

Preservação física e química de amostras de solo para análise de compostos orgânicos voláteis

Physical and chemical preservation of soil samples for analysis of volatile organic compounds

Aline Abreu Neves, Letícia Gemignani do Amaral, Marcos Tanaka Riyis, Rodrigo Cesar de Araujo Cunha

Centro Universitário SENAC

Pós-Graduação em Gerenciamento de Áreas Contaminadas

aaneves.eng@gmail.com; amaral.gemignani@gmail.com; marcos@ecdambiental.com.br; rodrigo.cacunha@sp.senac.br

Resumo. O objetivo deste estudo foi comparar os métodos de preservação físico e químico para amostras de solos, estabelecidos na norma ABNT NBR 16.434:2015, avaliando as diferenças na extração de compostos orgânicos voláteis por água e metanol. Os resultados obtidos indicaram que as propriedades físico-químicas das substâncias de interesse possuem grande influência nos resultados, pois aquelas com maior solubilidade foram melhor extraídas nas amostras preservadas em água, enquanto que as com maior coeficiente de partição octanol-água e menor solubilidade obtiveram melhor extração quando preservadas em metanol. Notou-se também que substâncias detectadas nas amostras de solo preservadas em metanol foram reproduzidas nas mesmas amostras preservadas em água, porém a situação inversa não foi sempre observada. Concluiu-se que o uso de água como preservante é eficaz e um bom indicador da existência de contaminação, enquanto que a aplicação do metanol pode ser mais indicada para investigação de centros de massa e em etapas avançadas do gerenciamento de áreas contaminadas, como a investigação detalhada, avaliações de risco e remediação.

Palavras-chave: compostos orgânicos voláteis, organoclorados, preservação química e física, água, metanol.

Abstract. The objective of this study was to compare the physical and chemical preservation methods for soil samples, established in ABNT NBR 16.434: 2015, evaluating the differences in the extraction of volatile organic compounds by water and methanol. The results obtained showed that the physico-chemical properties of the substances of interest, have a great influence on the results, since those with higher solubility were better extracted in samples preserved in water, while those with higher octanol-water partition coefficient and lower solubility obtained better extraction when preserved in methanol. It was also noted that the substances detected in soil samples preserved in methanol were reproduced in samples preserved in water, however the inverse situation was not always observed. It was concluded that the use of water as a preservative is effective and a good indicator of contamination, while methanol application may be more indicated to hotspot investigation and in advanced stages of management of contaminated areas, such as detailed investigation, risk assessments and remediation.

Key words: volatile organic compounds, organochlorine, chemical and physical preservation, water, methanol.

InterfacEHS - Revista de Saúde, Meio ambiente e Sustentabilidade
Vol. 15 no. 1 – Junho de 2020, São Paulo: Centro Universitário Senac
ISSN 1980-0894

Portal da revista InterfacEHS <http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/>

E-mail: Interfacehs@sp.senac.br

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-SemDerivações 4.0 Internacional 

1. Introdução

No cenário ambiental nacional, têm-se como destaque desde a década de 80 os primeiros problemas de passivos ambientais associados ao impacto sobre o solo e à água subterrânea, decorrentes do manuseio, armazenamento, transporte e disposição inadequados de substâncias químicas (MORAES et al., 2014; ROCCA et al., 2013), além do não conhecimento ou mesmo ausência de procedimentos adequados para manipulação de substâncias perigosas (CETESB, 2015).

Empregados em larga escala em atividades produtivas dos setores energéticos e petrolíferos, nas indústrias petroquímicas, químicas, metalúrgicas e produtoras de pesticidas, entre outras, os compostos orgânicos voláteis (COV) destacam-se devido sua presença em inúmeros sites contaminados (SCHMIDT, 2010).

Fazem parte deste grupo compostos como solventes aromáticos, hidrocarbonetos derivados de petróleo, solventes halogenados, dentre outros (SCHMIDT, 2010; ABNT, 2015; CETESB, 2015).

Estas substâncias, que ocorrem em fase gasosa, aquosa e livre (NAPL – non aqueous phase liquid), podem ser retidas no solo, passando a atuar como fonte secundária de contaminação para água subterrânea. Geralmente são persistentes no meio e classificadas como perigosas por serem tóxicas e/ou mutagênicas aos seres humanos, mesmo em concentrações traços. No solo, essas substâncias geralmente encontram-se próximas da região onde há ou esteve a fonte poluidora, tendo comportamento de migração associado às características do produto e da matriz. Quando atinge o nível d'água do aquífero freático, essas substâncias movem-se pela zona saturada em função das características do meio e das propriedades de cada substância, podendo ser identificadas em regiões diferentes daquelas em que a contaminação foi originada, se particionar para fase vapor e, como consequência, migrar de volta para a superfície (LYMAN et al., 1992; SIEGRIST, 1992; LIIKALA, et al., 1996).

Vapores de COV emanados à subsuperfície/superfície podem atingir receptores humanos por meio da inalação. Retidos pela fase sólida ou presentes na fase líquida podem ingressar o organismo, pela ingestão ou pelo contato direto, como por exemplo, se presentes em hortaliças comestíveis, ou quando expostos na superfície do solo, durante execução de obras civis de escavação e até mesmo em áreas destinadas à recreação (LYMAN et al., 1992; SIEGRIST, 1992; MINNICH, 1993; LIIKALA, et al., 1996).

No que diz respeito aos mecanismos de transporte, quando dispostos no meio, os compostos orgânicos voláteis, que se movem vertical e horizontalmente através de forças capilares, gravidade e pressões superficiais, tendem inicialmente a incorporarem-se na matéria orgânica do solo (úmido ou saturado), por rápida absorção. Em seguida, de forma mais lenta, sucede a sorção e difusão de COV nos poros e microporos presentes na matriz. Os mecanismos mais importantes no solo para COV são a difusão de vapor ou fase aquosa, advecção de vapor induzida pela densidade e advecção pela gravidade (SIEGRIST, 1992; MINNICH, 1993).

Características físico-químicas dos COV como pressão de vapor (PV) constante de Henry (KH), ponto de ebulição (PE), coeficientes de partição (octanol/água – Kow; carbono orgânico/água – Koc) e distribuição (Kd), solubilidade em água (S), densidade (d), peso molecular (PM), viscosidade, variam amplamente de composto para composto (MINNICH, 1993; SCHMIDT, 2010). Tais características, associadas às propriedades físicas (tamanho das partículas, porosidade, umidade, densidade aparente, condutividade hidráulica), químicas (carbono orgânico total, capacidade de troca catiônica, pH) e biológicas (cobertura vegetal, micro-organismos, bactérias, fungos, cianobactérias, entre outros) do solo, além dos fatores externos do ambiente como temperatura, umidade e pressão, afetarão diretamente as concentrações e a retenção de COV na matriz (LEWIS et al., 1991).

Pertinente à volatilidade do composto, tem-se a pressão de vapor (PV), que indica se o mesmo se comporta como volátil ($PV > 1 \text{ mm Hg}$) ou semivolátil ($10^{-10} \text{ mm Hg} < PV < 1 \text{ mm Hg}$) no meio. Dessa forma, quanto maior o valor da PV do composto, mais facilmente este será volatilizado da fase sólida ou líquida para fase vapor. A constante de Henry (KH), expressa pela razão entre a Pressão de Vapor (PV) do composto com seu limite molar da solubilidade em água ($20 < T < 25^\circ\text{C}$) ou então pela relação entre concentrações de um composto na fase vapor e líquida com a concentração na fase líquida tendendo a zero, indica que quanto maior a KH, mais volátil será o composto (LEWIS et al., 1991; SCHMIDT, 2010).

