

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

DANIELA MARTINEZ FIGUEIREDO FERRAZ

APLICAÇÃO DO MÉTODO *PHITOSCREENING* PARA
DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CLORADOS NO
MUNICÍPIO DE PORTO FELIZ - SP

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
do Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Geociências e Meio
Ambiente

Orientador: Chang Hung Kiang

Rio Claro - SP

2014

DANIELA MARTINEZ FIGUEIREDO FERRAZ

APLICAÇÃO DO MÉTODO *PHITOSCREENING* PARA
DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CLORADOS NO
MUNICÍPIO DE PORTO FELIZ - SP

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Prof(a). Dr(a). Sueli Caleffi

Prof(a). Dr(a) Luciana Polese

APROVADO

Rio Claro, SP 23 de Maio de 2013

Ao meu querido pai, José Roberto (in memoriam) por ser um exemplo de luta, garra e força e por me ensinar a enfrentar a vida de cabeça erguida e não desistir dos meus sonhos.

A todos aqueles que embarcam na pós-graduação, mesmo sabendo das pedras que terão no caminho, em busca do conhecimento e pelo amor à ciência.

AGRADECIMENTOS

Agradecer faz parte do reconhecimento de que sozinho, sem o outro, não somos promotores de quase nada. Nessa minha construção contei com a participação de pessoas que me alimentaram de conhecimento, ensinamentos e esperança. Os agradecimentos se estendem a todos que participaram desta travessia. Ainda que correndo o risco de esquecer algum nome, gostaria de mencionar alguns agradecimentos em especial.

Agradeço a Deus, aos Orixás e aos guias espirituais por guiarem meu caminho, me darem luz, paciência, perseverança e força para concluir este trabalho.

Ao Prof. Doutor Chang Hung Kiang, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, pela revisão do texto, pelos esclarecimentos, opiniões e sugestões, pela confiança que sempre me concedeu e pelo permanente estímulo e estrutura para realização deste trabalho. À Prof. Doutora Maria Rita Caetano Chang por corrigir de forma criteriosa este trabalho.

Ao Marco Pede, pela co-orientação, amizade e grande contribuição para realização deste trabalho, sempre trazendo ideias, críticas, sugestões e conselhos.

À Luciana Polese pela imensa contribuição com valiosas sugestões e discussões despendidas ao longo deste trabalho, pelos ensinamentos, pela orientação, além da amizade, dos conselhos, conversas e momentos de descontração.

À grande amiga Thais Yamada pela ajuda incondicional enquanto estive trabalhando conosco, pelas conversas, desabafos e tantos momentos de alegria e risadas.

Ao Diego e ao Paco pela imensa e incansável ajuda em campo, pelos finais de semana trabalhados, sem vocês a coleta deste trabalho não teria sido possível. Agradeço ainda toda amizade, apoio, parceria e momentos agradáveis que tornaram essa trajetória mais leve e divertida.

À Cris e a Rafa pela ajuda em todas questões administrativas e por estarem sempre dispostas a ajudar e contribuir pelo bom funcionamento do laboratório.

Ao Didier pelos conselhos, conversas e caminhadas enriquecedoras. Aos professores Landim, Amauri e Everton pelos enriquecedores ensinamentos em suas aulas.

Aos amigos que estiverem sempre presentes no LEBAC - Unesp - Rio Claro no período de realização desta dissertação: Filipe Montanheiro e Homero.

Ao Bruno, Guilherme e Roger pela imensa ajuda na confecção dos mapas.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À UFZ por conceder através do convênio estabelecido com o LEBAC o envio de materiais e equipamentos utilizados em grande parte desse trabalho.

À Agência Ambiental de Itu da CETESB pela disponibilização dos relatórios técnicos da área e toda atenção quando foi necessária.

Aos meus familiares, principalmente, ao meu irmão Guilherme, minha mãe Maria Clara e ao André pelo amor, confiança, incentivo, por acreditarem no meu esforço e trabalho, por entenderem minha ausência e por me auxiliarem em todos momentos da minha vida.

Ao meu namorado, Rodrigo, pelo apoio e incentivo, pela presença, carinho, amor e paciência, pelos conselhos, desabaços e por acreditar mais em mim do que eu mesma.

À família que eu fiz em Rio Claro, principalmente à mãe Fátima e ao Pai André pela orientação, conselhos, apoio, incentivo, auxílio, carinho e dedicação.

Aos meus queridos felinos Tom, Nalla e Simba que sempre me encheram de carinho e deixam meus dias mais alegres e repletos de amor.

À todos amigos que participaram direta e indiretamente do meu crescimento e da construção deste trabalho durante este período, em especial as amigas e ao amigo do tecido acrobático, que através do exercício e da arte trouxeram alegria, sorrisos, paz, renovação, superação e força aos meus dias.

*O conhecimento caminha lento feito lagarta,
Primeiro não sabe que sabe
e voraz contenta-se com cotidiano orvalho
deixado nas folhas vividas das manhãs.*

*Depois pensa que sabe e se fecha em si mesmo:
faz muralhas, cava Trincheiras, ergue barricadas.
Defendendo o que pensa saber, levanta certeza na forma de
muro, orgulha-se de seu casulo.*

*Até que maduro, explode em voos
rindo do tempo que imaginava saber ou guardava preso o que
sabia. Voa alto sua ousadia, reconhecendo o suor dos séculos, no
orvalho de cada dia.*

*Mas o voo mais belo descobre um dia não ser eterno.
É tempo de acasalar: voltar à terra com seus ovos
à espera de novas e prosaicas lagartas.*

*O conhecimento é assim: ri de si mesmo e de suas certezas.
É meta de forma
metamorfose
movimento, fluir do tempo
que tanto cria como arrasa*

*a nos mostrar que para o voo é preciso tanto o casulo como a
asa."*

Aula de voo (Mauro Iasi)

RESUMO

Quando as raízes entram em contato com a zona não saturada ou águas subterrâneas rasas contaminadas por compostos orgânicos voláteis, esses compostos são transportados pelos vasos de xilema e entram no fluxo de transpiração das árvores. Logo, o método de amostragem de parte do tronco das árvores é uma ferramenta de investigação que indica a presença desses contaminantes em subsuperfície e é denominado *phytoscreening*. O objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade e eficácia do método *phytoscreening* na investigação e determinação de plumas de contaminação em áreas impactadas por compostos orgânicos clorados. As amostras de tronco de árvore foram coletadas em uma área contaminada no município de Porto Feliz, SP. Foi realizada uma varredura na maioria das árvores presentes na área e na região de entorno; foram também coletadas partes vegetativas das árvores para posterior identificação das espécies. Para a coleta das amostras de árvore (*tree core*) utilizou-se uma ferramenta, que consiste em uma broca vazada apropriada para perfuração e um extrator para retirada da amostra do interior da broca. Após a perfuração, as amostras foram rapidamente transferidas para frascos e lacradas. Neste trabalho foram testados diferentes equipamentos de análise química para a detecção dos contaminantes em amostras de árvore. Dentre eles o GC-TID e o HS-GC-MS de campo e laboratório. As amostras analisadas em laboratório foram submetidas à análise com amostrador *headspace* e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (HS-GC-MS). Após o tratamento dos dados obtidos, foi possível a confecção de mapas da extensão da pluma de contaminação e da distribuição espacial dos contaminantes orgânicos encontrados. Diferentes compostos orgânicos clorados foram detectados pelo método *phytoscreening* dentre eles o clorofórmio, trans-1,2-dicloroeteno; cis-1,2-dicloroeteno; tetracloreto de carbono; 1,2-dicloroetano; tricloroeteno; tetracloroeteno; 1,1,2-tricloroetano e 1,1,2,2-tetracloroetano. Todos

os equipamentos utilizados nas análises das amostras de *phytoscreening* confirmaram a existência da contaminação no local e foram suficientes no uso do método para *screening*. A análise de compostos orgânicos clorados por HS-CG-MS em amostras de tronco de árvores não gera resíduos, não necessita de tratamentos prévios em laboratório, é segura, rápida e eficiente, pois tem a capacidade de identificar e quantificar uma ampla variedade de contaminantes. A análise química qualitativa das amostras de árvore foi o suficiente para identificação e eventual delimitação dos compostos presentes na área. Além disso, os resultados do *phytoscreening* mostraram uma boa correlação com os dados obtidos pela coleta de água subterrânea dos poços cacimba e os dados de amostragem de vapor do solo, indicando a eficiência do método em delimitar subsuperfície contaminada.

Palavras chave: *Phytoscreening*, VOCs, Compostos clorados, áreas contaminadas.

ABSTRACT

When tree roots come in contact with the unsaturated zone and shallow groundwater contaminated by volatile organic compounds, these compounds are transported by xylem vessels and enter on the flow of perspiration trees. Thus, the sampling method of the bark of trees is a research tool that indicates the presence of these contaminants in the subsurface and is called *phytoscreening*. The objective of this work was to verify the applicability and effectiveness of *phytoscreening* method for investigating and determining contamination plumes in areas impacted by chlorinated organic compounds. Samples of tree trunks were collected in a contaminated area in Porto Feliz, Brazil. A scan was performed in most of the trees present in the area and the surrounding area, were also collected vegetative parts of trees for identification of species. To collect tree colors used a tool which consists of a hollow drill suitable for drilling and

an extractor to remove the sample from inside the drill. After drilling, the samples were transferred to vials and sealed . In this study we tested different chemical analysis device for the detection of contaminants in tree cores. Among them the GC- TID and the HS- GC- MS laboratory and field. The samples were subjected to laboratory analysis and headspace sampler coupled to mass spectrometry (HS-GC-MS) gas chromatography. After treatment of the data, it was possible to making maps of the extent of the contamination plume and the spatial distribution of different organic contaminants. Different chlorinated organics were detected by the method *phytoscreening* as chloroform, trans -1,2-dichloroethene , cis-1 ,2-dichloroethene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, trichloroethene, tetrachloroethene, 1,1,2-trichloroethane and 1,1,2,2-tetrachlorethane. All equipment used in the testing of samples confirmed the existence of contamination at the site and were efficient in the use of the method for screening. The analysis of chlorinated organic compounds by HS - GC -MS of tree cores does not generate waste, requires no previous laboratory treatment is safe, fast and efficient as it has the ability to identify and quantify a wide variety of contaminants. The qualitative chemical analysis of samples was sufficient to tree identification and delineation of potential compounds present in the area. Furthermore, the results of phytoscreening showed good correlation with those obtained by collecting the water hole groundwater wells and sampling data soil vapor, indicating its efficacy in delimit contaminated subsurface.

Keywords: *Phytoscreening*, VOCs, chlorinated compounds, contaminated areas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da área de estudo.	21
Figura 2. Fluxo da água em plantas, desde a absorção pelas raízes no solo, até a transpiração através das folhas.	25
Figura 3. Processos que envolvem o transporte de contaminantes em plantas (Adaptado de VROBLESKY, 2008).	27
Figura 4. Processos de transferência e vias de contaminação.	33
Figura 5. Ilustração esquemática de 14 compartimentos subterrâneos contendo solventes clorados.	38
Figura 6. Estado de oxidação de carbono em compostos clorados e os produtos de degradação associados.	40
Figura 7. Tanques de estocagem de produtos da USA Chemicals Ltda. (HIRATA, 1990).	50
Figura 8. Mapa geológico da área estudada.	52
Figura 9. Direções do escoamento superficial, a partir da área fonte da contaminação.	54
Figura 10. Pontos de phytoscreening coletados na área de estudos.	58
Figura 11. Etapas da coleta de material vegetal.	60
Figura 12. Coleta da árvore S-23 na segunda campanha de amostragem de Porto Feliz (Julho de 2012).	60
Figura 13. Exsicata da espécie <i>Handroanthus ochraceus</i> (Ipê amarelo) segundo Lorenzi (2008).	62
Figura 14. Curva analítica do composto tricloroetano	64
Figura 15. Localização dos pontos amostrados para phytoscreening.	67
Figura 16. Delimitação da pluma de contaminação obtida pelos dados de phytoscreening.	68
Figura 17. Delimitação da pluma de contaminação obtida pelos dados de phytoscreening.	69
Figura 18. Acúmulo do fluxo de água na área de estudo.	72
Figura 19. Ocorrência de cada composto no conjunto de pontos em que foram detectados contaminantes.	74
Figura 20. Distribuição do clorofórmio na área.	76
Figura 21. Distribuição do tetracloreto de carbono na área.	79
Figura 22. Distribuição do tricloroetano na área.	82

Figura 23.Cadeia de degradação por halogenação redutiva de compostos orgânicos clorados.	84
Figura 24.Distribuição do tetracloroetano na área.	85
Figura 25.Distribuição do 1,1,2-tricloroetano na área.	87
Figura 26.Ocorrência de todos os compostos por ponto de amostragem.....	88
Figura 27.Pluma de contaminação delimitada pelo phytoscreening próxima ao poço 13 da CETESB.	93
Figura 28.Ocorrência de contaminantes nos poços monitorados pela CETESB na área estudada.	94
Figura 29.Pluma de delimitação dos contaminantes e localização dos poços 2 e 7 da CETESB.	97
Figura 30.Pluma de contaminação delimitada por meio de dados obtidos com equipamento GC-TID, com injeção manual.	101
Figura 31.Pluma de contaminação delimitada por meio de dados obtidos com do equipamento HS-GC-MS (UFZ).....	102
Figura 32.Cromatograma da árvore S-27 analisada pelo GC-TID.....	104
Figura 33.Cromatograma da árvore S-26 analisada por GC-MS - Container.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compostos identificados nas amostras coletadas para <i>phytoscreening</i>	70
Tabela 2. Compostos encontrados nas amostras de quatro campanhas de coleta de água subterrânea realizadas pela CETESB.	91
Tabela 3. Compostos encontrados nos pontos de coleta próximos ao poço de monitoramento 13 da CETESB.	94
Tabela 4. Compostos encontrados nos pontos coletados próximos aos poços de monitoramento 2 e 7 da CETESB	98
Tabela 5. Compostos encontrados nos pontos de coleta, analisados por GC-TID e HS-GC-MS.	100
Tabela 6. Compostos encontrados em pontos de coleta analisados em GC-TID e HS-GC-MS (laboratório, UFZ e campo).....	106

LISTA DE ABREVIATURAS

AVS - Amostradores de vapores de solo

CE - Cloroetenos

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CFC-11 - cloro-fluor-carbono

DNAPLS - *Dense Nonaqueous Phase Liquid*

GC - Cromatógrafo a gás

HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HS - Amostrador *Headspace* Estático

K_{oc} - Coeficiente que indica a distribuição de um composto orgânico entre a água e a fase orgânica

K_{wood} - Coeficiente de distribuição de VOC entre o tecido da árvore e a água

LEBAC - Laboratório de Estudos de Bacias

LNAPL - *Light Non Aqueous Phase Liquid*

MS - Detector de Massas

MTBE - metil-terc-butil-éter

PCB Bifenilas Policloradas

PIT - *Pollution Investigation by Trees*

RAIH - Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos

TID - Detector por Ionização Térmica

UFZ - *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung*

UNESP - Universidade Estadual Paulista

US EPA - Agência de Proteção Ambiental Americana

USGS - Serviço Geológico Americano

VOC - Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Localização da área de pesquisa.....	20
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivos específicos.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Transporte de substâncias em vegetais superiores	23
3.2 Phytoscreening.....	26
3.2.1 Vantagens do <i>phytoscreening</i>	30
3.2.2 Limitações do <i>phytoscreening</i>	31
3.3. CONTAMINANTES ORGÂNICOS DE INTERESSE NA ÁREA DE ESTUDO	32
3.3.1 Características físico-químicas dos DNAPL	34
3.3.2 Comportamento dos DNAPL no meio ambiente subterrâneo	35
3.3.3 Degradação de Solventes Clorados.....	39
3.3.4 Usos e características biogeoquímicas dos compostos estudados	40
3.4. Histórico de contaminação da área de estudo.....	49
3.5 Estudos realizados na área.....	50
3.6 Relatórios de monitoramento da CETESB	56
4. MATERIAL E MÉTODOS	57
4.1. Coleta de material biológico.....	57
4.2 Análise cromatográfica.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Otimização das condições analíticas	63
5.2 Curvas analíticas.....	64
5.3 Lista de espécies de árvores coletadas.....	64
5.4 Compostos encontrados nas amostras analisadas pelo método <i>phytoscreening</i>	66
5.5 Resultados de <i>phytoscreening versus</i> resultados do monitoramento de água subterrânea realizado pela CETESB	91
5.6 GC-TID <i>versus</i> HS-GC-MS	99
6. CONCLUSÕES.....	107

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 109

APÊNDICE A: Lista dos compostos estudados e os seus parâmetros físico-químicos.

APÊNDICE B: Lista das espécies coletadas

APÊNDICE C: Materiais e métodos utilizados nas análises cromatográficas

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados da Europa e nos Estados Unidos, particularmente em centros urbanos industriais.

A primeira lista de áreas contaminadas divulgada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB – em 2002 registrou a existência de 255 destas áreas no estado de São Paulo. Esse registro é atualizado frequentemente, sendo que a última atualização, realizada em 2011, cadastrou 4131 áreas como contaminadas e reabilitadas. Dentre essas, 14% estão relacionadas a atividades industriais, e os principais grupos de compostos encontrados são metais e solventes halogenados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), solventes aromáticos e combustíveis líquidos.

A área do presente estudo consta na lista de áreas contaminadas do estado de São Paulo. Em caráter preventivo, visando à identificação de contaminantes em pontos de captação de água para consumo humano, e como forma de subsidiar as ações de controle ambiental, a CETESB, desde a década de 1980, quando foi constatada a existência de uma pluma de contaminação, vem realizando amostragens de água subterrânea e superficial na área. Os dados obtidos de 1983 a 2009 confirmam a presença de contaminação em poços profundos, cacimbas, poços de monitoramento e nascentes localizadas próximas à área.

Com isso, em 2012 o Laboratório de Estudos de Bacias – LEBAC, da Universidade Estadual Paulista – UNESP – Câmpus Rio Claro, em parceria com *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung* – UFZ Alemanha – e apoio da CETESB, liderou trabalhos de investigação ambiental na área, com o objetivo de desenvolver um modelo conceitual do problema.

Um dos métodos de investigação utilizados foi o *phytoscreening*, método que permite a identificação de contaminantes e delimitação da pluma de contaminação (VROBLESKY, 2008). Esse método consiste na amostragem da região periférica do tronco de árvores onde estão localizados os vasos de xilema, que são estruturas responsáveis pelo transporte de água e substâncias minerais absorvidas do solo em direção às folhas. Quando as raízes das árvores estão em contato com vapores de contaminantes na zona não saturada ou com águas subterrâneas contaminadas, esses compostos podem ser absorvidos e transportados na água, pelos vasos de xilema, acompanhando o fluxo de transpiração da planta. Assim, a amostragem de parte do sistema de vasos da planta, juntamente com seu conteúdo transportado, é um método útil na investigação desses contaminantes em subsuperfície.

