass to concentration tie-in for passive soil gas surveys: Air and Waste Management Association - Vapor Intrusion Conference 2009. **Air and Waste Management Association - Vapor Intrusion Conference 2009**, Air and Waste Management Association - Vapor Intrusion Conference 2009. p. 436–475, 25 nov. 2009.

POLLAP, A.; KOCHANA, J. Electrochemical Immunosensors for Antibiotic Detection. **Biosensors**, v. 9, n. 2, p. 61, jun. 2019.

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO INSTALAÇÃO E EXTRAÇÃO DO VAPOR PIN. **Vapor Pin®**, 2019. Disponível em: <https://www.vaporpin.com.br/wp-content/uploads/2019/03/Procedimento-de-Instalação-VAPOR-PIN.pdf> acessado em 23-04-2022.

RAMÍREZ, N. B.; SALGADO, A.; VALDMAN, B. The evolution and developments of immunosensors for health and environmental monitoring: problems and perspectives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 227–249, 2009.

RHOUATI, A. et al. Label-Free Aptasensors for the Detection of Mycotoxins. **Sensors**, v. 16, n. 12, p. 2178, dez. 2016.

RIYIS, M. T. et al. Investigação geoambiental de áreas contaminadas com elaboração do modelo conceitual em campo utilizando ferramentas de alta resolução (HRSC). **Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental**, p. 125–137, 2013.

RIYIS, M. T. Investigação geoambiental com tomada de decisão em campo utilizando o RCPTu como ferramenta de alta resolução. 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Bauru, 2012.

SÃO PAULO (ESTADO). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**: seção 1: Poder Executivo, v. 119, n. 127, p. 1, 9 jul. 2009

SMITH, V.H.; TILMAN, G.D.; NEKOLA, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, vol. 100, no. 1–3, p. 179–196, 1999. DOI 10.1016/S0269-7491(99)00091-3.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Summary of the Triad approach**. United States, 2004.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Immunoassay and Enzymatic Assays**. Disponível em: <<https://clu-in.org/characterization/technologies/immunoassay.cfm>>. Acesso em: 8 dez. 2021b.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Soil and Soil-Gas Samplers**. Washington, D.C. Disponível em: <<https://clu-in.org/characterization/technologies/soilandsoilgassamp.cfm#soilgas>>. Acesso em: 8 dez. 2021a.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **SW-846 METHOD 6200: Field portable X-RAY fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment**. Washington, D.C.: USEPA , 2007. 32 p. Disponível em:

<<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>> Acesso em:
28/04/2022.

YI, Xuwen; GAO, Zhanqi; LIU, Lanhua; ZHU, Qian; HU, Guanjiu; ZHOU, Xiaohong. Acute toxicity assessment of drinking water source with luminescent bacteria: Impact of environmental conditions and a case study in Luoma Lake, East China. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 14, no. 6, p. 109, 9 Dec. 2020. DOI 10.1007/s11783-020-1288-z.