De acordo com LIIKALA et al. (1996), características como ponto de ebulição abaixo de 200°C e altas pressões de vapor, no caso de compostos aromáticos, acarretam em maiores volatilidades sob condições normais do ambiente.

Segundo MINNICH (1993), a água presente no solo retém os COV de acordo com a constante de Henry de cada um. Já os COV na fase vapor são absorvidos de 2 a 4 ordens de magnitude a mais pelos minerais presentes no solo seco do que no solo saturado.

Peso molecular (PM, g/mol) e densidade (d, g/cm³) estão diretamente relacionados. Quanto maior for o peso molecular de um composto maior será a densidade do mesmo. Compostos com densidade inferior à da água (LNAPL – light non aqueous phase liquid) tendem a ser encontrados de forma sobrenadante na zona saturada e em fase retida nos poros do solo não saturado e, principalmente, na região da franja capilar. Já compostos com densidade maior que da água (DNAPL – dense non aqueous phase liquid) possuem mobilidade vertical maior que os LNAPL e tendem a se acumular em zonas mais profundas do aquífero, como topos rochosos, porções de argilas compactas, etc. (SCHMIDT, 2010).

Dentre os coeficientes de partição, o Kow (partição água-octanol, mg COV / mg octanol) indica a hidrofobicidade de um composto orgânico, a partir da relação entre a concentração do composto em octanol (solvente orgânico imiscível em água) pela sua concentração em água. Compostos com valores elevados de Kow ($> 10^4$) possuem menor afinidade com água (hidrofóbicos) e tendem a incorporarem-se mais em álcool, já Kow inferior a 10^4 caracteriza os compostos como hidrofílicos (afinidade com água) (LEWIS et al., 1991; SCHMIDT, 2010).

O coeficiente de partição solo-água (Koc, mg VOC / mg C), remete à tendência de o composto adsorver-se na matéria orgânica presente no solo. Valores de Koc podem variar de 1 a 10.000.000. Quanto mais alto for o valor de Koc de um composto, este irá incorporar-se mais ao solo ou sedimento, indicando menor migração para o aquífero (LEWIS et al., 1991; DIAS et al., 1998).

A Tabela 1 apresenta, de forma resumida, características de alguns compostos orgânicos clorados.

Tabela 1. Característica físico-químicas de orgânicos clorados.

Substância	Pv	K _H (1)	d (1)	P _M (1)	Log K _{ow} (1)	K _{oc} (1)	S (1)	P _E
CV	2660 (2) (*25°C)	1,137	0,911	62,5	1,36	21,73	8800	-13,9 (4)
1,1-DCE	500 (2)	1,067	1,213	96,94	2,13	65	2420	31,9 (3)
Trans-1,2-DCE	180 (3)	0,167	1,257	96,94	2,06	38	4520	48 (4)
Cis-1,2-DCE	-	0,167	1,284	96,94	-	39,6	6410	60 (4)
1,1-DCA	180 (2)	0,230	1,176	98,96	1,79	53,4	5040	57,3 (3)
1,1,1-TCA	100 (3)	0,703	1,339	133,41	2,49	135	1290	71 - 81 (3)
TCE	60 (2)	0,403	1,464	131,39	2,42	94,3	1280	74 (4)
PCE	14,3 (3)	0,724	1,623	165,83	3,4	265	206	121 (4)

Legenda: CV – Cloreto de Vinila, 1,1-DCE – 1,1-Dicloroetano; Trans-1,2-DCE – Trans-1,2-Dicloroetano; 1,1-DCA – 1,1-Dicloroetano; Cis-1,2-DCE – Cis-1,2-Dicloroetano; 1,1,1-TCA – 1,1,1-Tricloroetano; TCE – Tricloroetano; PCE – Tetracloroetano Pv – Pressão de Vapor (à 20°C, mmHg); K_H – Constante de Henry; d – Densidade (g/cm³); P_M – Peso Molecular (g/mol); Log K_{ow} – Coeficiente de Partição octanol-água; K_{oc} – Coeficiente de Partição solo-água (L/kg); S – Solubilidade (mg/L água); PE – Ponto de Ebulição (°C).

Fontes: (1) CETESB, 2013; (2) LEWIS et al., 1991; (3) SIEGRIST, 1992; (4) CETESB, 2017.

De forma natural, os COV passam por processo de biodegradação tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas do solo (SIEGRIST, 1992; MINNICH, 1993). Com a presença de oxigênio, derivados de petróleo são rapidamente biodegradados por micro-organismos, diferentemente dos compostos aromáticos halogenados (ex.: clorobenzeno, diclorobenzeno, pentaclorofenol, hexaclorobenzeno, PCB, etc.) onde o processo de biodegradação é mais lento. Em condição oposta, em meio anaeróbio e abiótico, compostos alifáticos halogenados (ex.: etanos e etenos clorados, metanos clorados, etc.) também sofrem a biodegradação, sendo que é observada tal ocorrência em solos com quantidade substancial de carbono biodegradável, ou por processo de co-metabolismo (CETESB, 1999; MINNICH, 1993).

Classifica-se o solo e/ou a água subterrânea como contaminados, quando evidenciados em processos diretos de investigação de passivos, como execução de sondagens e instalação de poços de monitoramento, a presença de produto/líquido em fase retida (solo) ou fase livre (água), ou quando após análise dos laudos analíticos laboratoriais gerados a partir da coleta de amostras de tais matrizes, as concentrações das substâncias químicas de interesse avaliadas, sejam quantificadas em concentrações superiores a valores de intervenção estabelecidos por órgãos ambientais regulamentadores (CETESB, 1999; ABNT, 2011).

A identificação qualitativa de COV no solo pode ser efetuada, dentre outras técnicas de screening, por meio da leitura de vapores orgânicos usando-se medidores de gases portáteis. Já a avaliação quantitativa de COV no solo, se dá pela análise química laboratorial de amostras coletadas durante a execução de sondagens (manual ou mecanizada). De acordo com o Procedimento de Amostragem de Solo – 6300, descrito no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 1999), sendo este o método convencional para amostragem, o solo coletado, é inserido manualmente em frasco de boca larga com volume de 125 mL, sendo todo preenchido para evitar espaços vazios. A temperatura para

armazenamento deve permanecer entre $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a amostra deve ser analisada em até 14 dias. Ao chegar no laboratório, uma subamostragem é efetuada, onde cada frasco é aberto e uma parcela é extraída (5 g) para outro recipiente antes da análise (LIIKALA et al., 1996).

A problemática em questão, que trouxe à tona necessidades de mudanças e adequações em procedimentos de coleta para fins de quantificação de contaminação de COV no solo, gira em torno da perda de COV durante o procedimento convencional de coleta e armazenamento, e transporte de amostras que serão submetidas a análises laboratoriais de COV. Tal método remete à significativas perdas de COV, associadas à (1) volatilização, pois durante a coleta e manuseio do solo em campo, para inserção do mesmo em frascos de análise de COV, e preparação do solo para análise em laboratório, ocorre distúrbios da estrutura da matriz e exposição à atmosfera; e à (2) biodegradação, que geralmente ocorre em espaços vazios formados pelo solo no frasco durante a inserção do material. As perdas durante o armazenamento e transporte ocorrem devido às diferenças de pressão e temperatura locais (LEWIS et al., 1991; LIIKALA et al., 1996; SORINI et al., 1997).

De acordo com Hartman (1998), em um período de duas horas, após a retirada do solo da subsuperfície, ocorre 50% de perda de COV, podendo chegar em até 90% de perda após 24 horas da coleta. Em estudo realizado por Kubota, Miyazato e Sant'ana (2009) para amostras coletadas pelo método convencional, foi aplicado intervalo de um minuto a 48 horas entre o enfrascamento e a análise laboratorial de solo para BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Como resultado, as concentrações dos compostos apresentaram diferença de até 40% entre as amostras, sendo que os resultados mais significativos foram aqueles analisados com intervalo de tempo menor, entre a coleta, exposição ao ar e análise química.