A amostragem do tronco das árvores tem sido usada para detectar e mapear contaminação do subsolo (VROBLESKY e YANOSKY, 1990; VROBLESKY *et al.*, 1992, 1999; YANOSKY e VROBLESKY., 1992, 1995; YANOSKY *et al.*, 2001) por compostos orgânicos voláteis (VROBLESKY, 2008). De acordo com Vroblesky *et al.* (1999, 2001, 2004), a presença de contaminantes nas amostras de tronco de árvores permite o mapeamento e reconhecimento da pluma de contaminação, uma vez que uma ampla variedade de compostos orgânicos voláteis (do inglês, *Volatile Organic Compounds* – VOC) é absorvida pelas plantas.

Para a aplicação do método, foram realizadas três campanhas de amostragem na área de estudo utilizando equipamentos de análise química com diferentes modelos. A investigação foi orientada preliminarmente pelos resultados dos relatórios de monitoramento de água subterrânea disponibilizados pela CETESB (CETESB, 2011 - informação técnica).

O mapeamento da flora existente na região com relação à existência ou não de contaminantes organoclorados possibilitou definir o contorno aproximado das plumas de contaminação e, com isso, orientar os próximos passos de forma mais assertiva.

1.1 Localização da área de pesquisa

A área de estudo possui aproximadamente 1000 m² e localiza-se ao sul do município de Porto Feliz, SP; o município possui aproximadamente 50.000 habitantes e está a 110 Km da cidade de São Paulo. Na área estudada funcionou a empresa USA Chemicals até 1984. Na figura 1 está representada a localização da área de estudo.

Mapa de Localização 1:250000

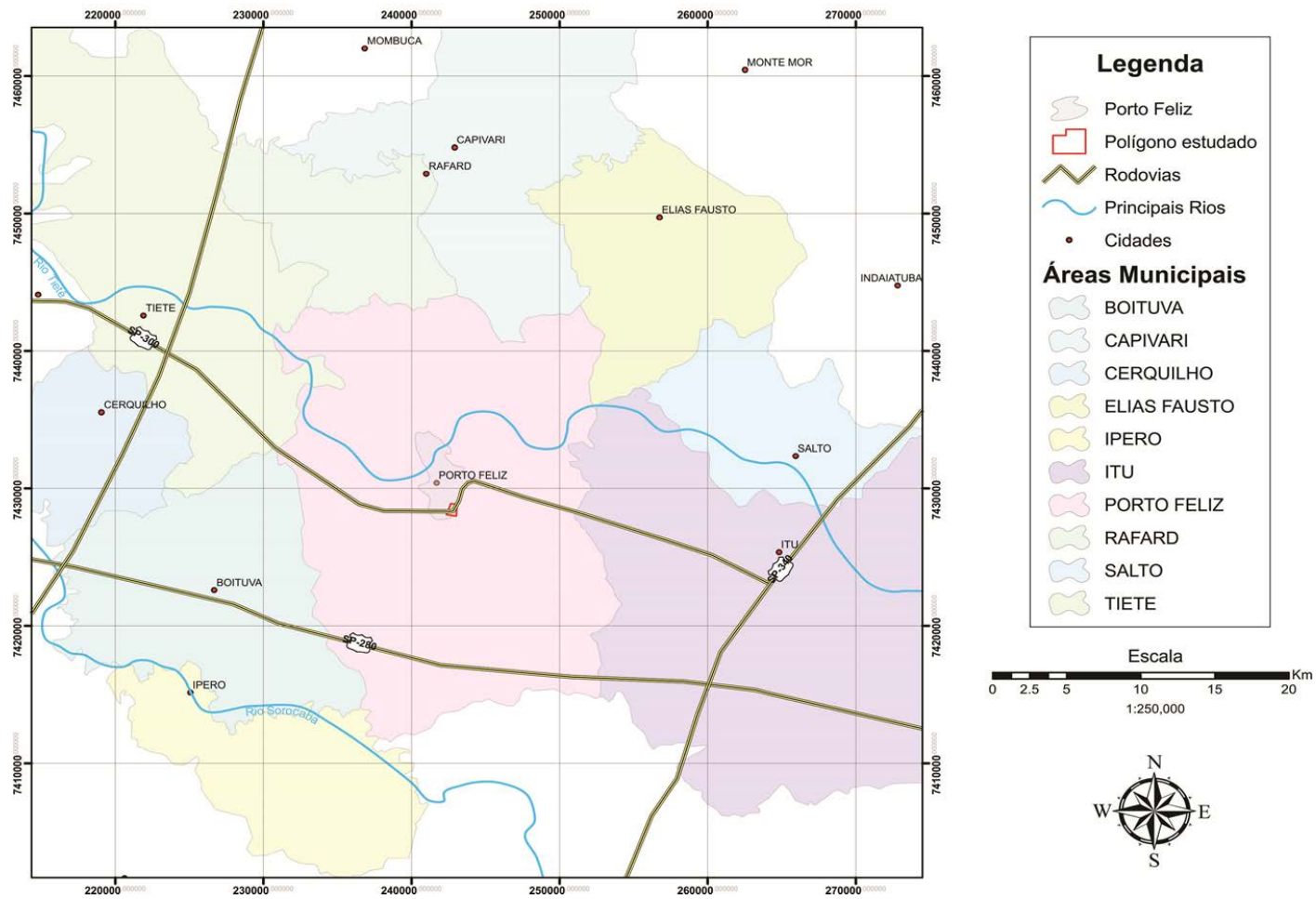


Figura 1. Localização da área de estudo.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a identificação da pluma de contaminação de compostos orgânicos clorados, em uma área localizada no município de Porto Feliz (SP), por meio do método *phytoscreening*.

O uso do método *phytoscreening* teve como meta a obtenção de uma ampla quantidade de dados analíticos qualitativos para caracterização do local, com vistas a orientar futuras investigações.

2.1 Objetivos específicos

- Demonstrar a aplicabilidade do método *phytoscreening* no estudo de contaminações em ambientes tropicais e como auxiliar na determinação da extensão horizontal da pluma de contaminantes orgânicos clorados;
- Confirmar a existência dos contaminantes em termos qualitativos, e definir a lista de contaminantes suspeitos;
- Confirmar a hipótese de distribuição espacial, e delimitar a extensão da contaminação;
- Testar diferentes modelos de equipamentos para análise das amostras de tronco de árvores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Transporte de substâncias em vegetais superiores

Um dos fatores essenciais para manutenção das plantas é a presença de água em quantidade suficientemente elevada, ou turgescência, que permita o funcionamento normal dos processos fisiológicos e do crescimento.

A água no interior da planta forma uma fase contínua, desde os pelos radiculares até a epiderme da folha, permitindo a translocação de solutos em seu interior. Dependendo da disponibilidade de água no solo, essa fase pode se estender até o ar que circunda as folhas, formando o que é chamado de *continuum* solo-planta-atmosfera.

As relações hídricas na planta envolvem a absorção de água, a ascensão da seiva e a perda de água por transpiração. Em dias quentes e de sol, a transpiração tende a exceder a absorção. Uma quantidade enorme de água é perdida todos os dias por transpiração, sendo que 95% da água utilizada por uma árvore passam simplesmente através dela, substituindo a que é perdida através da transpiração (PALLARDY, 1997). Esse processo consiste na perda de água sob a forma de vapor, ou seja, constitui um processo de evaporação modificado pela estrutura da planta e pela regulação osmótica. Nas folhas, a evaporação da água ocorre em duas fases: a partir das paredes úmidas das células para os espaços intercelulares e pela difusão de vapor de água dos espaços intercelulares para o ar exterior. Existem também três vias de fuga do vapor de água: os estomas, a epiderme e as lentículas das vergôntes (PALLARDY, 1997). A pressão do vapor de água no ar, a uma dada temperatura, tem um valor definido conhecido por pressão de vapor. A pressão de vapor aumenta com a subida da temperatura. Portanto, o aumento da temperatura das folhas tende a aumentar seu ritmo de transpiração, dado que aumenta a pressão de vapor de água nas folhas.

Para avaliar o consumo específico de água de uma planta, é preciso conhecer sua capacidade de transpiração. Dados de transpiração máxima são úteis na estimativa do consumo de água de uma planta de um local particular (PALLARDY, 1997). Se a área de superfície total ou a massa da folhagem de uma planta é conhecida, é possível estimar o consumo de água da planta inteira. Porém, no caso das árvores, a extrapolação da transpiração de um ramo para a copa é apenas uma estimativa.

As plantas podem absorver água em toda a sua superfície, mas a maior parte do suprimento vem do solo. Nas plantas superiores, a absorção ocorre por meio de órgãos especializados, as raízes. A água que infiltra no solo em seguida à precipitação é retida e estocada nos espaços porosos do solo. A quantidade de água retida como água capilar nas camadas superiores do solo, e que perpassam essas camadas como água gravitacional, depende da natureza do solo e da distribuição dos poros em seu interior. Uma planta retira água do solo somente na medida em que o potencial hídrico de suas raízes é mais negativo do que o da solução do solo (PALLARDY, 1997). A taxa de absorção de água é maior quanto maior for a superfície de absorção do sistema radicular da planta. Quando a água disponível no ambiente em que as raízes estão inseridas esgota-se, a alternativa adotada pela planta é procurar água por meio do crescimento das raízes, de modo que o sistema radicular move-se constantemente à procura de água, aumentando com isso sua área de absorção.

No interior da planta, o movimento da água pode ocorrer por difusão de célula para célula (transporte de curta distância) e por condução através do xilema (transporte a longa distância). O xilema é o tecido responsável pelo transporte de água na planta, e está normalmente associado ao floema, tecido condutor dos fotoassimilados produzidos pela fotossíntese. Esses dois tecidos formam um sistema vascular contínuo que percorre toda a

planta. A figura 2 apresenta, de forma esquemática, o transporte de solutos da raiz em direção às folhas, e o gradiente de potencial hídrico do solo em direção à atmosfera.

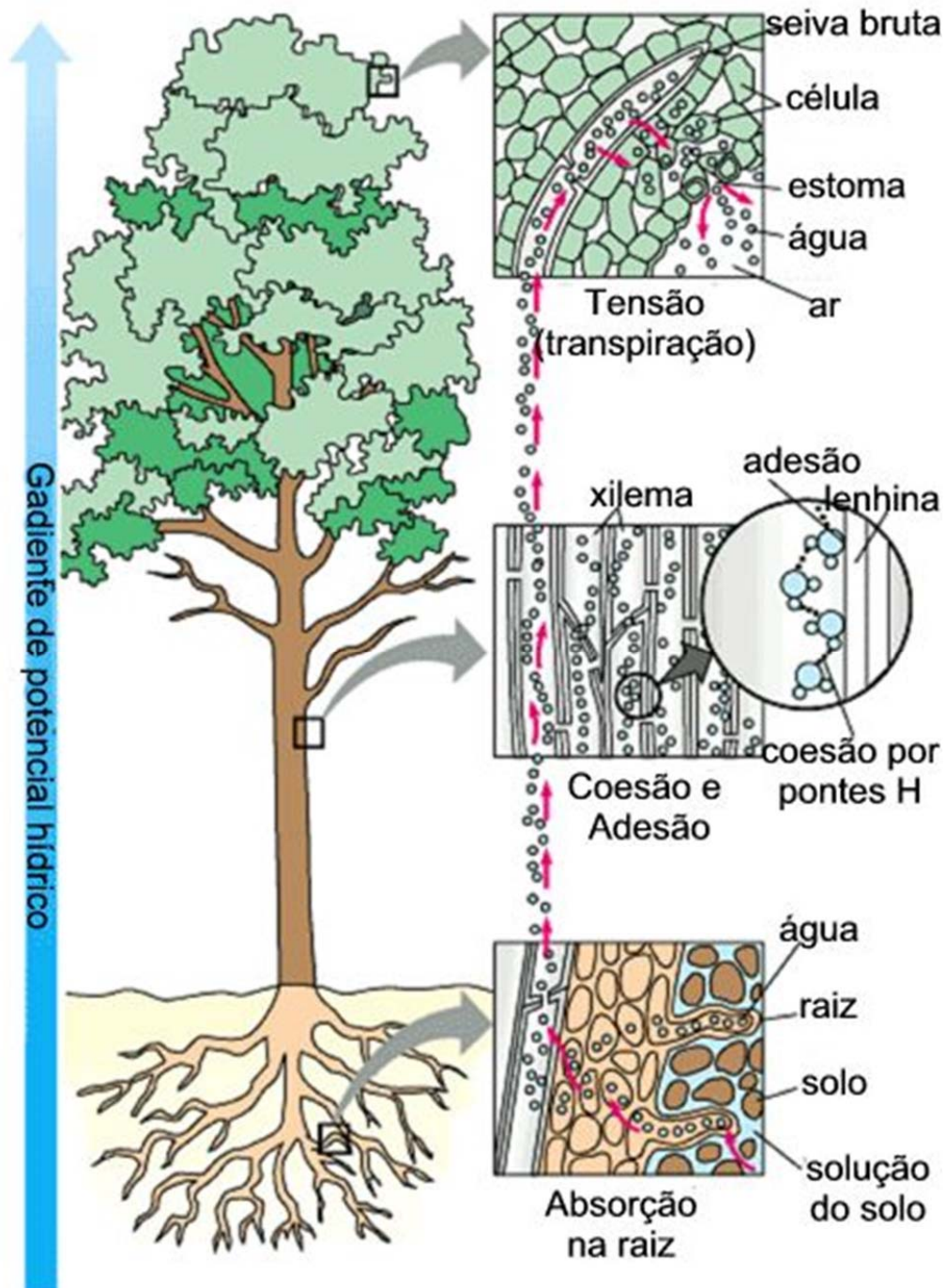


Figura 2. Fluxo da água em plantas, desde a absorção pelas raízes no solo, até a transpiração através das folhas.

Esses tecidos de transporte possuem poros ou perfurações em suas células, o que permite que a água se movimente livremente ao longo das estruturas formadas por esses tecidos. Diferentes tipos de tecidos e arranjos diferentes de perfurações formam os vasos do xilema. Essas diferenças estruturais são características das diferentes espécies e influenciam na quantidade e no fluxo do conteúdo transportado (PALLARDY, 1997).

Além disso, a velocidade do fluxo da seiva varia entre as diferentes partes e diferentes tipos de planta. Nas árvores maiores, o movimento da água começa, de manhã, no topo da copa e nas pontas dos galhos, puxando para cima a coluna de água que se estende até a base do tronco. Então a seiva começa a fluir rapidamente e, logo após o nascer do sol, atinge sua taxa máxima. Ao entardecer, o fluxo se torna menor e no início da noite pode ocorrer um lento influxo para os troncos (PALLARDY, 1997).

3.2 Phytoscreening

Como as raízes das árvores são expostas à contaminação por compostos orgânicos voláteis na zona não saturada ou em águas subterrâneas rasas, esses compostos se concentram nos núcleos dos tecidos vegetais, sendo então uma indicação da presença desses contaminantes em subsuperfície.

O método *phytoscreening*, desenvolvido pelo serviço geológico americano (United States Geological Survey – USGS) no ano de 1998, é utilizado para detectar diversos hidrocarbonetos de petróleo voláteis e compostos clorados alifáticos associados à intrusão de vapores e à contaminação de águas subterrâneas (VROBLESKY, 2008). Esse método permite determinar, de maneira expedita, a extensão inicial da contaminação por substâncias classificadas como *Dense Nonaqueous Phase Liquid* (DNAPLS), que podem exigir, em

muitos casos, vários anos de investigação e recursos financeiros significativos. Na figura 3 estão exemplificados, de forma esquemática, o transporte e os processos que os contaminantes podem sofrer durante a absorção, transporte e transpiração do conteúdo absorvido do solo.



Figura 3. Processos que envolvem o transporte de contaminantes em plantas (Adaptado de VROBLESKY, 2008).

O *phytoscreening* é um método simples, rápido, não invasivo e de baixo custo para detectar contaminação no subsolo, sendo muito útil principalmente em ambientes urbanos onde os métodos convencionais são mais difíceis e caros de se empregar (SOREK *et al.*, 2008).

A primeira aplicação do método no mapeamento de compostos orgânicos voláteis em águas subterrâneas foi realizada junto ao rio Savannah, na Carolina do Sul (EUA), envolvendo o mapeamento de uma pluma de solvente clorado em um pântano com ocorrência de ciprestes. Foram analisadas 97 árvores de seis espécies diferentes, detectando-se tetracloroetano em seus núcleos; tal ocorrência foi associada à pluma de contaminação existente (VROBLESKY, 1998; VROBLESKY *et al.*, 1999).

Landmeyer *et al.* (2000) estenderam a aplicação do método ao examinar zonas não saturadas contaminadas por solventes clorados e hidrocarbonetos de petróleo. Esses autores encontraram metil-terc-butil-éter (MTBE) e compostos constituintes da gasolina como benzeno, tolueno, etilbenzeno, isômeros de xileno e trimetilbenzeno em núcleos de carvalhos (*Quercus sp.*) que cresciam em solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de petróleo.

A presença de compostos orgânicos voláteis em núcleos de árvores tem sido utilizada para delinear plumas de contaminação em águas subterrâneas em diversas áreas. Testes de campo foram realizados nos estados norte-americanos da Carolina do Sul (VROBLESKY, 2004), Colorado (VROBLESKY *et al.*, 2004), Florida (DOUCETTE *et al.*, 2003), Maryland (BURKEN, 2001; WEISHAAR e BURKEN, 2005), Missouri (SCHUMACHER *et al.*, 2004; BURKEN *et al.*, 2011; SHEEHAN *et al.*, 2012), Texas (VROBLESKY *et al.*, 2004); Utah (DOUCETTE *et al.*, 2003; LEWIS *et al.*, 2001) e Massachusetts (YANOSKY *et al.*, 2001).

Trapp *et al.* (2007) utilizaram o método como uma ferramenta de triagem de contaminantes no subsolo na Europa e, a partir desse trabalho, publicaram um guia para amostragem de campo. Wahyudi *et al.* (2011), ao estudar uma área contaminada por cloroetenos (CE) na República Tcheca, verificaram concordância na tendência espacial da pluma de contaminação com os centros de massa apresentados nos mapas obtidos por meio de *phytoscreening*, amostragem de água subterrânea nos poços de monitoramento e *Membrane Interface Probe* (MIP). Limmer *et al.* (2011) e Balouet *et al.* (2012) aplicaram o método de *phytoscreening* em Verl, na Alemanha, e Sorek *et al.* (2008), em Israel.