Os materiais utilizados para remoção do solo nas perfurações também podem afetar a perda de COV antes da análise química. Segundo Gillman e O'Hannesin (1990, apud Lewis et al., 1991), certos compostos aromáticos, tendem a sorver em materiais plásticos de coleta, como recipientes plásticos tubulares descartáveis (liner). Desta forma, quando amostras são acondicionadas e transportadas aos laboratórios em liner, os COV contidos no solo podem ultrapassar a camada do material, acarretando na perda de concentração e resultados analíticos indesejados.

As medições dos níveis de COV no solo são necessárias para confirmar a presença e magnitude da contaminação, a fim de avaliar os riscos presentes no site e a necessidade de descontaminação, além de possibilitar compreender quais tecnologias de remediação podem ser aplicadas (SIEGRIST, 1992). Desta forma, a depender do método de coleta e preservação de amostras adotado, o resultado químico analítico obtido nem sempre será o esperado. Assim uma área cujo solo esperava-se caracterizar como contaminado, é considerado como limpo, acarretando em problemas ao meio ambiente e à saúde humana devido à inexistência de medidas de controle e/ou remediação (LIIKALA et al., 1996). Devido às características dos COV, em conjunto com os processos de amostragem e preservação de solos contaminados, devem ser seguidos procedimentos rigorosos que evitem ao máximo a perda destes componentes (HEWITT, 1999). Para tanto, ao longo das últimas três décadas os métodos de amostragem e preservação de amostras de resíduos sólidos e solos contaminados por COV vem sendo discutidos, culminando em diferentes práticas, entre elas a análise do espaço vazio (headspace), a preparação de purga e captura (purge and trap) para extratos de solo, uso de sistemas fechados de purga e captura para solos, e extração de solvente e injeção direta (HEWITT, 1999; HARTMAN e HITZIG, 1998).

Tais técnicas foram estabelecidas a partir da publicação, pela Agência de Proteção Ambiental americana, do documento EPA SW-846 "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/ Chemical Methods" e suas atualizações, cujos principais métodos relacionados à medição de concentrações de COV são definidos nos métodos EPA 5021A/2014 (Volatile Organic Compounds In Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis), EPA 5030

(Purge-and-Trap for Aqueous Samples) e EPA 5035/5035A (Closed-System Purge-and-Trap And Extraction For Volatile Organics In Soil And Waste Samples).

A escolha do método dependerá das características do site, uma vez que a aplicabilidade de cada técnica de amostragem e preservação está relacionada ao grau de concentração de COV na amostra de solo (baixa ou alta). O termo "baixa concentração", refere-se a amostras de solo cuja concentração de COV seja inferior a 200 µg/Kg, tendo um limite de detecção do método laboratorial de 5 µg/Kg. Já "alta concentração" está associado a amostras com concentrações superiores a 200 µg/Kg, e limite de detecção do método de aproximadamente 200 µg/Kg (DTSC, 2004).

No Brasil foi publicada, em outubro 2015, pela Associação Brasileira de Normas Técnicas a Norma Brasileira Regulamentadora 16.434, baseada na Norma Americana ASTM (American Society for Testing and Materials) D4547:2009 (Standard Guide for Sampling Waste and Soils for Volatile Organic Compounds), cujos preceitos consistem no emprego de técnicas alternativas para amostragem, manuseio, preparação e preservação de amostras (resíduos sólidos, solo e sedimentos) objetivando a redução da perda de COV e consequente determinação analítica representativa.

A norma brasileira em questão define, entre outras diretrizes, dois métodos para preparação e preservação de amostras, sendo a extração com metanol e o particionamento para o vapor.

O método de extração com metanol requer que uma alíquota do extrato coletado e preservado (solo + metanol) contido no frasco para análise de orgânicos voláteis (vial 40 mL) seja transferida para outro com água livre de COV, finalizando a análise laboratorial pelo método de purga e captura ou volatilização para o espaço superior do frasco (ABNT, 2015). Com o emprego do metanol, em áreas com tendência à altas concentrações de COV, tem-se melhores recuperações laboratoriais e consequentemente resultados analíticos mais representativos, pois este possui extrema afinidade por diversos compostos orgânicos, extraíndo-os do solo e os mantendo na solução, atuando ainda como inibidor de volatilização e biodegradação (LIIKALA et al., 1996; HARTMAN, 1998; ABNT, 2015).

O uso do metanol como preservante possui pontos negativos, que vão desde a segurança na manipulação do produto até a diluição dos COV na amostra. Por ser tóxico e inflamável, o produto deve ser mantido em locais seguros antes, durante e após sua utilização, além disto para seu transporte há determinadas restrições que podem dificultar e encarecer a logística dos trabalhos de campo (HARTMAN, 1998; ASTM, 2009).

Citado em publicação de Hartman (1998), a qualidade do metanol utilizado pelo laboratório pode afetar em detecções inesperadas de substâncias químicas, superiores aos limites de detecção, que não possuam relação com o ambiente investigado. Decorrente de sua afinidade com diversos COV, o metanol contido em frascarias, quando abertas para coleta, pode absorver compostos presentes na atmosfera onde ocorrem as atividades de amostragem. Sendo assim é aconselhável que amostras e recipientes de acondicionamento (ex.: cooler e caixa de isopor) fiquem afastados de veículos movidos a combustível e/ou qualquer fonte da qual emanem gases orgânicos, evitando o comprometimento dos resultados (LEWIS et al., 1991).

Outro fator negativo, derivado da diluição do extrato em água, são resultados de limites de detecção e quantificação obtidos acima de valores de intervenção definidos por órgãos ambientais (ABNT, 2015). Dessa maneira, não é possível confirmar se haverá contaminação no meio decorrente de tal substância analisada que se encontra nessas condições.

Recomenda-se ter prévio conhecimento a respeito do site investigado e das concentrações dos COV, pois como o método de extração por metanol aumenta o limite de quantificação, este deverá ser preferencialmente aplicado em solos de altas concentrações, superiores a 200 µg/Kg (DTSC, 2004).

A opção do método de particionamento de vapor, definida na ABNT 16.434/2015, necessita que o solo coletado e inserido em vials, previamente pesados, sem preservantes ou contendo água livre de COV ou ainda solução de água acidificada, seja analisado em laboratórios através dos métodos de purga e captura ou volatilização para o espaço superior do frasco. Por este método, a análise é direta, sem abertura do frasco, ou seja, não há necessidade de transferir subamostras para outros recipientes.

De forma positiva, quando comparado com o metanol, o emprego de água isenta de COV ou solução acidificada, reproduz resultados analíticos com limites de quantificação ou detecção menores, já que não há diluição, sendo assim solos de alta ou baixa concentração (inferior a 200 µg/Kg) são passíveis da aplicação desses preservantes. Não haverá interferência de substâncias químicas presentes na atmosfera, pois os preservantes não as adsorvem quando abertas as frascarias. Estes preservantes não possuem restrição para transporte, o que auxilia no processo logístico (LEWIS et al., 1991; HARTMAN, 1998; ABNT, 2015).

Contudo, a escolha do método de particionamento para o vapor, pode trazer problemas associados, por exemplo, ao tipo de frascaria usada em campo, uma vez que para a análise direta, sem abertura do frasco, esta deverá ser compatível com o equipamento de análise do laboratório, podendo gerar custos adicionais ao projeto de investigação, decorrente da necessidade do uso de adaptadores específicos. Outro ponto negativo, é em relação aos resultados analíticos, pois por meio do particionamento a recuperação dos compostos pode ser menos eficiente do que pela extração com metanol (ABNT, 2015).