Em 2014, o *Pollution Investigation by Trees* (PIT), programa francês de investigação de poluição por meio de árvores, pretende lançar um guia do método *phytoscreening*, em inglês e francês, contemplando o estudo de 25 áreas contaminadas em que o método foi aplicado (Comunicação verbal, Balouet, J.C).

Uma variedade de VOCs é conhecida por serem absorvidos pelas raízes das plantas e encontrados nos troncos de árvores. Estes compostos incluem benzeno, tolueno, etilbenzeno, isômeros de xileno, trimetilbenzeno, MTBE, 1,1,2,2-tetracloroetano, tricloroetileno (TCE), tetracloroetano (PCE), 1,1,1-tricloroetano (TCA), cloreto de vinila (VC) e cis-1,2-dicloroetano (cDCE) (BURKEN, 2001; BURKEN e SCHNOOR, 1998; HIRSH *et al.*, 2003; LANDMEYER *et al.*, 2000; NEWMAN *et al.*, 1997; NIETCH *et al.*, 1999; TRAPP *et al.*, 2007; VROBLESKY *et al.*, 1999, 2006).

A presença de compostos orgânicos voláteis em troncos de árvores pode permitir o reconhecimento do nível da pluma de contaminação subterrânea, pela simples análise de núcleos de árvores (VROBLESKY *et al.*, 1999, 2001, 2004). Assim, amostras retiradas pela perfuração de troncos de árvores podem ser usadas para detectar e mapear contaminação do

subsolo (VROBLESKY e YANOSKY, 1990; VROBLESKY *et al.*, 1992, 1999; YANOSKY e VROBLESKY, 1992, 1995; YANOSKY *et al.*, 2001) por compostos orgânicos voláteis (VROBLESKY, 2008).

3.2.1 Vantagens do *phytoscreening*

O método permite a triagem da zona não saturada e da zona saturada de locais contaminados, onde existe cobertura vegetal, e onde outros mecanismos de investigação não são possíveis de serem usados por conta do tamanho ou do transtorno que causariam na área. Além disso, é aplicável a uma série de compostos orgânicos voláteis, como solventes clorados e hidrocarbonetos de petróleo, presentes como contaminantes na água subterrânea e na forma de vapor na zona não saturada.

Por conta da grande extensão das raízes das árvores, é um método que fornece informações mais abrangentes do que uma simples análise de um volume de solo (VROBLESKIY, 2008). Assim, a detecção desses compostos na amostra de árvore é indicador de contaminação em subsuperfície e pode fornecer informações a respeito dos centros de massas dos contaminantes e as áreas de *hot spot* (VROBLESKY, 2008).

De acordo com Schumacher *et al.* (2004) e Struckhoff *et al.* (2005b), o método pode ser utilizado para investigar vapores de contaminantes no solo em locais com alto potencial de intrusão de vapor.

De acordo com a literatura, dependendo do método analítico aplicado é possível determinar valores de concentração de poluentes em árvore na ordem de partes por trilhão (LIMMER *et al.*, 2011). No entanto, para áreas mais contaminadas onde altos valores de concentração de contaminantes são encontrados em água subterrânea, é possível usar uma estrutura analítica mais simples para a análise das amostras.

Outra vantagem do *phytoscreening* é a rapidez e fácil aplicabilidade, pois as amostras podem ser analisadas em alguns dias após a coleta. Portanto, em pouco tempo é possível fazer uma varredura da área estudada. Além disso, é um método barato em relação a outros métodos de investigação ambiental, e necessita de uma estrutura laboratorial simples que pode ser reduzida ou ampliada dependendo dos objetivos da investigação. Ainda, o método não se limita à detecção de compostos orgânicos voláteis, podendo ser utilizado também na análise de metais.

3.2.2 Limitações do *phytoscreening*

Devido a fatores próprios da planta que influenciam a taxa de transpiração e também o fluxo de transporte dos compostos no interior da planta, podem existir variações nos valores de concentração de VOC obtidos nas amostras de árvore. Portanto, a ausência de VOCs em um núcleo de árvore não pode ser considerada como inexistência de contaminação no ambiente subterrâneo. Um fator que pode causar esse resultado negativo é a presença de água em uma fonte rasa, de maneira que as raízes da árvore não precisam se estender até uma fonte profunda, onde está a contaminação, para ser abastecida. Outra situação é quando a contaminação é inacessível para a árvore, por causa de algum aquífero suspenso que impeça esse contato.

Devido a essa variedade de influências que as concentrações de VOC das amostras podem sofrer, torna-se improvável que os resultados obtidos sejam usados de forma quantitativa para deduzir concentrações específicas em subsuperfície. No entanto, os valores obtidos podem refletir a distribuição de altas e baixas concentrações de VOC em subsuperfície.

Além disso, por conta da diluição provocada pela água da chuva na contaminação do meio ambiente subterrâneo e, conseqüentemente, no conteúdo transportado pela planta, as concentrações de VOC nas árvores podem ser influenciadas por essa diluição. De acordo com Vroblesky (2008), as maiores concentrações encontradas nas amostras são provavelmente obtidas se a coleta for feita durante o período de seca, em vez de imediatamente após um dia de chuva.

3.3. CONTAMINANTES ORGÂNICOS DE INTERESSE NA ÁREA DE ESTUDO

Dentre os compostos imiscíveis em água, podem-se distinguir dois tipos: os LNAPL – *Light Non Aqueous Phase Liquid* –, que são compostos menos densos que a água, entre os quais se enquadram os hidrocarbonetos monoaromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), e aqueles mais densos que a água, os DNAPL – *Dense Non Aqueous Phase Liquid*, grupo que abrange os hidrocarbonetos alifáticos clorados (Percloroeteno, Tricloroeteno e Dicloroeteno e Cloreto de Vinila).

Os tipos comuns de DNAPL incluem óleos para tratamento de madeira como o creosoto, as bifenilas policloradas (PCB), carvão de alcatrão e uma variedade de solventes clorados como o tricloroetileno e tetracloroeteno (COHEN e MERCER, 1993). Esses compostos são normalmente utilizados em lavagens a seco, desengorduramento de metais, formulação de pesticidas, produção farmacêutica e outros compostos químicos.

Desde meados do século XX, grandes quantidades de DNAPL foram produzidas; no entanto, por serem compostos voláteis, até meados de 1970 uma prática aceitável para a eliminação desses compostos era espalhá-los no terreno, acreditando que se volatilizariam com facilidade. Porém, esse procedimento desconhecia a alta capacidade de infiltração no solo que esses compostos possuem (KUEPER *et al.*, 2003).

Existem no mundo milhares de *sites* impactados por DNAPL, muitos deles em consequência do aumento da atividade industrial pós-segunda guerra mundial, bem como contaminações mais recentes. As experiências em investigações de *sites* contaminados por DNAPL nos últimos 20 anos tem demonstrado que esses locais são difíceis de investigar e remediar (KUEPER *et al.*, 2003).

Inúmeras referências fornecem informações detalhadas sobre as propriedades físicas e químicas dos DNAPLs (MERCER e COHEN, 1990; COHEN e MERCER, 1993; PANKOW e CEREJA, 1996 e HULING e WEAVER, 1991). O trabalho pioneiro sobre o destino dos DNAPLs no subsolo foi realizado por SCHWILLE *et al.*, (1988) na Alemanha. Pankow e Cherry, (1996) também contribuíram para a construção do conhecimento sobre o comportamento dos DNAPLs na contaminação das águas subterrâneas.

Na figura 4 é possível visualizar as vias de transferência de solventes clorados em ambientes onde a água subterrânea encontra-se contaminada.

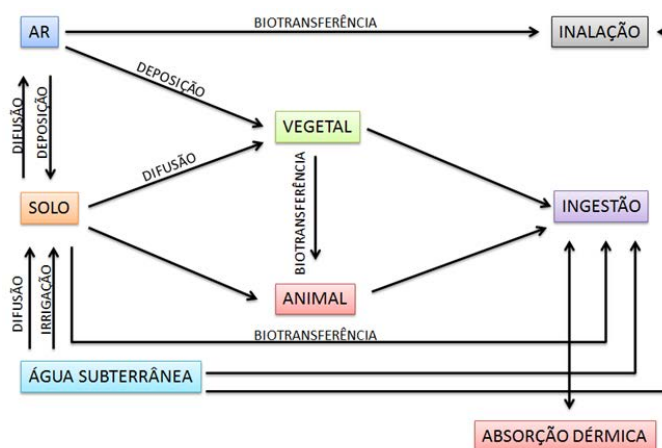


Figura 4. Processos de transferência e vias de contaminação. Fonte: Ma et al. (2002).

3.3.1 Características físico-químicas dos DNAPL

Os DNAPLs podem migrar facilmente na zona saturada sob ação da força da gravidade, e penetrar profundamente nos aquíferos, e em alguns casos, percorrer horizontalmente uma longa distância da área fonte. As taxas de migração dos DNAPLs são dependentes das propriedades físicas dos compostos, como viscosidade, densidade e tensão interfacial e das características geológicas do subsolo (PANKOW e CHERRY, 1996).

Comparativamente à água, os solventes clorados atravessam um meio poroso duas vezes mais rápido devido a sua viscosidade cinemática ser $0,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e a da água $1,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (KUEPER, 2003). A densidade dos DNAPL varia entre 1.100 Kg/m^3 e 1.600 Kg/m^3 ; portanto, os DNAPL são mais densos e menos viscosos que a água. Essas características podem resultar em altas taxas de migração subsuperficial. Outra característica desses compostos é a pressão de vapor bem maior que a da água, o que possibilita a passagem dessas substâncias através dos vapores do solo e para a atmosfera.

A hidrossolubilidade dos solventes clorados varia de 160 g/m^3 a 2.000 g/m^3 , sendo assim considerados, em sua maioria, imiscíveis em água. Além disso, esses compostos possuem baixos valores de K_{oc} , coeficiente que indica a distribuição de um composto orgânico entre a água e a fase orgânica. Compostos com baixos valores de K_{oc} tendem a não ficar adsorvidos na fase sólida, e as plumas de fase aquosa não são retardadas em relação ao fluxo de água subterrânea (KUEPER, 2003).

Os solventes clorados voláteis são, em sua maioria, líquidos incolores e pertencem aos grupos dos hidrocarbonetos clorados alifáticos e hidrocarbonetos clorados aromáticos (LAUWERYS, 1992). Os alifáticos incluem o diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,2-dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano entre outros. Dentre os aromáticos, alguns

exemplos são o monoclorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno e 1,2,4-triclorobenzeno. No anexo 1 são apresentados os compostos alifáticos estudados, suas propriedades físico-químicas, fórmulas estruturais e moleculares.

Dentre os DNAPL, a classe dos clorados é distinguida das outras por duas características: alta taxa de migração e baixa taxa de sorção desses compostos no meio ambiente subterrâneo (KUEPER, 2003).

3.3.2 Comportamento dos DNAPL no meio ambiente subterrâneo

Quando dois líquidos imiscíveis percolam o solo, a velocidade do fluxo diminui em relação ao fluxo de apenas uma fase. Essa migração depende do tipo, da textura e da composição da rocha, como também do tipo e da composição dos líquidos. Os fluidos de DNAPL podem penetrar no aquífero através dos poros do solo ou fraturas nas rochas, fluindo preferencialmente em material de granulação grossa ou através de fraturas até locais de baixa porosidade, ou seja, camadas de argila ou rochas não fraturadas. No entanto, a profundidade que os compostos irão alcançar depende do volume total do produto infiltrado, do processo de infiltração, se pontual ou através de uma área, da taxa de infiltração e do processo de retenção dos contaminantes no meio poroso da zona não saturada (SCHWILLE, 1991).

A heterogeneidade da zona insaturada e saturada, por conta da presença de lentes siltosas e argilosas, e camadas com diferentes permeabilidades e graus de saturação, podem provocar a migração lateral dos compostos clorados. Além disso, pode ocorrer uma redução na profundidade de penetração em comparação com um meio homogêneo (MERCER e COHEN, 1990).

Alguns DNAPL como os solventes clorados, são relativamente voláteis quando encontrados em estado puro, podendo particionar na forma de gás para a zona não saturada,

causando potenciais ameaças à qualidade do ar em espaços confinados. Além disso, os DNAPL tendem a particionar lentamente para a fase aquosa (EBERHARDT e GRATHWOHL, 2002), causando o desenvolvimento de uma pluma de contaminação na água subterrânea. Ainda, em condições biogeoquímicas naturais, alguns DNAPLs (solventes clorados, como PCE e TCE) não são facilmente ou rapidamente degradados de forma biótica ou abiótica. Como consequência disso, grandes plumas destes produtos químicos se formarão e podem migrar distâncias significativas do local original da contaminação. A degradação parcial (biótica/abiótica) dos solventes clorados podem transformar os compostos de origem em subprodutos de maior preocupação ambiental (por exemplo, cloreto de vinila e DCE) .

Ao infiltrar, os compostos formam *fingers* que podem evoluir e formar raízes que se alargam lateralmente dando diferentes configurações para a pluma desses compostos (SCHWILLE, 1991). Devido às suas características, os DNAPL representam um desafio especial em termos de investigação e remediação, tendo em vista os padrões complexos de migração e alta retenção residual dentro da matriz do aquífero.

Durante a migração dos DNAPL, se a alimentação original do produto esgota, a pressão sobre a fase livre é removida e pequenas bolhas ou "gânglios" de DNAPL ficam presos nos poros individuais ou em pequenos grupos de poros (*snap-off* ou *by-pass*) por forças capilares. Estes gânglios de DNAPL permanecerão imobilizados dentro do solo ou nos poros da rocha, servindo como uma fonte contínua de dissolução desses contaminantes para água subterrânea (MERCER e COHEN, 1990). A liberação de um pequeno volume de solventes clorados pode ser que não exceda a capacidade de retenção do solo. Porém, o produto residual formado fica retido nas partículas de solo e pode ser que nunca chegue a atingir o lençol freático. No entanto, existem fontes de contaminação do lençol freático que se dão pela migração de vapor

dos contaminantes no solo e através da infiltração da água superficial que atravessa os poros que contém os contaminantes retidos (SCHWILLE, 1988).

A saturação do DNAPL no solo (ou seja, a fração de volume de poros ocupado pelo líquido) é difícil de medir diretamente, mas é dependente de tensão interfacial entre a água e o DNAPL, a molhabilidade, pressão capilar, a permeabilidade da formação, solubilidade, volatilidade, densidade e viscosidade do DNAPL (MERCER e COHEN, 1990).

Em solos insaturados, a saturação residual de DNAPL, em temperatura ambiente, varia entre 5% e 20%. Na zona saturada, os valores de saturação residuais são tipicamente mais elevados porque o DNAPL por ser o fluido "não molhante" quando em contato com água, ocupa os poros de maior diâmetro. Sendo que neste caso os valores de saturação variam de 15% a 50% do volume total de poros (MERCER e COHEN, 1990; SCHWILLE, 1988).

Os DNAPL ao migrarem através de fraturas maiores ou camadas de granulação grossa irão penetrar muito mais fundo do que seria previsto. Isto sugere que mesmo pequenos lançamentos, da ordem de um ou dois cilindros de produtos químicos de DNAPL, podem penetrar dezenas a centenas de centímetros através da zona vadosa (POULSON e KUEPER, 1991).

Existem padrões de migração de DNAPL em vários cenários hidrogeológicos, Huling e Weaver (1991) apresentam alguns modelos conceituais em seu trabalho. Esses padrões de migração são fortemente afetados pela fonte, volume de contaminante, estratigrafia local e características da porosidade, podendo resultar em uma distribuição descontínua e complexa dos contaminantes. Os DNAPL podem estar presentes no subsolo, como: 1) líquidos móveis em fase livre, 2) resíduos retidos por forças de capilaridade no interior dos espaço dos poros do aquífero, 3) dissolvidos na água subterrânea e 4) na forma de vapor nos poros da zona

insaturada. A transferência da massa de solventes clorados entre as zonas de baixa permeabilidade e zonas transmissivas (espaço dos poros) é essencial para a compreensão do comportamento dos solventes clorados no meio ambiente subterrâneo. Com base nas quatro fases dos compostos presentes em subsuperfície, na distinção entre zonas transmissivas e de baixa permeabilidade, zona de fonte e pluma, podem ser identificados 14 compartimentos em que solventes clorados podem ocorrer (SALE e NEWELL, 2011). A figura 5 fornece uma visão do comportamento de solventes clorados em subsuperfície, combinando hidrogeologia, as fases dos contaminantes, a localização e os compartimentos subterrâneos que podem conter solventes clorados.

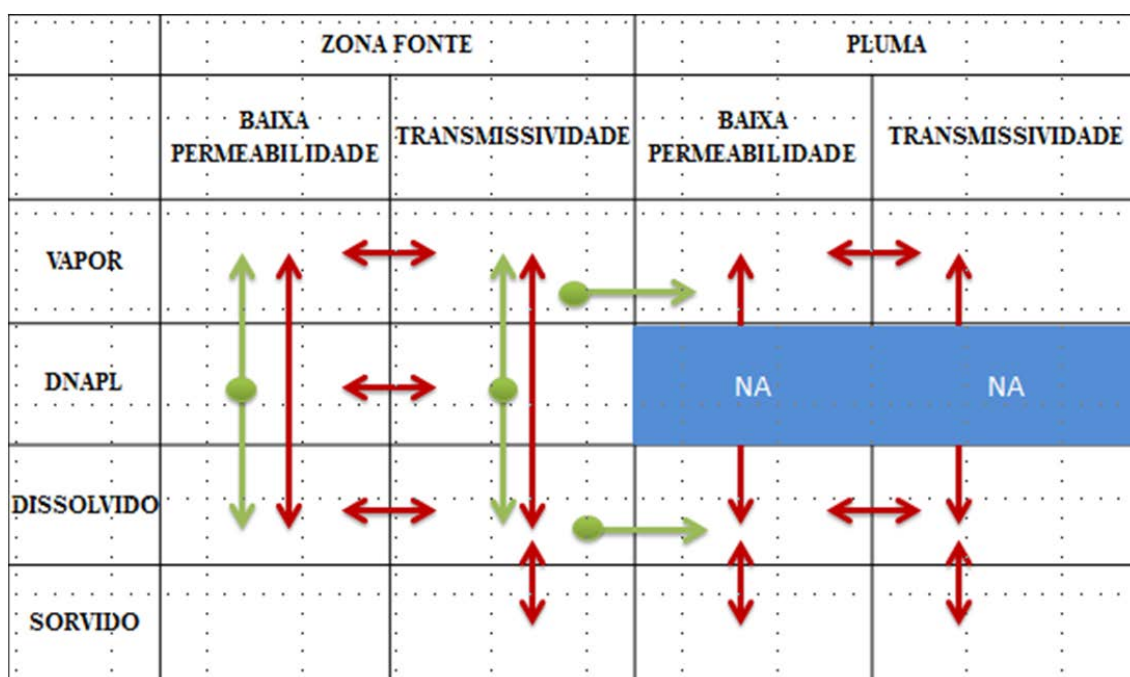


Figura 5. Ilustração esquemática de 14 compartimentos subterrâneos contendo solventes clorados. As setas vermelhas mostram as ligações de transferência de massa entre os compartimentos e as setas verdes indicam os fluxos irreversíveis (SALE e NEWELL, 2011).

3.3.3 Degradação de Solventes Clorados

Durante muito tempo acreditou-se que os solventes clorados não degradavam sob condições naturais dos aquíferos. No entanto, na década de 1980 vários pesquisadores (VOGEL e McCARTY, 1985 ; WILSON e WILSON , 1985) demonstraram que os processos bióticos podem degradar os solventes clorados sob redução (isto é, em condições anaeróbicas) . Esta descoberta foi em grande parte responsável pela aceitação da atenuação natural como uma estratégia de gestão da pluma (WIEDEMEIER *et al.* , 1998; 1999). Além disso, pesquisas realizadas na década de 1990 indicam que os solventes clorados podem ser degradados através de oxidação química abiótica (FARQUAR *et al.* , 1991) e redução química (GILLHAM e O' HANNESIN, 1994). Mais recentemente, tem sido reconhecido que certos minerais, como por exemplo, a magnetita, também podem conduzir à redução abiótica de solventes clorados (DANIELSEN e HAYES, 2004).

A figura 6 identifica o estado médio de oxidação do carbono em clorados comuns, os solventes e seus produtos de degradação associados. Em geral, os solventes clorados com estados elevados de oxidação (PCE > TCE) estão propensos à degradação via redução. Por outro lado, solventes com estados de oxidação mais baixos (< DCA, Cloreto de vinila < DCE < TCA) são propensos à degradação por oxidação.

ESTADO DE OXIDAÇÃO DO CARBONO

	ETENOS	ETANOS
4		
3		PCA
2	PCE	
1	TCE	TCA
0	DCE	
-1	CLORETO DE VINILA	DCA
-2	ETENO	
-3		ETANO
-4		

OXIDAÇÃO
REDUÇÃO

Figura 6. Estado de oxidação de carbono em compostos clorados e os produtos de degradação associados. PCE (tetracloroetano); TCE (tricloroetano); PCA (tetracloroetano); TCA (tricloroetano) DCE (dicloroetano), DCA (dicloroetano). (adaptado de SALE e NEWELL, 2011).

3.3.4 Usos e características biogeoquímicas dos compostos estudados

3.3.4.1 1,1-Dicloroetano

Quando o 1,1DCA contamina o ambiente subterrâneo, ele é removido principalmente por evaporação com um tempo de $\frac{1}{2}$ vida de várias horas a 10 dias. A taxa de hidrólise para o composto não é significativa, sendo muito menor do que para outros processos ambientais relevantes, tais como a volatilização e a foto-oxidação (USEPA, 2009).

Quando lançado na terra, 1,1DCA evapora para o ar por volatilização ou percola para as águas subterrâneas, onde é provável que persista por muito tempo. Espera-se pouca adsorção do 1,1DCA no solo com base em valores experimentais de K_{oc} ; além disso, em solo arenoso verificou-se que o 1,1-dicloroetano infiltra rapidamente (USEPA, 2009).

Uma vez na atmosfera, o composto pode ser transportado a longas distâncias e é essencialmente removido por foto oxidação com meia-vida de cerca de 1 mês. Primeiramente, é degradado na atmosfera por reação com radicais hidroxila, com uma meia-vida de pouco

mais de um mês, com uma perda de 1,9% em dias com iluminação de 12 horas, tendo como produtos da foto-oxidação o CO₂ e HCl (USEPA, 2009) .

Testes de biodegradabilidade com 1,1-dicloroetano mostraram pouca ou nenhuma biodegradação em sistemas aeróbicos. Porém, é difícil avaliar a extensão da biodegradação do composto no ambiente, devido à vulnerabilidade deste à volatilização.

Este composto é principalmente utilizado na produção do cloreto de vinila, 1,1,1-tricloroetano e também na fabricação de borracha. É usado em pequenas quantidades como solventes de óleos, gorduras e plásticos (SALGADO e MARONA, 2004).

3.3.4.2 Tetracloroetano

Quando liberado para a atmosfera, o PCE existirá principalmente na fase gasosa e estará sujeito à oxidação ou à foto-degradação, com estimativas de meia-vida de 2 meses à degradação completa em uma hora. O PCE possui baixa solubilidade, o que sugere que o arraste do composto pelas chuvas ou águas pluviais seja lento quando comparado a outros hidrocarbonetos clorados voláteis (ATSDR, 1997c). As taxas de volatilização do PCE no solo são menores que na água, de acordo com Park *et al.* (1988) e Zytner *et al.* (1989), e as perdas por volatilização a partir do solo são de 10 a 100 vezes mais lentas que as da água, porém isso depende do tipo de solo.

Pouco do composto é adsorvido em areia e minerais de argila, sendo que o coeficiente de adsorção de Henry é aproximadamente proporcional ao conteúdo orgânico das amostras de solo. Em água, segundo Roberts *et al.* (1986), o tetracloroetano parece não ser transformado nem por fotólise, nem por hidrólise. Porém está sujeito à rápida volatilização, com meia-vida variando entre <1 dia a vários dias.

Em solo, a degradação abiótica também parece não ser significativa (SALGADO e MARONA, 2004). De acordo com Parsons *et al.* (1984;1985), o processo de biodegradação é

o mais significativo para o PCE. Segundo esses autores, os produtos de degradação incluem tricloroeteno e pequenas quantidades de *cis* e *trans*-dicloroeteno. Há evidências de que esse processo ocorra sob condições anaeróbicas e com microrganismos aclimatados, sugerindo que o processo seja lento em água subterrânea (BOUWER e McCARTY, 1984). Não é esperado que o PCE biodegrade significativamente em água ou adsorva nos sedimentos.

A maior exposição humana ao composto é a partir da inalação de ar urbano contaminado, especialmente perto de fontes pontuais como firmas de limpeza a seco, ou pelo consumo de água de aquíferos contaminados e de água potável distribuída em tubulações com revestimentos de vinil.

De acordo com ACGIH (1991), o PCE é produzido em diferentes graus de pureza e usado na limpeza a seco, desengraxamento de metais e como intermediário químico (ACGIH, 1996; ECSA, 2001b). Em pequenas quantidades, o tetracloroeteno (PCE) é usado na produção de tintas de impressão, removedor de tintas, fluidos de limpeza e lubrificantes de silicone (SALGADO e MARONA, 2004).

3.3.4.3 Tetracloreto de carbono

Na troposfera, o tetracloreto de carbono é extremamente estável (tempo de residência de 30 a 50 anos) e quando é emitido para a atmosfera sua degradação é lenta. Em água, a evaporação parece ser o processo de remoção mais importante; além disso, a biodegradação do composto pode ocorrer sob condições aeróbicas e anaeróbicas.

De acordo com USEPA (1991), grande parte do TC liberado no solo ou na água evapora em poucos dias, devido a sua elevada pressão de vapor, e lixivia resultando em contaminação das águas subterrâneas devido à sua baixa adsorção no solo.

Além disso, segundo Kenaga (1980), por possuir um $\log K_{oc} = 2,04$, uma pequena parte do TC é adsorvida pela matéria orgânica. Howard (1990) afirma que, dependendo do

conteúdo da matéria orgânica, é esperado que o TC seja móvel na maioria dos solos e adsorvido ligeiramente apenas em sedimentos. Zoeteman *et al.* (1980) calcularam a meia vida do TC em rios e lagos e em águas subterrâneas, sendo os valores encontrados de 3 dias e 30 a 300 dias, respectivamente. Outros valores inferiores ao citado por esses autores são encontrados em trabalhos onde o cálculo é realizado para profundidades de até 10 cm. Ainda, segundo Jeffers *et al.* (1996), a taxa de hidrólise para soluções diluídas de TC apresenta meia vida de 40 anos.

De acordo com Doong *et al.* (1998), a transformação microbiológica é um fator que afeta o transporte e o destino do TC e de outros hidrocarbonetos clorados. Newman *et al.* (1998), em estudos de fitorremediação, mostram a capacidade das plantas em degradar o TC e o TCE.

O TC pode ser produzido por meio da cloração do metanol e outros compostos. A principal utilização do tetracloreto de carbono é como *feedstock* para a produção de CFC-11 (cloro-fluor-carbono) e CFC-12 (ECSA, 2003d). É utilizado ainda como agente na extração de cloro de gases e na produção de medicamentos. Seu uso tende a ser interrompido em alguns setores, como na formulação de pesticidas, solventes de óleos e gorduras, desengraxantes de metais, em extintores de incêndio, produção de tintas, plásticos e aditivos de petróleo (ATSDR, 1994a).

3.3.4.4 Triclorometano (Clorofórmio)

Por possuir uma alta pressão de vapor, espera-se encontrar clorofórmio em maior quantidade na atmosfera devido à volatilização. Já em relação ao coeficiente de sorção do carbono orgânico no solo – $\log K_{oc} = 1,65$ –, não se espera encontrar quantidade significativa de clorofórmio adsorvido no solo. Devido às sua baixa adsorção no solo e alta volatilidade, espera-se encontrar o composto perto da superfície do solo (USEPA, 2009).

Salgado e Marona (2004) afirmam que a biodegradação do clorofórmio no solo pode variar dependendo das condições do meio. Segundo Henson *et al.* (1998), a degradação aeróbica do composto é mais rápida em solos enriquecidos com metano. No entanto, Hickey *et al.* (1987) afirmam que se as concentrações de clorofórmio forem altas no ambiente, pode causar a inibição de muitas bactérias, especialmente as que fazem a fermentação do metano, diminuindo assim a biodegradação do composto.

Segundo ATSDR (1997a), a degradação química do clorofórmio no solo não é significativa. Jeffers *et al.* (1989) acrescentam que a degradação do clorofórmio em água também não é significativa.

O clorofórmio teve amplo uso na produção de HCF-22, principal componente dos CFC. No passado, foi utilizado como solvente para extração de óleos, gorduras, borrachas, resinas, gomas, ceras, penicilina, vitaminas, flavorizantes e adesivos. O produto é utilizado ainda na remoção de manchas a seco, extintores de incêndio, na manufatura de corantes e pesticidas (ASTDR, 1997a; ECSA, 2002b).

3.3.4.5 1,2-Dicloroetano

1,2-DCA, por possuir uma constante de Henry de $1,1 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$ a 20°C , pode ser rapidamente volatilizado a partir da superfície das águas (ROBERTS, 1996). Já a degradação em água parece ser insignificante, uma vez que os processos de hidrólise e de oxidação são muito lentos (ATSDR, 2001a). De acordo com o (ATSDR, 2001a), a degradação em solo também parece não ser significativa; além disso, em solo ou sedimento, o processo primário de transformação do 1,2-DCA é a biodegradação, sendo que a presença de metano ou a elevação da proporção de metanotróficos no solo pode ocasionar o aumento das taxas de biodegradação.

Emissões do 1,2-DCA para a água são removidas por evaporação (semi-vida de várias horas a 10 dias). Lançamentos em terra dissipam-se por volatilização no ar e por percolação nas águas subterrâneas, onde é provável que persista durante um tempo muito longo. Espera-se pouca adsorção no solo baseado em valores experimentais de Koc em argila. De acordo com os valores calculados a partir da solubilidade em água, 1,2-dicloroetano infiltra-se rapidamente através do solo arenoso (USEPA, 2009).

Uma vez na atmosfera, pode ser transportado a longas distâncias e é essencialmente removido por foto-oxidação. O composto é degradado na atmosfera principalmente por reação com radicais hidroxila, tendo uma meia-vida de pouco mais de um mês, com perda de 1,9% em um dia iluminado por 12 horas. Os produtos da foto-oxidação do 1,2-DCA são CO₂ e HCl. O grau de biodegradabilidade do composto é difícil de ser avaliado, devido à vulnerabilidade dos compostos por volatilização (USEPA, 2009).

1,2-dicloroetano é usado como intermediário químico e como solvente em sistemas fechados e para a produção de cloreto de vinila. Já foi utilizado como agente purificador na produção de gasolina com chumbo, e antigamente era usado como removedor de vernizes, em sabões, composto para polimento, sínteses orgânicas, como desengraxante de metais, em adesivos e revestimentos (SALGADO e MARONA, 2004).

3.3.4.6 1,2-Dicloroetano

Comercialmente encontra-se o 1,2-dicloroetano como uma mistura dos seus isômeros *cis* e *trans*. *Cis* e *trans*-1,2-dicloroetano podem ser liberados para o meio ambiente a partir de emissões do ar e de águas residuais durante a sua produção e uso. Sob condições anaeróbias podem existir em aterros sanitários, aquíferos, ou sedimentos. São produtos de degradação da desalogenação reductiva de solventes industriais comuns como o tricloroetano, tetracloroetano, e 1,1,2,2-tetracloroetano (USEPA, 2009).

O cis-1,2-dicloroeteno é aparentemente o isômero mais comum encontrado, embora seja erroneamente relatado como isômero trans. Se 1,2-dicloroetileno é liberado no solo, pode evaporar-se ou ser lixiviado para a água subterrânea, onde a biodegradação deve ocorrer lentamente. Na atmosfera, o 1,2-dicloroetileno reage com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente e eliminado pela chuva. A biodegradação, adsorção aos sedimentos e bioconcentração em organismos aquáticos não são significativas (USEPA, 2009).

A evaporação é um dos principais processos de remoção do composto em água, no entanto a taxa de hidrólise não é significativa. A contaminação em solo, provoca a volatilização de parte do contaminante para o ar e a percolação em água, onde provavelmente persiste por muito tempo. 1,2dicloroetano percola rapidamente através da infiltração em solo arenoso (EPA, 2009).

3.3.4.7 1,1,2-Tricloroetano

Quando liberado na água o 1,1,2-tricloroetano evapora. Pouco do produto químico é perdido por adsorção nos sedimentos ou por biodegradação, sendo que a hidrólise não é um fator importante no processo. Uma vez na atmosfera, o 1,1,2-tricloroetano fotodegrada lentamente pela reação com radicais hidroxila (semi-vida de 24 a 50 dias em ambientes poluídos, a alguns dias em atmosfera poluída) (USEPA, 2009) .

Valores de Koc determinados experimentalmente indicam que o 1,1,2-tricloroetano deva ser moderado a altamente móvel no solo (USEPA, 2009).

Segundo a ATSDR (1989b), o 1,1,2-tricloroetano já foi usado como solvente de óleos, gorduras, ceras e resinas. Além disso, a maior parte do produto era utilizada como precursor do 1,1-dicloroetano. Porém, não há informações na literatura sobre o uso do composto em produtos de consumo.

3.3.4.8 Tricloroeteno

TCE possui pressão de vapor relativamente elevada e baixo coeficiente de adsorção em varios tipos de solo, o que indica o transporte imediato através do solo e um baixo potencial de adsorção em sedimentos. A mobilidade no solo é confirmada em estudos em coluna de solo e estudos de infiltrações ribeirinhas. O alto valor para a constante de Henry indica uma rápida evaporação do composto em água. Além disso, o tricloroeteno não é hidrolisado em condições normais (USEPA, 2009).

Segundo Jung *et al.* (1992), por possuir uma hidrossolubilidade moderada, o tricloroeteno é um composto que pode ser facilmente arrastado pela água da chuva. Além disso, por possuir um alto valor para a constante de Henry, de $2,0 \times 10^{-2} \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$ a 20°C , a partição do composto da água para a atmosfera é rápida (CHODOLA *et al.*, 1989). No entanto, segundo Salgado e Marona (2004), apesar da alta volatilização para a atmosfera, a temperatura, o movimento e a profundidade da água são fatores que influenciam essas taxas. A volatilização do tricloroeteno do solo para a atmosfera é mais lenta do que a partir da água (PARK *et al.*, 1988).

Segundo Salgado e Marona (2004), por conta do valor de log Koc do tricloroeteno, este tende a ficar adsorvido no solo, diminuindo assim o seu transporte e biodisponibilidade. Petersen *et al.* (1994) verificaram que o coeficiente de partição sólido/vapor do composto diminui drasticamente com o aumento da umidade.

O processo de oxidação do tricloroeteno no ambiente aquático parece não ser significativo, pois a velocidade de hidrólise também é muito lenta para que esse processo de transformação seja considerado importante (ATSDR, 1997d). A degradação do tricloroeteno no ambiente ocorre por processo anaeróbico, via desalogenação redutora, sendo o seu produto final o cloreto de vinila (SALGADO e MARONA, 2004).

3.3.4.11 1,1,2,2-Tetracloroetano

Quando presente no meio ambiente subterrâneo, 1,1,2,2-tetracloroetano é solubilizado para água subterrânea ou volatiliza-se a partir do solo. A degradação do composto ocorre por processos anaeróbicos e hidrólise química, formando o tricloroetano. A meia vida para hidrólise química varia de 29 a 102 dias. Desidrogenações sucessivas do composto formam 1,2-dicloroetano e cloreto de vinila (ATSDR, 1996b).

O maior uso do composto no passado foi para a produção de tricloroetano, tetracloroetano e 1,2-dicloroetano (ATSDR, 1996b). Além disso, teve uso como desengraxante de metais, removedor de tintas, vernizes e lacas e extrator de óleos e gorduras (SALGADO & MARONA, 2004).

3.3.4.12 Benzeno

Se lançado no solo, o benzeno estará sujeito à rápida volatilização próximo à superfície, e a quantidade que não evaporar será altamente móvel no solo, podendo ser lixiviado para as águas subterrâneas. O composto pode sofrer biodegradação em águas rasas, mas provavelmente não em condições anaeróbicas (USEPA, 2009).

Se liberado em água, o benzeno estará sujeito a rápida volatilização. Quando presente na atmosfera, o composto existirá predominantemente na fase vapor. O benzeno em fase gasosa reagirá com os radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente. Os produtos de foto-oxidação incluem fenol, nitrofenol, nitrobenzeno, ácido fórmico, e nitrato peroxiacetilo (USEPA, 2009).