É de suma importância definir, antes de iniciar os trabalhos de campo, quais procedimentos serão adotados. Locais de estudo em que não são conhecidas as características e concentrações da contaminação, é recomendável iniciar a avaliação quantitativa a partir da coleta de ao menos duas amostras em cada ponto de amostragem no perfil de sondagem, sendo uma preservada em metanol para metodologia de análise de alta concentração (extração por metanol) e uma para baixa concentração (particionamento para o vapor). A análise para alta concentração irá indicar se haverá concentrações superiores ao limite de detecção laboratorial. Caso os resultados sejam inferiores a esse limite, a amostra para análise de baixa concentração será submetida ao procedimento analítico. Uma terceira amostra com a mesma preservação para análise por particionamento para o vapor, pode ser coletada, objetivando a reanálise, isso se os resultados da amostra em que se aplicou o método para baixas concentrações forem duvidosos ou insatisfatórios (USEPA, 2002; DTSC, 2004). Não se faz necessário coletar mais amostras preservadas em metanol no mesmo ponto, pois uma única amostra permite diversas reanálises, desde que respeitado o holding time (ABNT, 2015).

No âmbito da extração de solo das sondagens, para se coletar amostras com um mínimo de deformação, utilizam-se amostradores tubulares do tipo bipartido, com recipientes cilíndricos metálicos ou amostradores do tipo dual tube ou single tube contendo em seu interior plásticos descartáveis (liner), os quais são pressionados para dentro da perfuração. No caso da utilização de liners, a parcela de solo selecionada para coleta, dependerá da avaliação expedita de COV a partir da utilização de medidores de gases (PID, photoionization detector ou FID, flame ionization detector), ou então análise visual de indícios de contaminação (ABNT, 2015).

A remoção do solo proveniente do amostrador tubular plástico (liner) ou bipartido, pode ser realizada com o auxílio de equipamentos, como dispositivos manuais multi-função (ex.: EnCore® e Core N' One®), onde o solo coletado é mantido dentro do próprio dispositivo, pois sua extremidade é fechada e totalmente inserido em uma embalagem hermética. Quando o solo extraído for transferido para o vial, há opção de utilização da seringa plástica com ponta adaptada e outros dispositivos comerciais como EasyDraw Syringe® e PowerStop Handle® e Lock N' Load® Soil Sampling Tool. (USEPA, 2002; DTSC, 2004; ABNT, 2015).

Referente ao acondicionamento das amostras previamente às análises químicas (holding

time), a ABNT 16.434/2015 cita que nas primeiras 48h deve-se manter os recipientes herméticos armazenados em ambientes refrigerados pelo menos $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Após o período de dois dias, as amostras devem ser imediatamente analisadas ou, caso seja necessário prolongar o período de armazenamento até análise, devem ser preservadas química ou fisicamente.

A preservação física, que pode estender para até 14 dias o período de análise, está associada ao resfriamento/congelamento das amostras ($-12 \pm 5^\circ\text{C}$), seja utilizando congelador que garanta essa faixa de temperatura ou pela aplicação da mistura de sal grosso e gelo ou somente gelo seco. Caso esta preservação esteja atrelada a análises por particionamento de vapor e água, poderá ser necessário uso de barra revestida de vidro ou PTEE dentro da frascaria, a fim de agitar a amostra no líquido (ABNT, 2015).

O uso do solvente metanol em frascos preparados previamente em laboratório para preservação química e análise por extração de metanol, estende em até 14 dias o holding time da amostra, desde que refrigerados a pelo menos $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Este solvente também pode ser adicionado, através do septo da frascaria coletada inicialmente sem preservante, em amostras que passaram por armazenamento em baixas temperaturas, respeitando o limite de 48h para efetuar esta inserção (ABNT, 2015).

Quimicamente também é possível acidificar ($\text{pH} \leq 2$) a amostra com bissulfato de sódio ou ácido clorídrico, no entanto, caso o solo contenha carbonatos, não é aconselhável o uso destes preservantes químicos que reduzem o pH, devido às reações químicas que podem ocorrer (ABNT, 2015).

A partir do entendimento na norma NBR ANBT 16.434/2015, tem-se a Tabela 2, compilando os tipos de preservantes, temperatura e holding time recomendados para solos de altas ou baixas concentrações de COV.

Tabela 2. Tipo de preservação, temperatura e tempo de armazenamento

Preservante	Temperatura de armazenamento	Tempo até análise (<i>holding time</i>)	Recomendado para:
Metanol	$4 \pm 2^\circ\text{C}$	14 dias	Análises de alta concentração
Bissulfato de sódio	$4 \pm 2^\circ\text{C}$	14 dias	Análises de baixa concentração
Água como reagente	$4 \pm 2^\circ\text{C}$	48 horas	Análises de baixa e alta concentração
Água como reagente (Congelamento)	$-12 \pm 5^\circ\text{C}$ Obs.: deve ser garantida a temperatura	14 dias	Análises de baixa concentração
Sem preservante (Refrigerado)	$4 \pm 2^\circ\text{C}$	48 horas	Análises de baixa e alta concentração
Sem preservante (Congelamento)	$-12 \pm 5^\circ\text{C}$	14 dias	Análises de baixa e alta concentração

Fonte: DTSC, 2004; ABNT, 2015.

Segundo Lewis et al. (1991, apud USEPA, 1991), por meio da comparação de resultados analíticos obtidos a partir de amostras coletadas e acondicionadas em vials para análise de COV e recipientes de vidro de boca larga sem preservante, seguindo diretrizes da norma SW-846 método 8240, não explanado no presente estudo, foram reportados resultados mais representativos (até uma ordem de grandeza superior) para amostras coletadas com auxílio de dispositivo manual adaptado para vials e análise por purga e captura, do que nos recipientes de boca larga, isso devido à volatilização e biodegradação gerados pelo distúrbio da amostra durante a inserção do solo no frasco.

Ainda neste artigo, Lewis et al. (1991), conforme estudado por Siegrist e Jennsen (1990), apresentam que a comparação entre técnicas e meios de acondicionamento para análise de COV resulta em concentrações mais elevadas para amostras que não sofreram distúrbios no processo de coleta e que foram imediatamente imersas no preservante metanol.

Siegrist (1992), quantificou as diferenças de concentrações de COV, em amostras de solos arenosos, obtidas por meio de diferentes processos de coleta (com e sem distúrbios), acondicionamento (sacos plásticos herméticos e recipiente de vidro com selo hermético de teflon), preservação (imersão em metanol) e variação da presença de espaços vazios. Os parâmetros analisados, a saber: cloreto de metileno, 1,1,1-TCA, 1,2-DCE, TCE, Tolueno e clorobenzeno, apresentaram melhores recuperações analíticas em amostras coletadas com o mínimo de distúrbio, acondicionadas em recipientes de vidro com selo hermético de teflon, poucos espaços vazios e imersas no solvente metanol em temperatura de 4°C.

O presente trabalho tem por objetivo comparar resultados analíticos de COV obtidos a partir de amostras de solo em área contaminada por solventes halogenados (organoclorados), coletadas de acordo com a ABNT NBR 16.434/2015, preservadas química e fisicamente para análise a partir da extração por metanol e particionamento para o vapor. Optou-se pelo metanol como preservante químico, tendo em vista a comprovação de sua eficiência na recuperação de COV em amostras contaminadas por tais compostos, mesmo que apresentando limites de detecção/quantificação elevados. Definiu-se água livre de COV como preservante físico, pois este é um dos meios de preservação economicamente mais viável dentre as opções estipuladas na norma, além de que não aumenta o limite de quantificação da amostra, não possui restrição para transporte e é recomendada para solos com altas ou baixas concentrações de COV.

2. Material e métodos

Área de estudo

A área de estudo definida para o presente trabalho corresponde a um antigo site industrial que, entre 1983 e 2000, abrigou duas empresas produtoras de aparelhos eletrodomésticos, as quais empregavam solventes em seus processos produtivos. Em 2000 o site foi adquirido por uma instituição educacional e foi então iniciada a construção de um centro de aprendizagem. A detecção da substância Tricloroetano (TCE) em um poço profundo usado para abastecimento de água ocasionou o início de diversas atividades de investigação no site, as quais revelaram que o subsolo se encontrava contaminado, principalmente por compostos orgânicos voláteis clorados, como Tetracloroetano (PCE), Tricloroetano (TCE) e 1,1,1-Tricloroetano, representando os contaminantes primários provenientes das atividades industriais das antigas empresas.

A partir de 2008, implementou-se na área medidas emergenciais de remediação, como extração multifásica, oxidação química *in situ*, extração de vapores, barreira hidráulica de contenção da água subterrânea e escavação do solo.

O site está localizado na planície de inundação do Rio Pinheiros, sendo a geologia regional é constituída basicamente de três camadas principais, sendo a primeira composta por sedimentos aluviais (areia, cascalho e camadas argilosas impermeáveis), a segunda camada, entre 50 e 95 m, identifica a parte superior da formação cristalina (rocha alterada), composta por areia fina a grossa com uma porção menor de argila e seixos, e a terceira camada, abaixo dos 95 m, constitui o embasamento cristalino (GEOKLOCK, 2013; GRUPO EPA, 2015; TAUW GMBH, 2015).

Com base no histórico de sondagens de reconhecimento executadas na área, a geologia local é representada por um aterro argilo arenoso, com espessura média de 1,50 m, seguido por uma camada de argila orgânica pouco arenosa, com intercalações de argila arenosa e/ou siltosa, com espessura média de 1,50 m. Sotoposto à segunda camada, com espessura média de 1,00 m, intercepta-se um solo arenoso com granulometria fina

a média sobre uma areia média a grossa com cascalho, observada geralmente entre 3,50 m e 5,50 m. Identifica-se a partir de então, mas com limites descontínuos, uma camada de argila siltosa e/ou arenosa compacta. Ocorrendo de forma intercalada com a argila compacta, é caracterizada uma camada de areia fina a grossa, pouco argilosa e com cascalho. Os sedimentos aluviais ocorrem até, aproximadamente, 62 m de profundidade, após essas camadas intercepta-se a rocha intemperizada, formada por rochas graníticas fraturadas. O nível d'água médio na área de estudo encontra-se a 1,50 m (GRUPO EPA, 2015; TAUW GMBH, 2015).

Experimentação

Previamente ao início das perfurações, foram definidos quatro pontos próximos ao centro de massa da contaminação na área interesse. A localização das sondagens corresponde à antiga sala de polimento e desengraxe de peças da planta industrial, sendo que antigamente, no entorno do local, ocorriam atividades de galvanoplastia, pintura Epoxi, fundição, casa de máquinas e caldearia. As atividades de amostragem foram desenvolvidas em dois dias, sendo no primeiro dia (25/04/17) realizadas duas perfurações (SD-01 e SD-02) e no dia 08/04/17 executadas as outras duas (SD-03 e SD-04). A Figura 1 ilustra a disposição dos pontos de sondagem. O ponto marcado como PM001-R, é um dos poços de monitoramento existentes na área de interesse.

Figura 1. Distribuição dos pontos de sondagem.



As perfurações foram executadas por meio de sonda mecanizada (sonda AMS Power Probe 9100, da empresa ECD Sondagens Ambientais) utilizando a metodologia direct push – cravação contínua, com amostrador tubular dual tube e piston sampler. Os liners utilizados no interior do amostrador, para obtenção do testemunho do solo, possuíam 37 mm de diâmetro interno e 1,20 m de comprimento.

Devido aos primeiros metros do local (0,0 – 1,40 m) ser composto de camada de aterro, decorrente de processos de escavação e recomposição do solo, esta camada foi

desconsiderada na amostragem. A partir de 1,00 m iniciou-se a utilização do amostrador tubular (dual tube) com liner em seu interior, sendo cravado no solo com auxílio da sonda mecânica. Imediatamente após a remoção de cada liner da perfuração, foi identificada a retenção do solo no seu interior e, em seguida, perfurados a intervalos regulares, por meio de furadeira manual, para determinação da concentração de VOC total, medições realizadas com detector de gases portátil - Phocheck Tiger ION SCIENCE® (PID – photoionization detector). Caso o liner estivesse totalmente preenchido pelo solo, as leituras eram realizadas com espaçamento regular de 20 cm. Se por ventura o liner não viesse preenchido por completo, era verificada a proporção de solo recuperado em relação ao comprimento do liner, para então serem realizadas as marcações das leituras de COV. Definidas as marcações, o primeiro furo era feito com a utilização da furadeira e então inserido o PID para leitura de COV. O furo subsequente somente era feito após o término da leitura do furo anterior, evitando a volatilização dos COV nos furos abertos.

A seleção das amostras que seriam enviadas para análise química ocorreu nos pontos em que foram observadas as maiores concentrações na leitura com o PID, em pontos visualmente contaminados (produto sorvido na matriz) ou nos pontos em que se observava transição no perfil da sondagem (zonas de fluxo, constituídas de camadas arenosas, para zonas de retenção, constituídas por camadas argilosas).

A coleta do solo, no ponto desejado, ocorreu da seguinte forma: com um arco de serra cortava-se transversalmente o liner e, em um dos lados do corte, duas alíquotas de solo eram extraídas por meio de seringas adaptadas, transferidas imediatamente para dois vials de 40mL com tampa com septo de teflon, um deles contendo 20 mL água para 5 mL de solo (seringa) e outro com 10 mL de metanol para 10 mL de solo (seringa). No outro lado do corte coletava-se uma amostra para quantificação da base seca (teor de sólidos isento de umidade), acondicionando-a em um frasco de boca larga (125 mL).

No total foram coletadas 50 amostras de solos, sendo 25 preservadas com metanol e 25 com água. A pesagem dos vials e dos preservantes foi realizada no laboratório, antes da sua saída para o local de amostragem. Visando a rastreabilidade das amostras, foi preenchida cadeia de custódia (COC – Chain of Custody). O laboratório Eurofins Anatech foi responsável pela realização das análises químicas e pelo fornecimento da frascaria.

Para a descontaminação dos amostradores tubulares e acessórios, utilizou-se detergente líquido isento de fosfato e água deionizada. O efluente gerado na lavagem foi descartado em local adequado, assim como todos os resíduos sólidos gerados durante o trabalho.

Uma vez coletadas e preservadas, dividiram-se as amostras em duas caixas térmicas contendo gelo, sendo uma destinada às amostras imersas em metanol, e a outra para amostras preservadas em água, a fim de evitar quaisquer contaminações cruzadas que pudessem gerar dúvidas no reporte de resultados analíticos. Os frascos de boca larga, contendo as amostras destinadas à determinação da base seca, foram acondicionados com os vials contendo as amostras preservadas em água, de modo a evitar eventual interferência nas amostras preservadas com metanol, em vista da possibilidade deste extrair voláteis do ambiente.

Para avaliar as condições do local estudado e possíveis interferências nos resultados, foram coletadas quatro amostras de branco de campo, sendo empregados quatro vials, dois contendo metanol, e dois água. Estas amostras foram obtidas por meio da abertura e exposição dos vials próximos ao local de amostragem, durante o tempo de obtenção de uma amostra de solo (coleta no liner e inserção no vial).