O benzeno é bastante solúvel em água e é removido da atmosfera pela chuva. As principais vias de exposição são a inalação de ar contaminado, especialmente em áreas com alto tráfego, e nas proximidades de postos de gasolina e o consumo de água contaminada (EPA, 2009).

3.4. Histórico de contaminação da área de estudo

A contaminação investigada data de 1983, um ano após a instalação da empresa USA Chemicals Ltda. no local estudado. No início de 1983 foi constatada a morte de peixes em um lago localizado próximo ao Ribeirão Avecuia, afluente do rio Tietê. Ao ser acionada, a CETESB atribuiu a ocorrência a vazamentos de produtos químicos dos tanques da USA Chemicals Ltda.

A empresa comprava, estocava e revendia solventes orgânicos que continham em sua composição principalmente tetracloreto de carbono, clorofórmio, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetano, dentre outros. A empresa ocupava uma área de 20.000m² e suas instalações consistiam de sete antigos tanques de armazenamento.

No mesmo ano, um acidente provocado por um caminhão que chocou-se com a válvula de um dos tanques de estocagem da empresa, provocou o vazamento de cerca de 400.000 L do produto, que escoou pela superfície do terreno e infiltrou-se pelo solo. Para contenção do produto a CETESB, em conjunto com a Prefeitura Municipal de Porto Feliz, conseguiram recuperar 200m³ do produto (CETESB, 1984). Como parte dos esforços, foi retirado solo contaminado das drenagens por onde o produto escoou. Esse material foi relocado para um aterro construído dentro dos limites da empresa. Por conta das características construtivas desse aterro (não coberto e sem ponto coletor dos líquidos infiltrados) e de sua má conservação, o que permitiu perdas de lixiviados ao solo (HIRATA, 1990).

Por exigência da CETESB, a empresa encerrou suas atividades e deixou o local, retirando os tanques de armazenamento. Na tentativa de minimizar a contaminação, foi proposto o bombeamento contínuo do poço da empresa. O procedimento foi abandonado, uma vez que a produtividade do aquífero era pequena e dada a inexistência de local para disposição adequada da água contaminada extraída. Desde então a área vem sendo monitorada

pela CETESB, e os resultados confirmam a contaminação por compostos organoclorados em poços profundos, cacimbas, poços de monitoramento e nascentes localizadas nas sub-bacias do ribeirão Avecuia e do córrego Pinheirinho.

Em 1990, Hirata estudou a área utilizando-se de amostradores de vapores de solo (AVS) e definiu a extensão horizontal e longitudinal da pluma de poluentes orgânicos no subsolo. Após esse trabalho, nenhum outro estudo de cunho científico foi realizado na área. A figura 7 mostra os tanques de armazenamento de produtos na época em que a empresa estava instalada na área.



Figura 7. Tanques de estocagem de produtos da USA Chemicals Ltda. (HIRATA, 1990).

3.5 Estudos realizados na área

Hirata (1990) estudou a geologia e a contaminação da área onde se localizava a empresa USA Chemicals Ltda. e seu entorno. De acordo com o autor, o termo litológico mais comum

na área é um arenito fino a médio, de cor creme, seguido por um siltito argiloso cinza-escuro. Na figura 8 é apresentado o mapa geológico da cidade de Porto Feliz e da área estudada. Na área onde se localizava a USA Chemicals, encontram-se afloramentos de arenitos silto-argilosos de coloração avermelhada e, sob esses, siltitos argilosos conglomeráticos, cinza-escuros, que se apresentam fraturados quando intemperizados.

O autor descreveu os sedimentos da área utilizando-se de dados do perfil de um poço perfurado entre a Rodovia Marechal Rondon e o acesso à empresa poluente: 0 m a 2m - arenitos médios a finos e siltitos de coloração vermelha; 2 m a 7m - siltitos argilosos cinza-escuro; e 7 m a 13m - arenitos finos a médios, brancos e maciços. Segundo esse autor, a ação intempérica ocasionou fraturamentos nos sedimentos silto-argilosos da área, promovendo o surgimento de macroporos no material, o que permitiu a passagem de líquidos mais rapidamente e o aumento da condutividade hidráulica. Descreveu ainda ocorrências de diabásio em alguns afloramentos na área de estudo. Sondagens elétricas realizadas pelo DAEE (1982) indicaram a presença dessas intrusivas com espessura de até 420m.

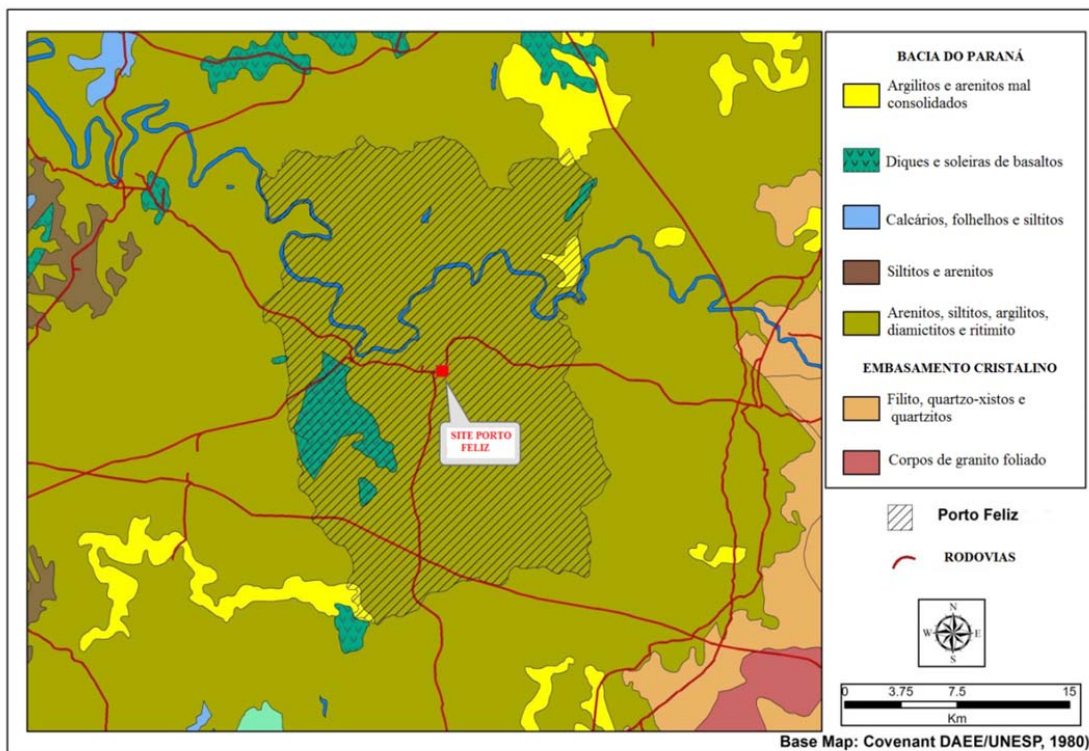


Figura 8. Mapa geológico da área estudada.

Nesse trabalho, o aquífero da área é classificado como sendo do tipo livre e semiconfinado em alguns locais, com grande heterogeneidade horizontal e vertical.

Segundo DAEE (1982) e IG (1990), o Sistema Aquífero Tubarão, na região administrativa de Sorocaba, próxima à área estudada, apresenta valores de capacidade específica entre $0,02 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ e $0,5 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$, com predominância entre $0,08 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ e $0,25 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$, e transmissividade de $1 \text{ m}^2/\text{dia}$ a $10 \text{ m}^2/\text{dia}$. Hirata (1990) afirma que a área de instalação da USA Chemicals Ltda. constitui um divisor hidráulico subterrâneo e área de recarga do aquífero. Além disso, o autor afirma que pela análise da produção dos poços em relação à localidade é possível inferir a marcante influência de fraturas e falhas na hidrogeologia da área. Já na zona não saturada, o meio é bastante heterogeneo, com presença

de aquíferos suspensos e de fraturamento intenso, causado por intemperismo dos lutitos. Essas características aumentam a condutividade, alterando as características hidráulicas, e permitindo que os líquidos fluam ao aquífero com facilidade. Na figura 9 está representado um mapa topográfico em detalhe, com a representação das direções do escoamento superficial da água na área.

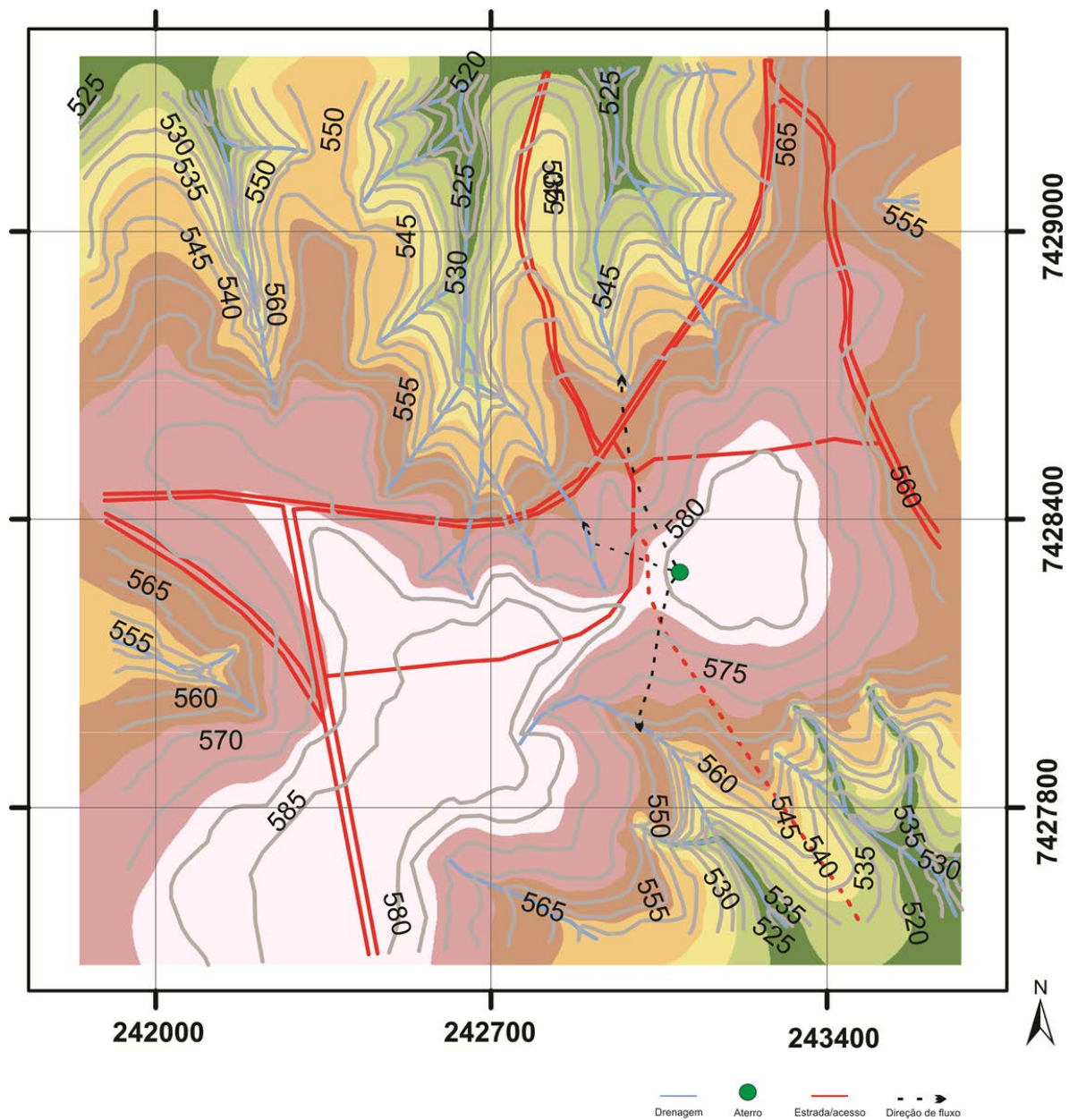


Figura 9. Direções do escoamento superficial, a partir da área fonte da contaminação. Bolota verde indica a localização da empresa responsável pela contaminação estudada. (HIRATA, 1990).

Hirata (1990) constatou a presença de solventes halogenados em forma de vapores nas camadas da zona não saturada. Foram identificados compostos como o clorofórmio,

tetracloroeto de carbono, 1,2-dicloroetano, benzeno, tricloroeteno e 1,1,2-tricloroetano, sendo que os dois primeiros mostraram presença mais constante nas amostras de AVS. De acordo com o autor, em áreas de altas concentrações, as substâncias encontradas eram similares às encontradas em água subterrânea. A presença de tetracloroeto de carbono e clorofórmio foi verificada em um maior número de pontos, fato este relacionado à presença dessas substâncias em água subterrânea e também as suas características físico-químicas. Além disso, a amostragem de vapores mostrou a persistência do clorofórmio e do tetracloroeto de carbono no ambiente. Já o composto 1,2 dicloroetano, por possuir baixo valor de pressão de vapor e uma elevada solubilidade, o que dificulta a sua volatilização, foi dificilmente detectado pelo método.

Segundo o autor, as heterogeneidades geológica e hidrogeológica da área de estudo podem ter afetado a ascensão dos vapores de contaminantes à superfície. Fatores como a presença de aquíferos suspensos, variações litológicas pronunciadas, conteúdo de argilas e umidades diferenciadas podem ter sido responsáveis pela dispersão dos resultados e o surgimento dos fluxos horizontais de vapores em subsuperfície. No entanto, segundo Hirata (1990), trabalhos de vários autores têm mostrado que valores de dispersão lateral, induzindo resultados de “falso positivo”, são fenômenos factíveis de ocorrerem. Para o autor, o intenso fraturamento dos siltitos, folhelhos e alguns arenitos, verificado em muitos afloramentos da área, propiciaram melhores condições de fluxo ascendente de vapores e descendentes de líquidos contaminantes.

Segundo Hirata (1990), as altas concentrações de contaminantes na área de estudos está no local do derrame e junto às drenagens, que serviram para o escoamento superficial dos contaminantes. Pontos coletados junto a uma das drenagens, por onde os solventes

escorreram, mostrou a presença marcante do 1,1-dicloroetano, clorofórmio, tricloroetano, tetracloroetano, e 1,1,2-tricloroetano. Os resultados de mapeamento mostraram-se compatíveis com as amostragens de águas subterrâneas.

3.6 Relatórios de monitoramento da CETESB

Campanhas de monitoramento foram realizadas pela CETESB em caráter preventivo visando a identificação de contaminantes em pontos de captação de água para consumo humano e no controle ambiental da contaminação. O monitoramento teve início na década de 1980, quando foi constatada a pluma de contaminação originária do vazamento e infiltração de solventes organoclorados que eram armazenados pela USA Chemicals Ltda. Os resultados obtidos pela amostragem de água subterrânea e superficial de 1983 a 2012 confirmaram a contaminação em poços profundos, cacimbas, poços de monitoramento e nascentes localizadas nas sub-bacias do ribeirão Avecuia e do córrego Pinheirinho. Os compostos organoclorados identificados foram: tetracloreto de carbono, tetracloroetano, tricloroetano, 1,2-dicloroetano (cis e trans), 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetano, clorofórmio, cloreto de vinila, cloreto de metileno e benzeno.

A pedido da procuradoria geral da república, a partir de 2009 o monitoramento realizado pela CETESB passou de anual para trimestral. No ano de 2010, a amostragem ocorreu nos meses de março, junho, setembro e dezembro. Nas amostragens de 2010 foram verificados compostos clorados acima do limite de quantificação em cinco poços tubulares, seis cacimbas e um ponto de uma nascente, todos situados dentro de um raio de 1000m de distância do foco original da contaminação. Em três poços cacimba e um tubular foram encontrados apenas concentrações traço de 1,1-DCA e clorofórmio.

As maiores anomalias encontradas na campanha de 2012 foram relacionadas ao poço cacimba P13, onde TC, TCE, 1,2-DCE (cis e trans), 1,1,2,2-PCA, 1,1,2-TCA e clorofórmio foram detectados nas amostragens. Além desse ponto também foram detectadas concentrações expressivas nos poços P7 e P18, todos situados na vertente da sub-bacia do córrego Pinheirinho. Este fato é historicamente observado ao longo dos monitoramentos efetuados na região. Nesses pontos observa-se a presença de um maior número de contaminantes, desde compostos precursores até seus subprodutos.

A CETESB concluiu, no seu último relatório de 2012, que não houve expansão da área impactada por compostos orgânicos voláteis nos arredores da USA Chemicals Ltda., em relação às campanhas anteriores, considerando essa avaliação a partir de poços de captação de água subterrânea existentes nas imediações da área onde ocorreu o vazamento de solventes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Coleta de material biológico

As direções de escoamento superficial de águas descritas por Hirata (1990) e, conseqüentemente, dos contaminantes, orientaram a coleta de material biológico. Foram coletadas ao todo 126 amostras de árvores, a partir de 106 plantas de maior porte localizadas na área de estudo (Figura 10).