Duas replicatas de amostras de solo preservadas em água foram coletadas na sondagem SD-04, nas profundidades de 3,12 m e 5,10 m, objetivando avaliar a reprodutibilidade e comparação dos resultados.

O holding time permitido para amostras preservadas em metanol e mantidas à temperatura de $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ é de até 14 dias após a coleta. No entanto, o intervalo de tempo entre a coleta e a análise para amostras preservadas em água e mantidas à temperatura de $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ é de 48h. Desta forma, optou-se pela realização das análises químicas em até 48h após a coleta.

O método laboratorial de análise de compostos orgânicos voláteis para todas as amostras, independentemente do tipo de preservante foi USEPA 5021A – Volatile Organic Compounds In Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis.

3. Discussão dos resultados analíticos

Em primeira análise, o screening vertical dos perfis das quatro sondagens, obtidos por meio da leitura de vapores orgânicos (ppm), permitiu identificar a presença de vapores orgânicos voláteis ao longo dos perfis de solo, sendo um dos norteadores para a escolha das amostras a serem encaminhadas para análise. Com base no universo amostral do presente estudo, as maiores concentrações foram registradas no perfil da sondagem SD-04. Nas demais sondagens, pontualmente foram detectadas concentrações anômalas de COV (ppm).

A partir da avaliação dos resultados analíticos das amostras coletadas, em conjunto com as leituras de COV obtidas em cada perfil, observa-se que a região de maior contaminação (centro de massa da região estudada) se encontra junto à sondagem SD-04, entre 1,40 m e 3,12 m de profundidade, devido às maiores concentrações terem sido quantificadas em amostras coletadas neste intervalo, preservadas tanto física (água) como quimicamente (metanol). As concentrações observadas nas amostras provenientes das sondagens SD-01 e SD-02, sugerem uma região do solo menos afetada pela contaminação. A contaminação existente no solo, referente à sondagem SD-03, indica uma zona intermediária, já que as concentrações detectadas são superiores às das sondagens SD-01 e SD-02 e, na maioria das amostras e dos parâmetros analisados, inferiores às concentrações das amostras da sondagem SD-04.

Dentre os 25 pontos de solo amostrados e preservados, separadamente em água e metanol, 21 apresentaram concentração de um ou mais parâmetros acima do limite de quantificação laboratorial (LQ). Em 16 pontos, pelo menos uma das substâncias detectadas nas amostras preservadas em água, não foram detectadas acima do LQ no mesmo par preservado em metanol.

A Tabela 3 apresenta substâncias cloradas detectadas nas amostras de solo quando aplicado o uso de metanol ou água, além das concentrações máximas, mínimas e médias obtidas para cada uma de acordo com o preservante.

Figura 1. Distribuição dos pontos de sondagem.

Parâmetros	Nº Amostras > LQ		Água (> LQ) (mg/kg)			Metanol (> LQ) (mg/kg)		
	Água	Metanol	Conc. Média	Conc. Máxima	Conc. Mínima	Conc. Média	Conc. Máxima	Conc. Mínima
CV	10	7	7,60	24,00	0,16	2,94	7,66	0,19
1,1-DCE	13	13	13,22	49,70	0,11	40,96	417,40	0,21
Trans-1,2-DCE	7	4	1,74	3,90	0,11	0,96	1,59	0,35
1,1-DCA	12	7	4,86	17,30	0,05	2,59	4,21	0,31
Cis-1,2-DCE	19	13	11,62	71,90	0,05	34,20	136,70	0,14
1,1,1-TCA	11	8	36,59	123,10	0,28	160,54	814,10	0,36
TCE	12	11	13,42	67,80	0,03	86,66	331,10	0,12
PCE	15	14	370,18	3.204,00	0,19	3.348,29	14.836,10	0,36

Legenda: CV – Cloreto de Vinila, 1,1-DCE – 1,1-Dicloroetano; Trans-1,2-DCE – Trans-1,2-Dicloroetano; 1,1-DCA – 1,1-Dicloroetano; Cis-1,2-DCE – Cis-1,2-Dicloroetano; 1,1,1-TCA – 1,1,1-Tricloroetano; TCE – Tricloroetano; PCE – Tetracloroetano; N° – número; '>' – maior que; LQ – Limite de quantificação laboratorial; Conc. – Concentração.

Avaliando as concentrações das amostras das sondagens SD-01 e SD-02, ambas mais afastadas do centro de massa de contaminação, nota-se melhor recuperação dos resultados analíticos para todas as amostras preservadas em água, sendo que algumas das substâncias detectadas em água, como cloreto de vinila, cis-1,2-Dicloroetano e PCE, não foram quantificadas acima do LQ nas amostras preservadas em metanol.

Já entre os 10 pares de amostras coletados na sondagem SD-03, observa-se que em três pares as substâncias quantificadas acima do LQ possuem concentrações maiores nas amostras preservadas em água, sendo que algumas não foram detectadas acima do LQ quando preservadas no metanol. Em cinco pares foi verificado que algumas substâncias como PCE, TCE, 1,1,1-TCA e 1,1-DCE apresentaram concentrações mais elevadas nas amostras preservadas em metanol, no entanto as amostras imersas em água foram mais representativas, pois detectaram um número maior de substâncias voláteis acima do LQ. Na SD-03 a amostra coletada entre 5,15 m e 5,30 m de profundidade e preservada em metanol apresentou resultado de PCE 458 vezes maior que o resultado da amostra imersa em água, sendo este o ponto de maior discrepância na comparação dos resultados com os métodos de preservação.

Os resultados analíticos obtidos a partir dos oito pontos de coleta da sondagem SD-04 (centro de massa), expressam, em quatro pares, concentrações mais significativas para as amostras preservadas em metanol. Nos outros quatro pares, foi detectado um número maior de substâncias acima do LQ nas amostras preservadas em água, porém uma ou duas substâncias, nesses mesmos pares, foram quantificadas em concentrações superiores nas amostras imersas em metanol ao invés de água.

Assim como supracitado para a amostra da SD-03, porém não tão anômalo, observa-se mesma situação em amostras coletadas na SD-04, onde as concentrações para as amostras preservadas em metanol chegam a ser até 67,8 vezes maior que os resultados das mesmas substâncias de amostras imersas em água.

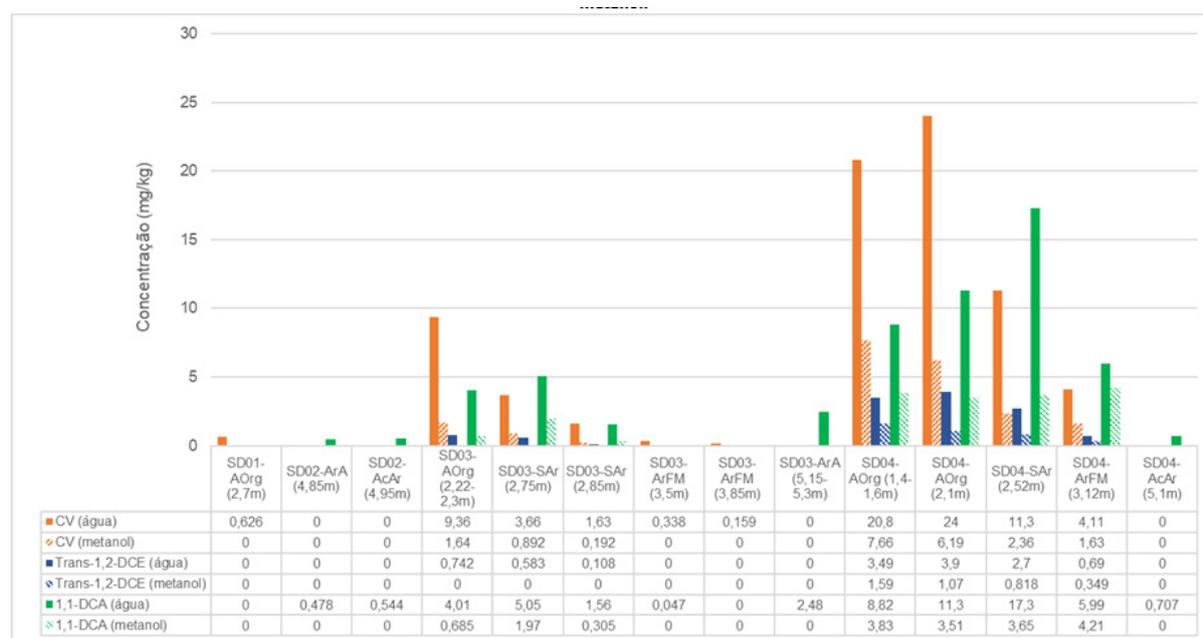
Nota-se que todas as substâncias detectadas nas amostras preservadas em metanol são reproduzidas na amostra preservada em água, seja em concentrações superiores ou inferiores. No entanto a situação inversa não procede, podendo gerar lacunas de

informações, quanto à presença de contaminantes no solo, caso se opte por preservar as amostras apenas com metanol. Estas diferenças de reproduções ocorrem devido ao fato conhecido de que amostras preservadas em metanol têm seus limites de quantificação elevados, decorrente da diluição da amostra em laboratório, previamente à análise.

Quanto à correlação das características dos parâmetros detectados com os preservantes adotados, tem-se por exemplo o coeficiente de partição octanol-água (log Kow) e a solubilidade em água, os quais podem indicar a afinidade e capacidade de solubilização da substância com os preservantes, e o Koc (coeficiente de partição solo-água) apontando a tendência de as substâncias incorporarem-se ao solo. Dentre os compostos organoclorados quantificados acima do LQ, PCE, 1,1,1-TCA e TCE possuem os maiores valores de Kow e menores de solubilidade em água, tendendo a particionar mais para o solvente (álcool - metanol). Já o CV, 1,1-DCA e Trans-1,2-DCE, produtos de degradação do TCE e 1,1,1-TCA, têm menores valores de Kow e maiores de solubilidade em água, indicando maior afinidade com a água do que com o solvente.

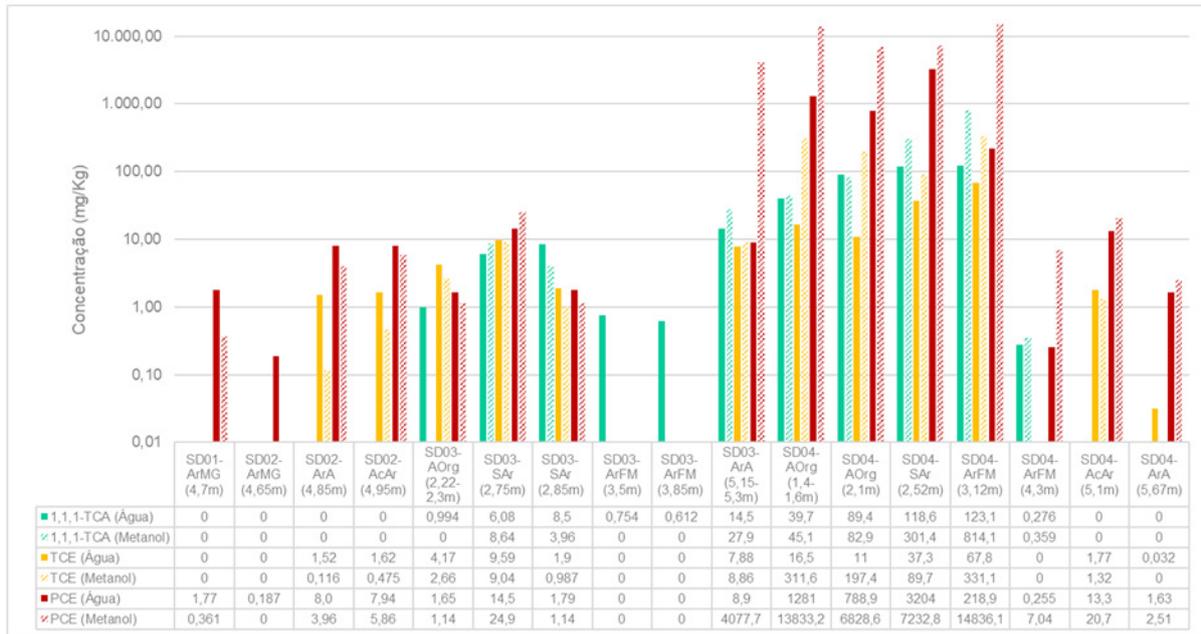
As substâncias CV, 1,1-DCA e Trans-1,2-DCE quando detectadas acima do LQ, apresentaram maiores concentrações nas amostras preservadas em água, corroborando com suas características. Por outro lado, as substâncias, 1,1,1-TCA, TCE e PCE, de forma geral, foram melhores reproduzidas nas amostras imersas em metanol, contudo, em baixas concentrações expressaram-se melhor quando preservadas em água. Estes resultados podem ser observados nos Gráficos 1 e 2.

Gráfico 1 – Comparação das concentrações (mg/kg) obtidas dos compostos Cloreto de Vinila (CV), Trans-1,2-Dicloroetano (Trans-1,2-DCE) e 1,1-Dicloroetano (1,1-DCA) quando preservados em água e metanol.



Legenda: SD – Sondagem; AOrg – Argila Orgânica, SAR – Silte Arenoso, ArMG – Areia média à grossa, ArA – Areno argiloso, AcAr – Argila compacta pouco arenosa, ArFM – Areia fina à média.

Gráfico 2 – Comparação das concentrações (mg/kg) obtidas dos compostos 1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCA), Tricloroeteno (TCE) e Tetracloroeteno (PCE) quando preservados em água e metanol. Utilizou-se a escala logarítmica para evidenciar os valores em diferentes grandezas.



Legenda: AOrg – Argila Orgânica, SAr – Silte Arenoso, ArMG – Areia média à grossa, ArA – Areno argiloso, AcAr – Argila compacta pouco arenosa, ArFM – Areia fina à média.

Observando os valores de Koc, compostos como PCE, 1,1,1-Tricloroetano e TCE tendem a permanecer mais fixados no solo, ao contrário do cloreto de vinila, que migra mais facilmente para a água. Esta característica pode influenciar no tempo de recuperação dos resultados analíticos em solos mais argilosos e/ou com maior teor de matéria orgânica, situação observada nas amostras coletadas na camada de argila pouco arenosa e compacta na SD-04 (5,10 m), na qual foi detectada concentração anômala de COV, através do PID, porém com resultados analíticos inferiores, quando comparados com outras amostras coletadas em pontos distintos e com concentração de COV elevadas.

Como mencionado na ABNT 16.434/2015, em seu item 10.1 - "extração por metanol", é possível que alguns substratos do solo possuam liberação lenta de COV, acarretando em identificação de concentrações mais elevadas ao longo do tempo. Sugere-se dessa forma que, devido ao material presente nesta camada da SD-04 possuir maior teor de argila e matéria orgânica que os demais interceptados nesta e nas demais sondagens, seria possível reproduzir resultados analíticos mais representativos, caso o tempo entre coleta e análise fosse superior às 48h adotadas.