PONTOS PHYTO 1:5000

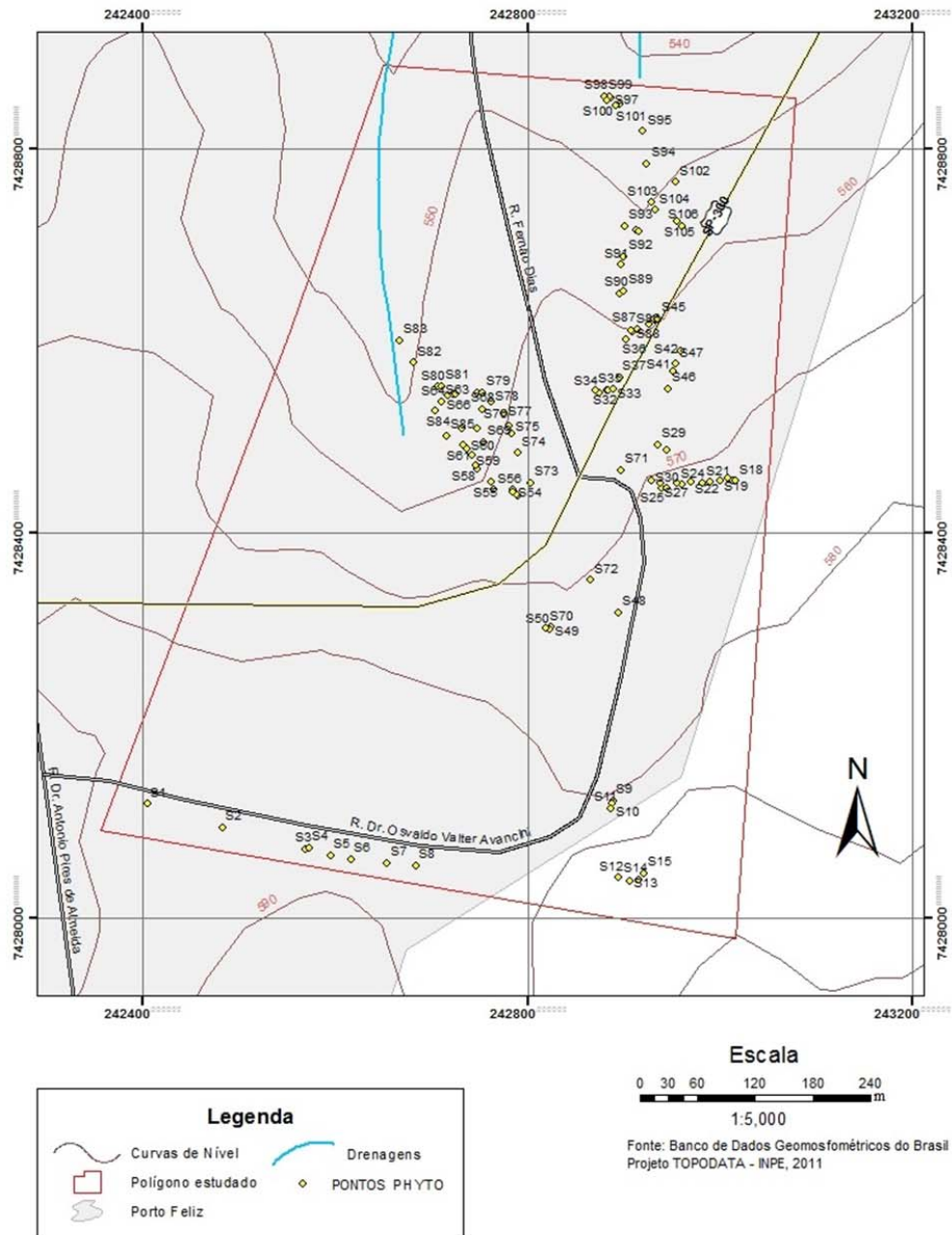


Figura 10. Pontos de phytoscreening coletados na área de estudos.

Os núcleos de árvore foram coletados nos meses de julho, agosto e novembro de 2012, preferencialmente em dias de boa insolação, usando uma ferramenta de perfuração de árvore (*e.g.* Suunto, Finland, 3-5 mm diameter). A ferramenta consiste em uma broca vazada de diâmetro de 3 mm a 5 mm, apropriada para perfuração de árvores, e um extrator para retirada da amostra do interior da broca.

As amostras contêm aproximadamente 9cm de comprimento e cerca de 1g de massa. A casca foi retirada para facilitar a perfuração.

A coleta dos núcleos foi feita na mesma altura em todas as árvores, assim como o comprimento dos núcleos foi aproximadamente o mesmo, e incluíram as regiões periféricas do anel de crescimento.

Na figura 11 estão representadas, de forma simplificada, as etapas de coleta do material vegetal; na figura 12 é mostrado um instantâneo da coleta de amostra na área de Porto Feliz.

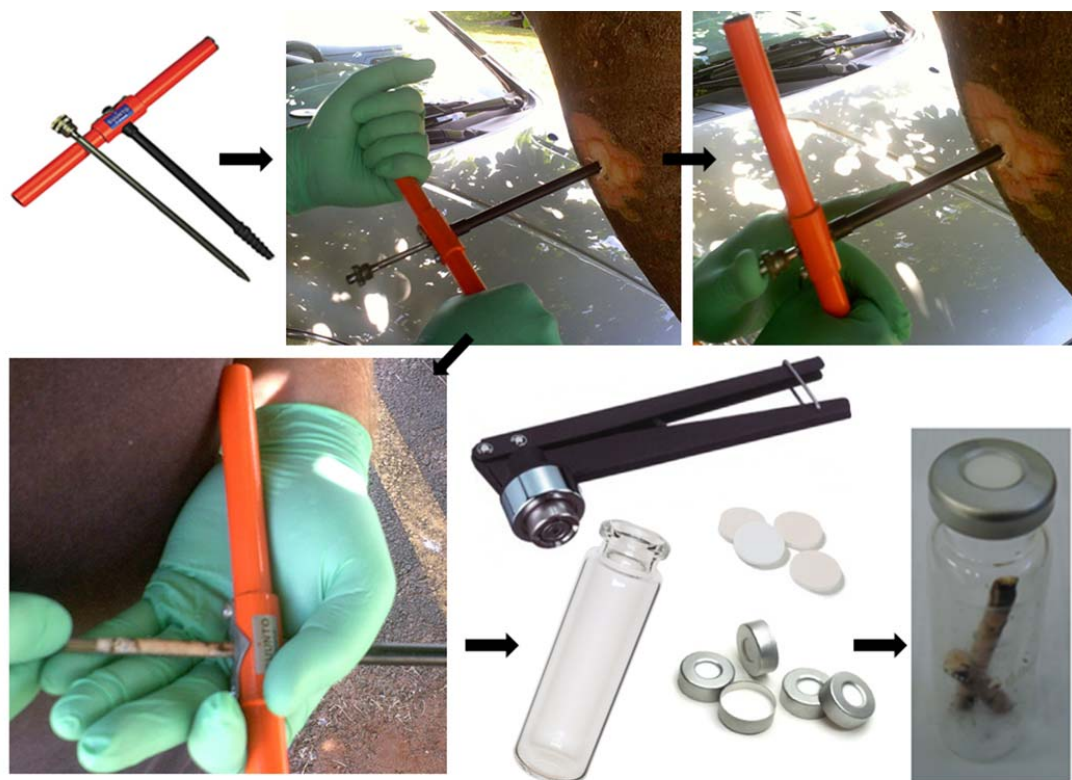


Figura 11. Etapas da coleta de material vegetal.



Figura 12. Coleta da árvore S-23 na segunda campanha de amostragem de Porto Feliz (Julho de 2012).

Após a perfuração das árvores, as amostras foram rapidamente transferidas para frascos (*vials*; capacidade 22 mL) e lacradas. Os *vials* foram armazenados sob refrigeração, protegidos da luz e transportados para o LEBAC ou analisadas no campo por GC-TID, após 12 horas de equilíbrio.

Amostras de ar foram coletadas em frascos vazios nas proximidades das árvores amostradas, para comparação com os resultados das análises de “brancos”, ou seja, análises de amostras livres de contaminação para serem usadas como referência. A espécie usada como branco foi o *Cupestre sp.* localizado no câmpus da UNESP de Rio Claro. Duplicatas das amostras foram coletadas para testar se há variabilidade dos resultados causados pela coleta e análise. O número de amostras coletadas em duplicata foi de cerca de 10 % do número total de árvores amostradas. Foram adotados procedimentos de campo para a garantia de qualidade do método aplicado.

A localização das árvores foi registrada por GPS para que os resultados analíticos pudessem ser precisamente relacionados ao local. Além disso, foram coletadas partes vegetativas das árvores, que foram prensadas, secas em estufa e guardadas em fichas catalográficas (Exsicatas) para posterior identificação das espécies (Figura 13). As espécies foram identificadas segundo os manuais de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil e exóticas, de Lorenzi (2008).



Figura 13. Exsicata da espécie *Handroanthus ochraceus* (Ipê amarelo) segundo Lorenzi (2008).

4.2 Análise cromatográfica

As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa em quatro diferentes equipamentos (cromatógrafo a gás (GC) equipado com detector de massas (MS) e amostrador *headspace* estático (HS) localizado no Laboratório RAIH – Unesp, cromatógrafo a gás portátil (GC) equipado com detector por ionização térmica (TID) localizado em um Laboratório Container de Campo, cromatógrafo a gás de campo (GC) equipado com detector de massas (MS) e amostrador *headspace* estático (HS) localizado em um Laboratório Container na Unesp e um HS/GC/MS do *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung* – UFZ.

Os valores de limite de detecção foram determinados partir do primeiro ponto da curva analítica, sendo este de 0.09µg/g. Maiores informações analíticas estão detalhadas no apêndice C desta Dissertação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização das condições analíticas

As condições analíticas descritas nos itens 1.4.1 a 1.4.4 do Apêndice C foram otimizadas a partir das condições estabelecidas por Vroblesky (2008), Szelewski *et al.* (2000), USEPA Method 524.2 Revision IV, EPA 8260B-37, Cho,8260 C (2006). O método analítico foi simplificado para que pudesse ser empregado sem o uso de reagentes e solventes, facilitando a aplicabilidade das análises em campo.

5.2 Curvas analíticas

As curvas analíticas foram obtidas a cada 25 amostras analisadas, com o intuito de verificar a resposta e as condições do equipamento. Análises em branco foram realizadas antes e depois das curvas analíticas e não apresentaram nenhum dos compostos de interesse.

Na figura 14 está representado o gráfico (área x concentração) referente à curva analítica do composto tricloroeteno, analisado por GC-MS no modo SCAN, conforme descrito na Apêndice C. Valores de coeficiente de correlação superiores a 0,99 foram obtidos para todos compostos analisados.

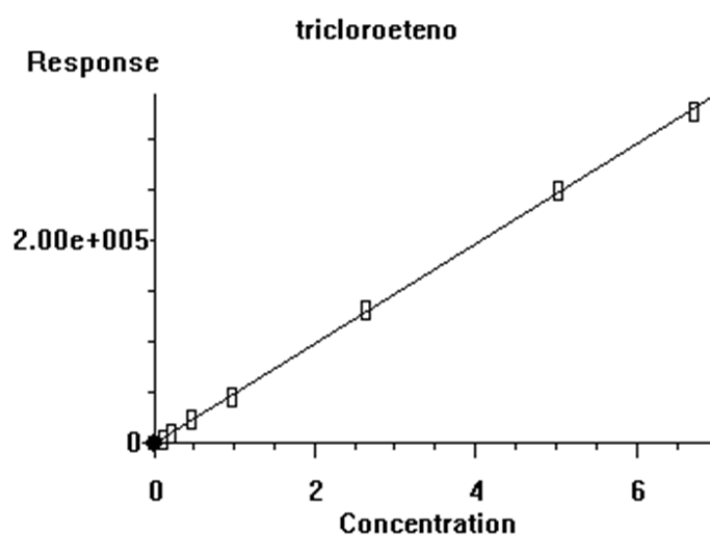


Figura 14. Curva analítica do composto tricloroeteno analisado por GC-MS no modo SCAN ($y = 49.090 + 367,6x$; coeficiente de correlação: 0,99997).

5.3 Lista de espécies de árvores coletadas

Foram coletadas amostras de 31 espécies diferentes, pertencentes a 31 gêneros e 15 famílias. Estas famílias são Anacardiaceae, Apocynaceae, Bignoniaceae, Cupressaceae,

Dilleniaceae, Fabaceae, Lauraceae, Malpighiaceae, Malvaceae, Mimosoideae, Myrtaceae, Oleaceae, Pinaceae, Rutaceae e Urticaceae.

As espécies amostradas não são características de nenhum bioma específico, sendo compostas por plantas frutíferas e exóticas introduzidas, por plantas de áreas de transição entre floresta semidecídua e cerrado e algumas típicas de bioma cerrado. Além disso, foram também amostradas árvores de diferentes grupos de comportamento ambiental. Algumas são de fase jovem ou inicial de uma mata (capoeira) e são denominadas plantas “pioneiras”; outras, denominadas “secundárias”, predominam em uma fase intermediária da mata; e outras, chamadas plantas “clímax”, que só crescem e reproduzem-se mais tardiamente na floresta madura ou primária.

De acordo com Lorenzi (2008), quando se abandona uma área sem vegetação, como é o caso da área estudada, em que grande parte da vegetação original do local foi desmatada e posteriormente abandonada, o processo natural de reflorestamento é longo e pode demorar de 30 anos a 60 anos se não houver florestas próximas como fonte de semente. Após quatro anos a seis anos surgem na área espécies arbóreas que são mais ou menos específicas da região. Após o sombreamento surgem espécies secundárias e clímax. Na área estudada, tem-se a presença desses três estágios de sucessão em algumas porções, caracterizando o início da reconstituição de fragmentos de floresta original.

A lista de espécies encontradas e amostradas na área, o gênero e a família à qual pertencem estão discriminados no Apêndice B.

5.4 Compostos encontrados nas amostras analisadas pelo método *phytoscreening*

Os resultados do *phytoscreening* demonstram a validade do método para a área de estudo. As quatro campanhas de coletas realizadas entre julho de 2012 a novembro de 2012 confirmaram a presença de solventes clorados no meio ambiente subterrâneo. As análises do tronco das árvores de Porto Feliz possibilitaram identificar uma série de compostos orgânicos, como o 1,1-dicloroetano; cis-1,2-dicloroeteno; clorofórmio; tetracloroeto de carbono; benzeno; 1,2-dicloroetano; tricloroeteno; tetracloroeteno; 1,1,2-tricloroetano e 1,1,2,2-tetracloroetano, sendo o clorofórmio e o tricloroeteno os compostos que apresentaram-se mais fragmentos nas amostras. As 15 amostras coletadas de cinco diferentes *Ciprestres sp* localizados na UNESP de Rio Claro, para controle das análises, não apresentaram nenhum dos VOC estudados.

No mapa da figura 15 estão representados os 25 pontos onde foram encontrados contaminantes nas amostras analisadas. Na tabela 1 é apresentada uma síntese dos resultados obtidos nas análises das amostras de árvore em todos os pontos de coleta. As figuras 16 e 17 mostram a delimitação da contaminação obtida pelos dados de *phytoscreening*.

Mapa de Pontos

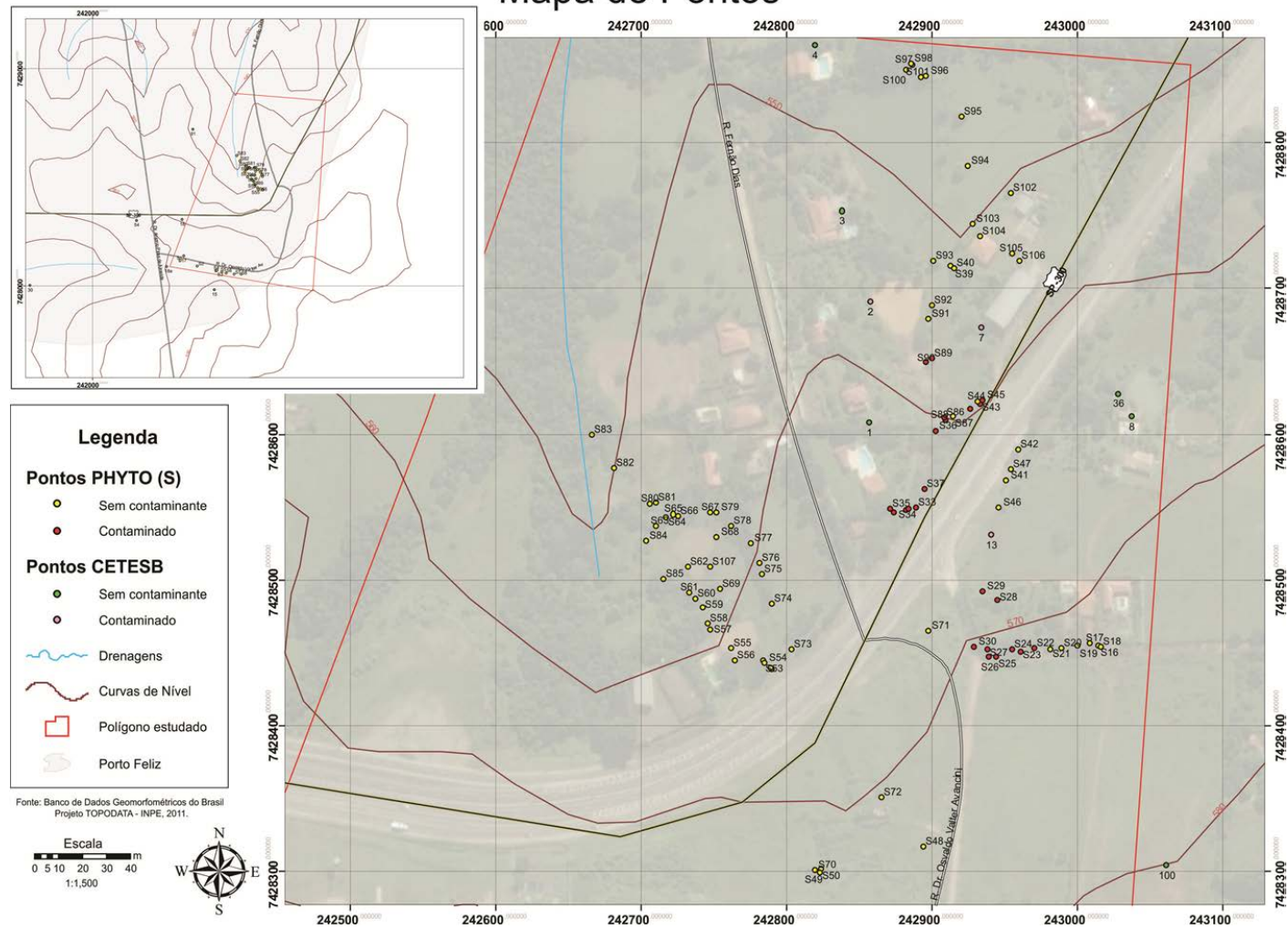


Figura 15. Localização dos pontos amostrados para phytoscreening.

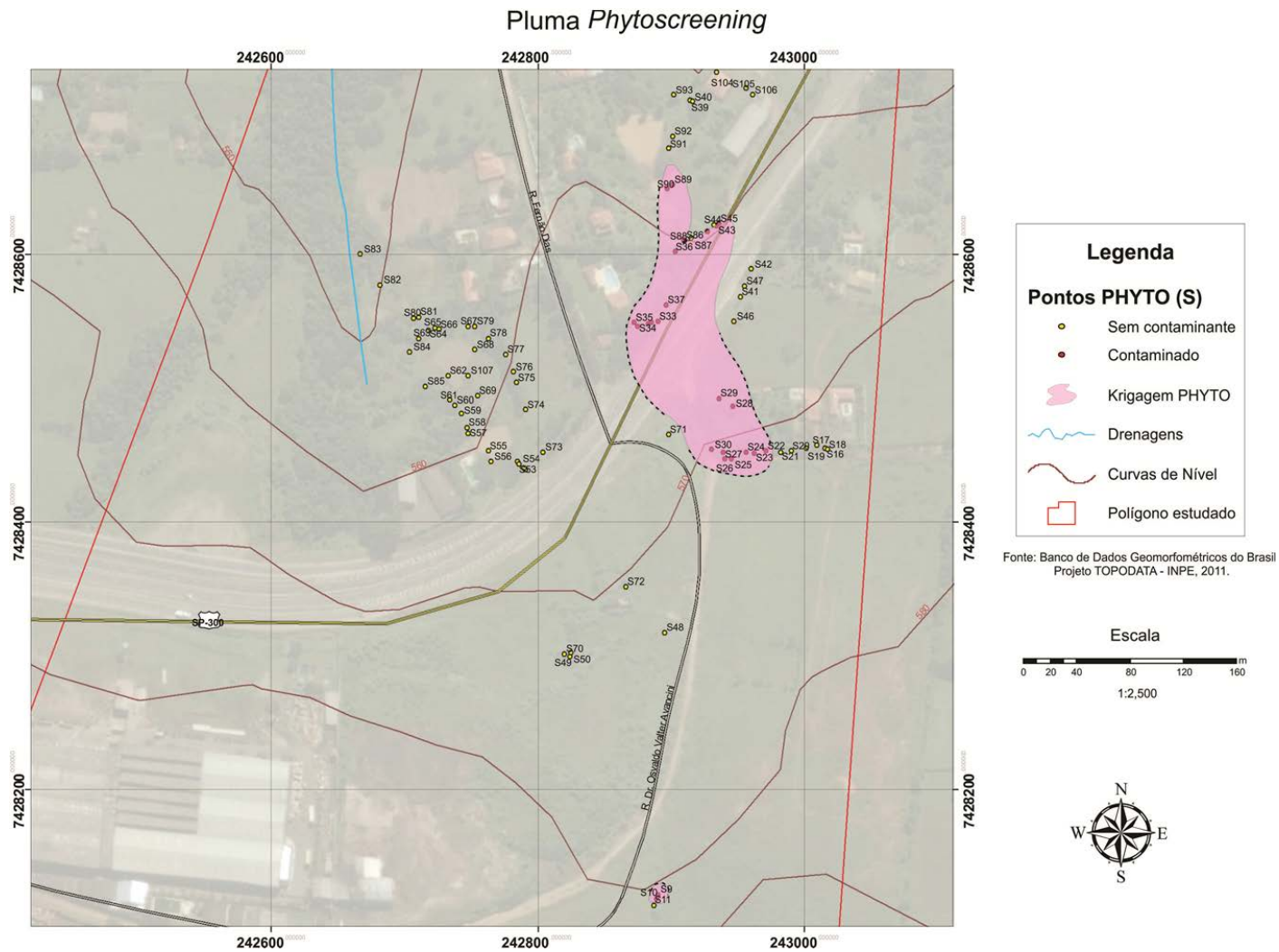


Figura 16. Delimitação da pluma de contaminação obtida pelos dados de phytoscreening.

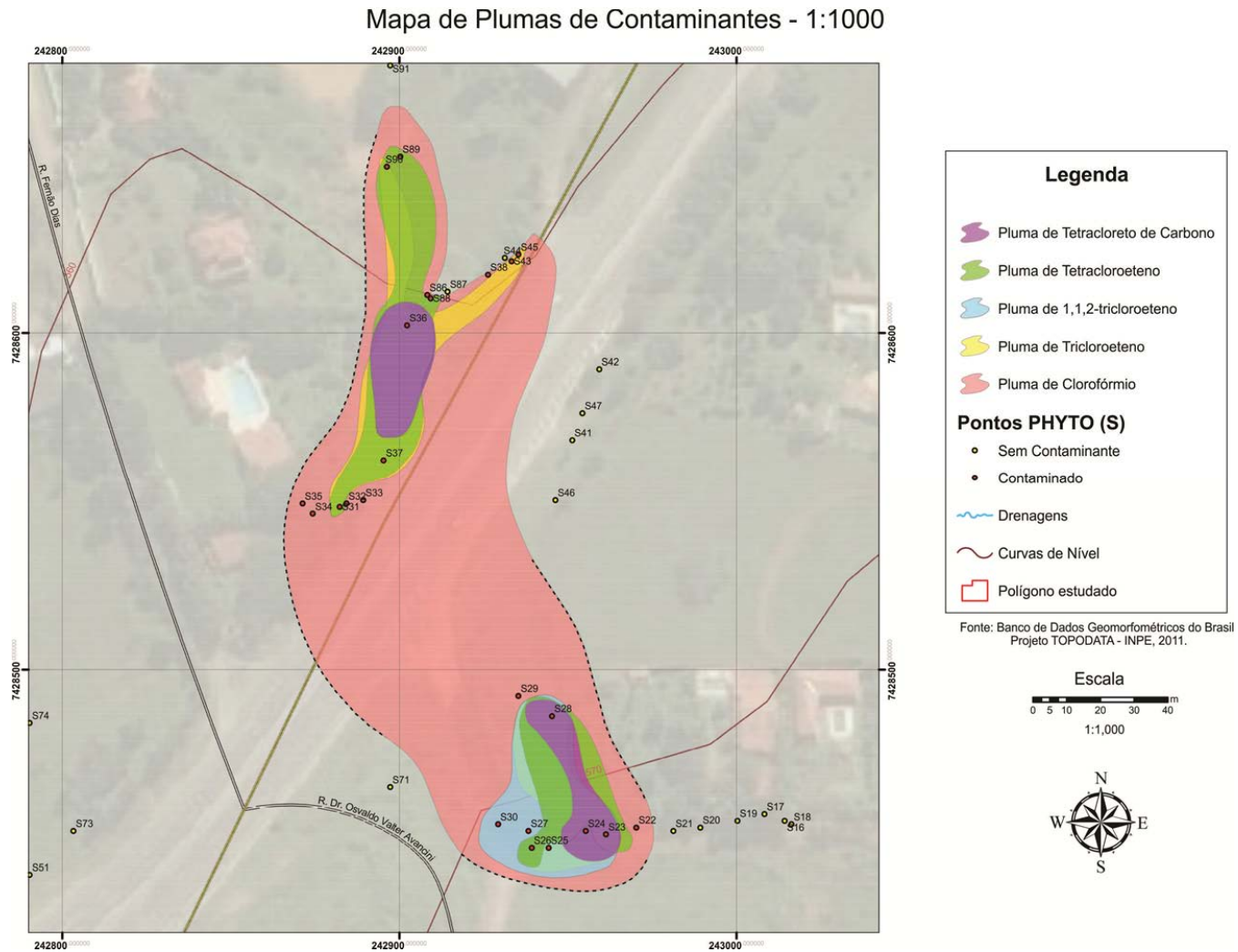


Figura 17. Delimitação da pluma de contaminação obtida pelos dados de phytoscreening.

Tabela 1. Compostos identificados nas amostras coletadas para *phytoscreening*.

Amostra	1,1 DCA	trans 1,2-DCE	cis 1,2-DCE	Cloro- fórmio	TC	Ben- zeno	1,2 DCA	TCE	PCE	1,1,2 TCA	1,1,2,2 TCA
S9				X				X	X	X	
S10				X				X		X	X
S13								X		X	
S22				X				X			
S23	X	X		X	X		X	X	X	X	X
S24	X		X	X	X		X	X		X	X
S25	X			X				X		X	
S26	X			X				X	X	X	X
S27				X				X		X	
S28	X	X	X	X	X			X	X	X	
S30				X						X	
S31	X			X				X	X		
S32				X							
S33				X							
S34				X							
S35				X							
S36	X		X	X	X	X	X	X	X	X	
S37			X	X				X	X		
S38				X							
S43				X				X			
S45				X				X			
S86				X							
S88									X		
S89				X					X		
S90				X				X	X		

(X) Composto encontrado para o respectivo ponto. 1,1-DCA (1,1-dicloroetano), cis-1,2-DCE (cis-1,2-dicloroetano), Clorofórmio, TC (tetracloroeto de carbono), Benzeno, 1,2-DCA (1,2-dicloroetano), TCE (tricloroetano), PCE (tetracloroetano), 1,1,2-TCA (1,1,2 tricloroetano), 1,1,2,2-TCA (1,1,2,2-tetracloroetano).

A delimitação das plumas realizada através do método *phytoscreening* não tem a mesma robustez que uma delimitação realizada por meio de uma campanha de amostragem induzida, pois nem sempre a malha de árvores é bem distribuída, gerando incertezas no fechamento da pluma em alguns pontos.

O fechamento da pluma de contaminantes foi baseado na ocorrência de contaminantes nas amostras de árvores, da não ocorrência em pontos próximos e a partir da topografia do local, que possibilitou corroborar os dados obtidos com o encaixe e o escoamento dos contaminantes através das drenagens. Os limites das plumas de contaminação obtidos pelos dados de *phytoscreening* foram definidos quando conseguiu-se um número suficiente de pontos-limite necessário para o seu fechamento. Quando os pontos não foram suficientes, a pluma desenhada ficou tracejada, ou seja, em aberto. Para a delimitação da pluma no plano horizontal foi considerado que o ponto-limite da pluma consiste da metade da distância entre um ponto de medição (árvore coletada) onde foi detectada a presença de contaminantes e outro ponto de medição onde não foi detectado contaminante (CETESB, 2009). Além disso, foi gerado um mapa (Figura 18), utilizando-se o programa Arcgis, e ferramenta Hydrology – Flow Direction – *Flow Accumulation*, que possibilitou visualizar o acúmulo de fluxo de água na área de estudo, fortalecendo assim a confiança na delimitação da pluma de contaminantes.

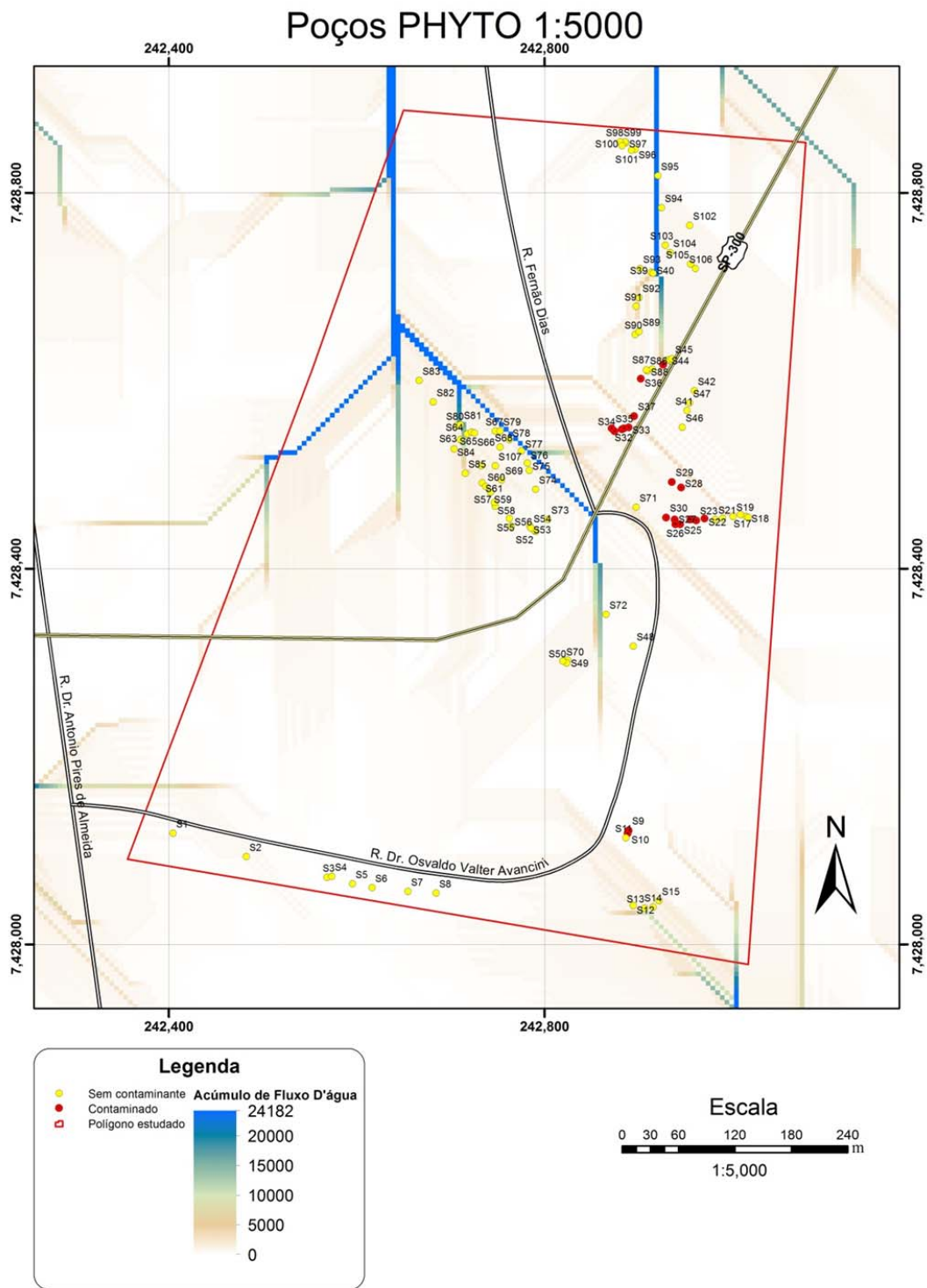


Figura 18. Acúmulo do fluxo de água na área de estudo.

Ao sul da pluma gerada pelos dados de *phytoscreening*, (Figura 17) não existem dados devido à falta de árvores, de maneira que a pluma ficou aberta, não sendo possível delimitar sua extensão neste trecho. A leste, a pluma foi fechada pela presença de pontos contaminados e pontos sem contaminantes. A nordeste, a pluma segue a direção da drenagem e não é ampliada por conta da elevação do terreno. Ao norte, os pontos são fechados a partir dos pontos de ocorrência e não ocorrência de contaminantes. A noroeste e a oeste não existem dados das árvores, por isso a pluma ficou em aberto. Houve dificuldade na delimitação dos contaminantes devido à distribuição de árvores não ser homogênea em toda a área investigada. A área onde estava localizada a USA Chemicals Ltda., de acordo com Hirata (1990), é a zona de maior concentração de contaminantes detectada, porém não possui nenhuma árvore, impossibilitando a aplicação do método neste local. Além disso, a dispersão da contaminação não se restringe ao perímetro da empresa contaminante, mas se estendeu às drenagens vizinhas. Com isso, cada ponto das drenagens afetadas tornou-se um ponto de distribuição dos contaminantes. Ainda, o fato da contaminação ter chegado a áreas distantes do perímetro da empresa dificultou a coleta, pois nem todos os moradores das propriedades, onde ocorrem os poços com contaminação monitorados pela CETESB, permitiram a entrada para a realização do estudo.

No entanto, a partir dos mapas gerados pode-se notar que os contaminantes percorreram uma longa distância a partir da área fonte da contaminação. Um dos fatores que contribuiu para a longa distância percorrida pelos contaminantes na área de estudo é o fato da contaminação ter ocorrido a partir do escoamento superficial de grande quantidade de contaminante, que infiltrou-se no solo ao longo do escoamento. Além disso, a presença de fraturamento da zona não saturada e saturada pode ter contribuído para o aumento da

condutividade hidráulica, facilitando a chegada dos compostos a longas distâncias através de caminhos preferenciais.

Os compostos seleccionados para análise neste trabalho foram determinados a partir dos dados obtidos pelo monitoramento dos poços locais realizados trimestralmente pela CETESB, e serviram para delimitar, por meio das ocorrências detectadas pelo método de *phytoscreening*, a abrangência da contaminação.

O contaminante com maior ocorrência na área é o clorofórmio, seguido do TCE, 1,1,2 TCA e do PCE. Na figura 19 está representada a porcentagem de ocorrência de cada contaminante no conjunto de pontos coletados.

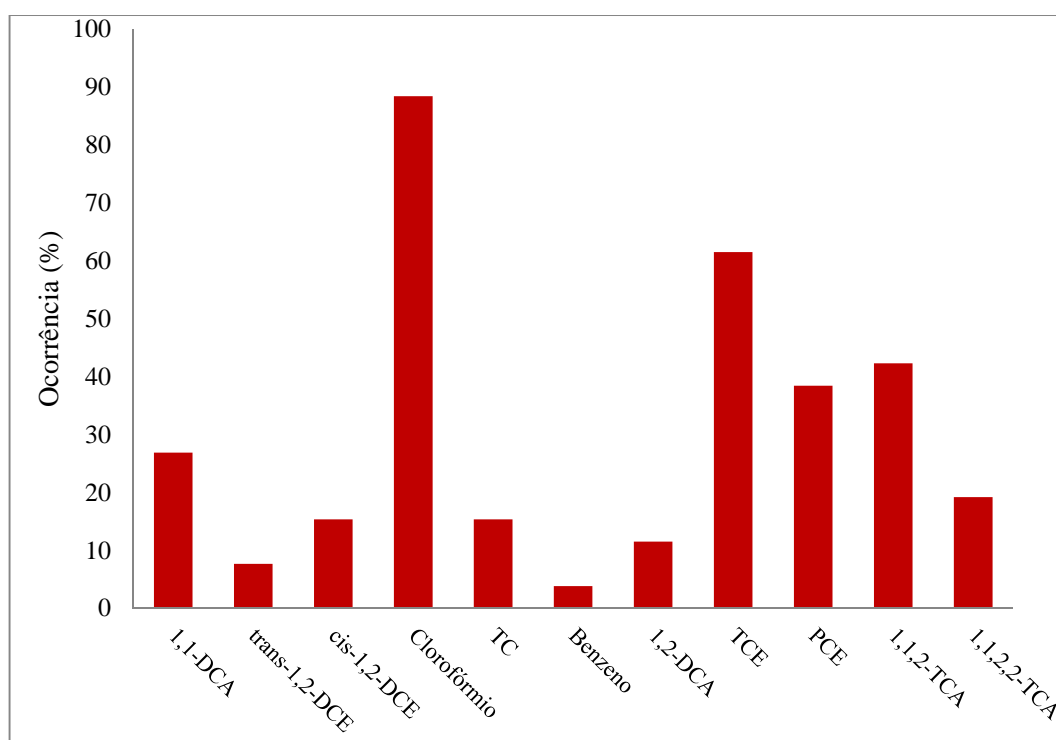


Figura 19. Ocorrência de cada composto no conjunto de pontos em que foram detectados contaminantes.