Em relação ao método da EPA 5035, o qual indica procedimentos e métodos de análise para solos com baixas (0,0005 – 0,2 mg/kg) e altas (>0,2 mg/kg) concentrações de COV, no que tange à comparação com os resultados obtidos no presente estudo, não foi observada tal correlação. Dessa forma, não é aconselhável utilizar apenas estas faixas de baixa e alta concentrações, como balizador para a escolha do tipo de preservante que será utilizado em uma investigação, uma vez que acima de 0,2 mg/kg foram evidenciados resultados mais elevados em amostras imersas em água e não em metanol, ao contrário que o esperado pelo método.

4. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, observou-se que a eficiência dos métodos de preservação física (água) ou química (metanol) é influenciada diretamente pelas propriedades físico-químicas das substâncias contaminantes, posto que os compostos cuja extração foi melhor nas amostras preservadas em água possuem como propriedade maior solubilidade em água e menor coeficiente de partição octanol-água. Por outro lado, os compostos com melhor extração nas amostras preservadas em metanol, tem em suas características maior coeficiente de partição octanol-água, e menor solubilidade em água.

Outro fator observado neste estudo trata-se de que todas as substâncias detectadas nas amostras preservadas em metanol foram também detectadas nas amostras preservadas em água, efeito este que não é recíproco quando observa-se todas as substâncias determinadas nas amostras preservadas em água.

Entende-se que no âmbito do gerenciamento de áreas contaminadas, a determinação de compostos orgânicos voláteis deverá seguir as orientações estabelecidas pela Norma Brasileira Técnica (NBR) 16.434.

A aplicação de água como preservante é eficaz e um bom indicativo para confirmar se há ou não contaminação no site investigado, porém pode reproduzir concentrações baixas para fins de estudos de avaliação de risco à saúde humana ou para projetos de remediação. Desta forma, o uso do preservante metanol, pode ser mais viável nas etapas mais avançadas da investigação, como a Investigação Detalhada, a Avaliação de Risco à Saúde Humana e a Investigação para fins de Remediação, pois concentrações baixas podem gerar erros na conclusão sobre o risco existente no site e na definição de projetos de remediação, sendo possível expor grupos populacionais a riscos não calculados, ou sistemas de remediações ineficientes.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Gerenciamento de Áreas Contaminadas do Centro Universitário Senac pela orientação, apoio e articulação com as parcerias da universidade, bem como à empresa ECD Sondagens Ambientais e ao Laboratório Eurofins Anatech, responsáveis, respectivamente, pelas sondagens e análises químicas do presente trabalho.

6. Referências bibliográficas

- 1. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15515-2: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação confirmatória. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.**
- 2. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16.434: Amostragem de Resíduos Sólidos, Solos e Sedimentos: Análise de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.**
- 3. American Society for Testing and Materials. D4547: Guide for Sampling Waste and Soils for Volatile Organic Compounds. Philadelphia: ASTM 2009.**
- 4. Department of Toxic Substances Control. California Environmental Protection Agency. Guidance Document for the Implementation of United States Environmental Protection Agency Method 5035: Methodologies for Collection, Preservation, Storage, and Preparation of Soils to be Analyzed for Volatile Organic Compounds. California: DTSC, 2004.**

5. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: CETESB, 1999.
6. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação. São Paulo: CETESB, 2013. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/planilhas-para-avaliacao>. Acessado em 20 de fevereiro de 2017.
7. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Texto Explicativo - Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2015.
8. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Lista Completa de Todos os Produtos Químicos. São Paulo: CETESB, 2017. Disponível em <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/produto_consulta_completa.asp>. Acessado em 17 fevereiro 2017.
9. DIAS, C.L., LEMOS, M.M.G., CAPELETI, A., CASARINI, D.C.P. Derivação de Valores de Intervenção para Chumbo, Benzeno e Tetracloroetileno, utilizando o Modelo de Avaliação de Risco C-Soil, para Controle da Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. In: X CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 14 p. São Paulo, 1998.
10. GEOKLOCK. SP/P6131/R0670-2013 - Investigações Complementares para Atendimento ao Parecer CETESB e Monitoramento Hidroquímico – Campanha de Agosto/2013. São Paulo: Setembro, 2013.
11. Grupo EPA, Tauw GmbH. R001-2414863EID-D01 - Investigações Complementares de solo e água subterrânea no site do SENAC. São Paulo: Março, 2015.
12. HARTMAN, B. Investigation and Remediation: Methanol Preserve or Not to Methanol Preserve? (That is the Question). New England Interstate Water Pollution Control Commission. L.U.S.T.Line, Massachusetts, N 28. Pag 13, February, 1998.
13. HARTMAN, B., Hitzig, R. Investigation and Remediation: A Layman’s Guide to the New EPA Methods for VOC Analysis. New England Interstate Water Pollution Control Commission. L.U.S.T.Line, Massachusetts, N 30, Pag 21 – 23, September, 1998.
14. HEWITT, A.D. Storage and preservation of soil samples for volatile organic compound analysis. USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report 99-5. 1999.
15. KUBOTA, F.Y., MIYAZATO, I., SANT’ANNA, L.G. Influência do tempo de embalagem de amostras de solo contaminado na dosagem de BTEX. In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO. Setembro, 2009.
16. LEWIS, T.E., CROCKETT, R.L., SIEGRIST, R.L., ZARRABI, K. Soil Sampling and Analysis for Volatile Organic Compounds, Ground-Water Issue. EPA/540/4-91/001. February, 1991.
17. LIIKALA, T.L., OLSEN, K.B., TEEL, S.S., and LANIGAN, D.C. Volatile Organic Compounds: Comparison of Two Sample Collection and Preservation Methods. Pacific Northeast National Laboratory. Environmental Science & Technology, Vol. 30., No. 12, Pag 3440 – 3447, 1996.

18. LYMAN, W.J., REIDY, P.J., LEVY, B. Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1992.
19. MINNICH, M. Behavior and Determination of Volatile Organic Compounds in Soil: A Literature Review. EPA 600/R-93/140, National Exposure Research Laboratory, Las Vegas, NV, 1993.
20. MORAES, S.L., TEIXEIRA, C.E., MAXIMIANO, A, M, S. Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1ª ed. revisada. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2014.
21. ROCCA, Alfredo Carlos Cardoso et al. Modelos e ferramentas de gestão ambiental: Desafios e perspectivas para as organizações - Os passivos ambientais e a contaminação do solo e das águas subterrâneas. 3ª ed. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2013.
22. SCHMIDT, C.A.B. Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs). Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental. Rio de Janeiro: COAMB / FEN / UERJ, 62 p, Vol. 1, 2010.
23. SIEGRIST, R.L. Volatile Organic Compounds in Contaminated Soils: The Nature and validity of the Measurement Process. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, N 29, Pag 3 – 15, 1992.
24. SIEGRIST, R.L., JENSSEN, P.D. Evaluation of sampling method effects on volatile organic compound measurements in contaminated soils. Environmental Science & Technology, 24, Pag 1387-1392, 1990.
25. SORINI, S.S., SCHABRON, J.F. Validation of a new soil VOC sampler. Topical Report. Reporting Period March 1996 – March 1997. April, 1997.
26. TAVARES, J.K. Remoção de Compostos BTEX de Soluções Aquosas por Adsorção. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.
27. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 5035A: Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples. Draft-Revision 1. July, 2002. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-5035a.pdf>>. Acessado em 17 fevereiro 2017.
28. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 5030C: purge and trap for Aqueous Samples. Revision 3. May, 2003. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-5030c.pdf>>. Acessado em 17 fevereiro 2017.
29. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 5012A: Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis. SW-846 Update V. Revision 2. July, 2014. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/5021>>. Acessado em 17 fevereiro 2017.