O predomínio de clorofórmio pode ser explicado pelo fato de que este é um composto encontrado preferencialmente na superfície do solo, devido a sua baixa adsorção nos sedimentos e alta volatilidade, o que ocasiona o transporte do composto na zona não saturada. O mapa da figura 20 mostra a distribuição do clorofórmio na área. Por conta de suas características físicas, pode estar ocorrendo a dispersão lateral de vapores de clorofórmio na zona não saturada, o que facilita a absorção do composto pelas raízes das árvores. No entanto, isso depende da profundidade em que as raízes das árvores se encontram no solo, se próximas ou não do horizonte contaminado.

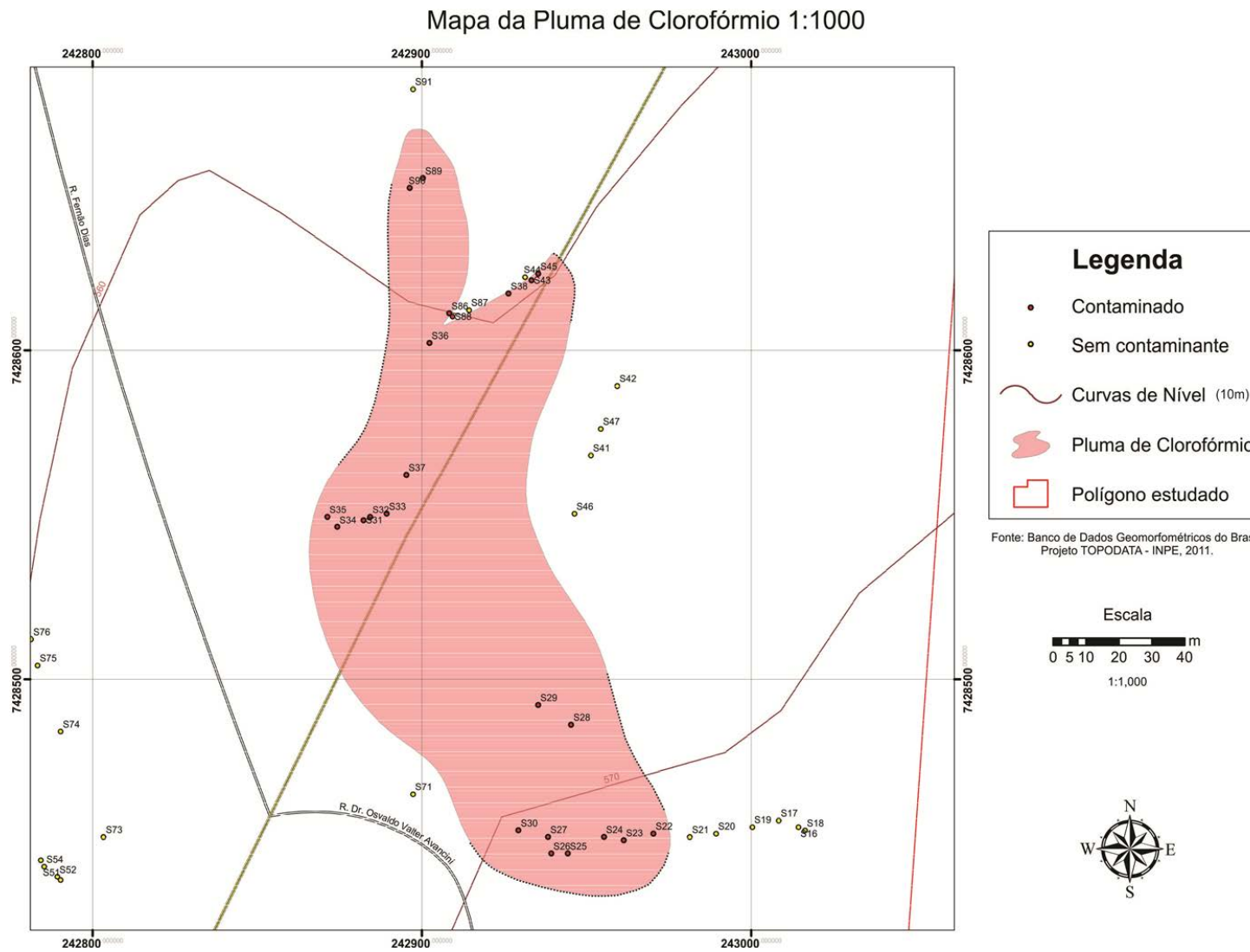


Figura 20. Distribuição do clorofórmio na área.

Além disso, segundo Davis *et al.* (1998a), o clorofórmio e o diclorometano tendem a ser compostos fracamente sorvidos em madeira. Schumacher *et al.*, (2004) acrescentam que a sorção de compostos orgânicos voláteis para a madeira da árvore pode ser um importante mecanismo que influencia as concentrações de VOC nas amostras de tronco de árvores. Abordagens para quantificar a sorção de compostos orgânicos voláteis em madeira incluem o coeficiente de distribuição de VOC entre o tecido da árvore e a água, chamado K_{wood} . Segundo Vroblesky (2008), maiores valores de K_{wood} indicam maior potencial de sorção. No entanto, o clorofórmio, mesmo tendo uma baixa sorção em material vegetal, apresenta uma presença marcante na área de estudos, mostrando a alta capacidade de transporte desse contaminante pelas árvores presentes na área e a eficiência do método para a determinação do clorofórmio em locais contaminados.

Hirata (1990) ao estudar a área detectou o clorofórmio e o tetracloreto de carbono em um grande número de pontos. As plumas dos dois compostos desenhadas pelo autor a partir dos seus dados coincidiram. Neste trabalho, as delimitações da contaminação por meio do *phytoscreening* para o clorofórmio e o tetracloreto de carbono coincidem, porém não possuem a mesma extensão. Segundo a literatura, o clorofórmio sofre degradação aeróbica em solos ricos em metano. Hichey *et al.*, (1987) acrescenta que se as concentrações forem altas, ocorre a inibição de algumas bactérias que fazem a fermentação do metano, diminuindo assim a degradação do clorofórmio.

Na figura 21 está representada a delimitação do TC através do *phytoscreening*. É possível notar que os pontos onde foi detectado a presença do TC, encontrou-se também o clorofórmio. No entanto, o tetracloreto de carbono é encontrado em uma menor extensão. Alguns fatores podem estar contribuindo para que isso ocorra. Zoeteman *et al.* (1980)

afirmam que o TC presente em água subterrânea possui uma meia vida de 300 dias. O estudo realizado por Hirata (1990) deu-se poucos anos após a ocorrência da contaminação, de modo que grande parte da massa dos contaminantes não havia sofrido processos de decaimento nem de degradação. O presente trabalho foi realizado 30 anos após o derramamento, portanto, mudanças na abrangência dos diferentes contaminantes são passíveis de terem ocorrido.

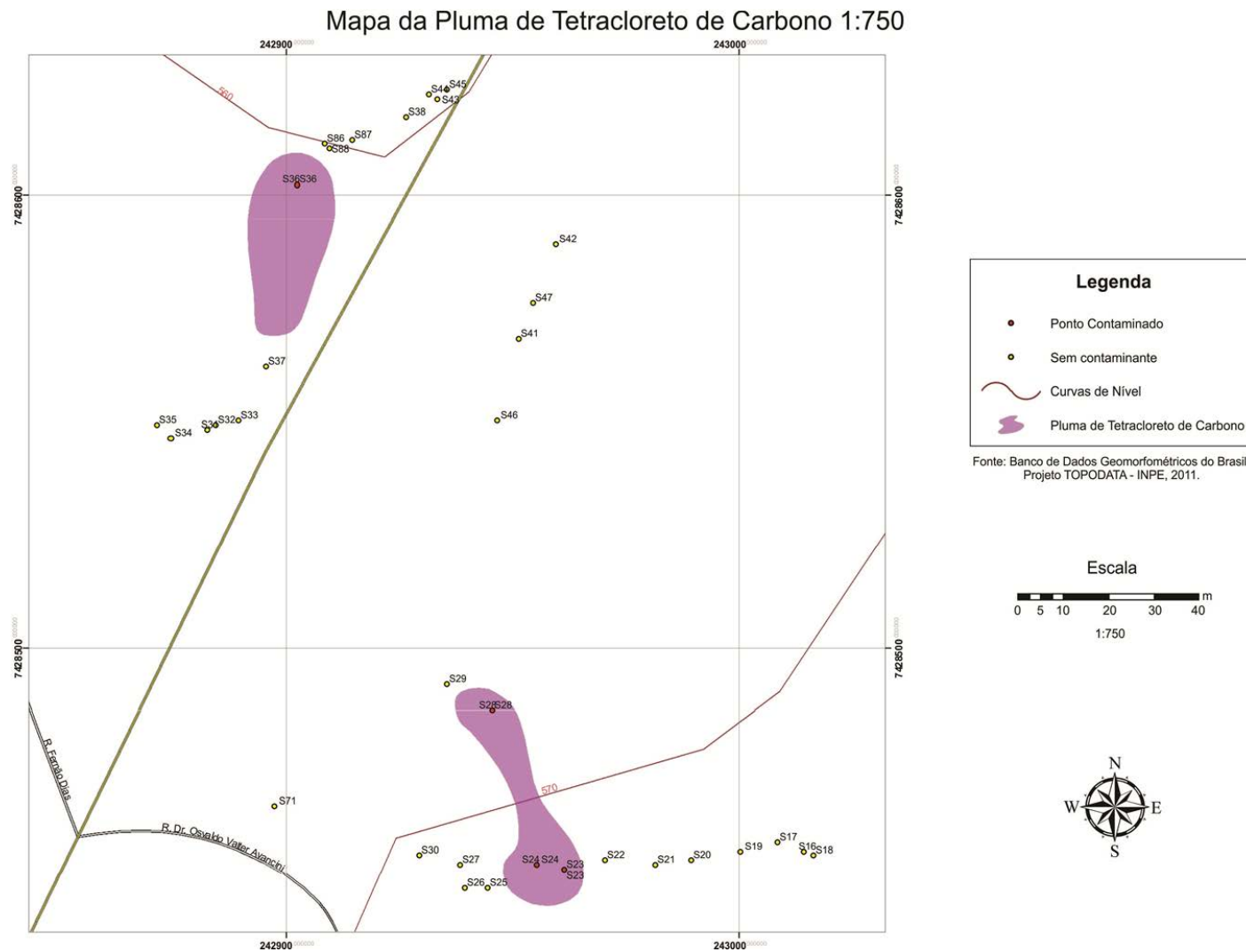


Figura 21. Distribuição do tetracloreto de carbono na área.

Em geral, hidrocarbonetos clorados tendem a ser em parte eliminados ou sorvidos dentro das plantas. Além disso, Newman (1998) em um estudo de fitorremediação afirma que o TC é um composto que sofre degradação ao longo do transporte em árvores. É possível que em locais onde o TC esteja presente em menores concentrações no solo parte do composto esteja sendo degradado ou eliminado ao longo do fluxo de transpiração da planta, fazendo com que a extensão da pluma de TC encontrada pelo *phytoscreening* seja menor do que a real contaminação.

É possível também inferir que a menor extensão da pluma de TC em relação à do clorofórmio se deve ao fato dos vapores de TC não estarem sofrendo o mesmo grau de dispersão que os vapores de clorofórmio. Além disso, os valores de concentração de clorofórmio encontrados no monitoramento de água subterrânea realizados pela CETESB são muito superiores aos de TC. Outro fator que pode estar contribuindo para a diferença na extensão de ocorrência desses produtos é que, embora ambos sejam compostos originais da contaminação, o clorofórmio também é produto de degradação de outros contaminantes, o que pode estar contribuindo para sua maior concentração e extensão na área.

A figura 22 apresenta a delimitação da contaminação por TCE na área de estudo. De acordo Davis *et al.*, (1998a), o TCE têm tendência à adsorção nos tecidos das plantas, o que pode estar contribuindo para a detecção desse composto nas amostras analisadas. Além disso, a absorção direta de contaminantes pela planta é controlada por uma variedade de fatores, mas, em geral, compostos orgânicos moderadamente hidrofóbicos como TCE e cis-1,2-DCE, facilmente entram nos fluxos de transpiração da vegetação (BRIGGS *et al.*, 1982, 1983; SCHNOOR *et al.*, 1995). Ainda segundo Briggs *et al.*, (1982) e Schnoor *et al.*, (1995),

produtos químicos hidrofóbicos são também fortemente ligados às raízes e translocados do solo para dentro das plantas. Em trabalhos anteriores considerava-se que os produtos químicos muito solúveis em água não eram suficientemente absorvidos pelas raízes nem transportados passivamente através das membranas da planta (BRIGGS *et al.*, 1982; SCHNOOR *et al.*, 1995); no entanto, recentemente foram mostradas evidências de que compostos polares altamente solúveis podem ser prontamente absorvidos pelos sistemas das raízes vegetais (DETTENMAIERE *et al.*, 2008). Sendo assim, o log Kow é um importante fator que influencia a capacidade de um composto de ser translocado no tronco da árvore.

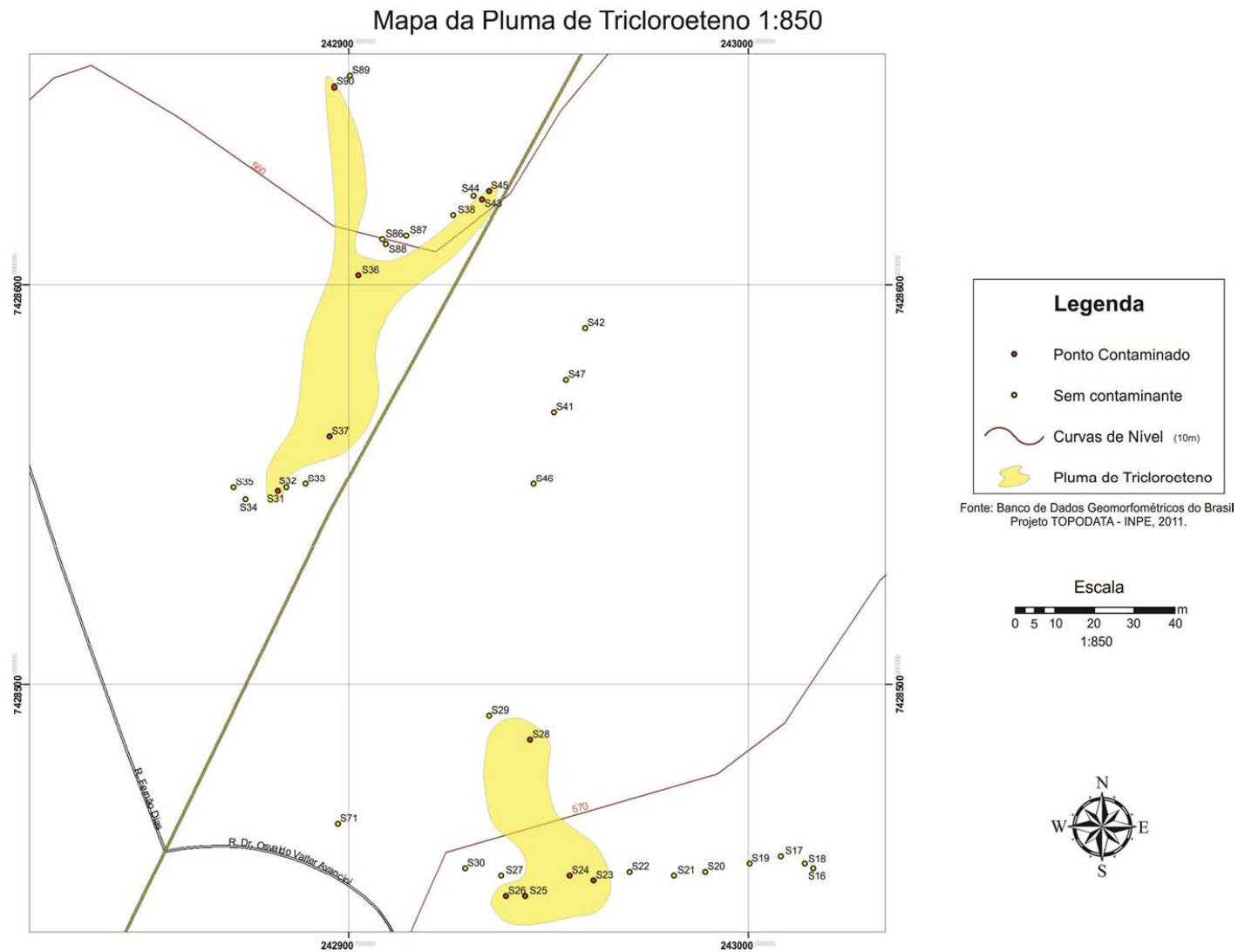


Figura 22. Distribuição do tricloroeteno na área.

Outro fator que pode contribuir para distribuição e a ocorrência dos compostos na área é a biodegradação. A biodegradação dos hidrocarbonetos alifáticos ocorre por processo de acepção de elétrons, doação de elétrons, cometabolismo e pela junção de dois ou mais processos. O principal processo de biodegradação dos compostos clorados é a de halogenação redutiva, em que ocorre a substituição de um átomo de cloro por um de hidrogênio (USEPA, 1998). Os processos de perda estão exemplificados na figura 23, sendo que em geral a perda ocorre do PCE para o TCE, este para o DCE, cloreto de vinila e eteno. Segundo a USEPA (1998), normalmente a degradação do TCE para o DCE é mais comum para o cis-DCE, seguido de trans-DCE e 1,1-DCE. O PCE e o 1,1,2,2-PCA como produtos originais da contaminação na área podem estar sofrendo degradação e contribuindo para uma maior ocorrência do TCE na área.

Além disso, por possuir baixa solubilidade, é esperado que o transporte do PCE seja retardado no meio ambiente subterrâneo quando comparado a outros hidrocarbonetos clorados voláteis. Na figura 24 pode-se visualizar a pluma do PCE. Quando comparada a configuração da pluma do PCE em relação aos outros compostos, verifica-se que este tem uma abrangência muito semelhante à do TCE. Isso pode ser explicado pelo fato do TCE ser produto de degradação do PCE e possuírem características físico-químicas semelhantes.

Já como produtos de degradação do TCE, tem-se o cis-1,2DCE, o trans-1,2DCE e o 1,1 DCE, sendo o cis-1,2DCE o produto de biodegradação com maior ocorrência na área. A presença do cis-1,2-DCE e trans-1,2-DCE coincide com os pontos de maior ocorrência no número de contaminantes, podendo estar presentes como produto de degradação do TCE, e

assim como o TCE, serem facilmente translocados através dos tecidos de transporte das plantas e detectados pelo *phytoscreening*.

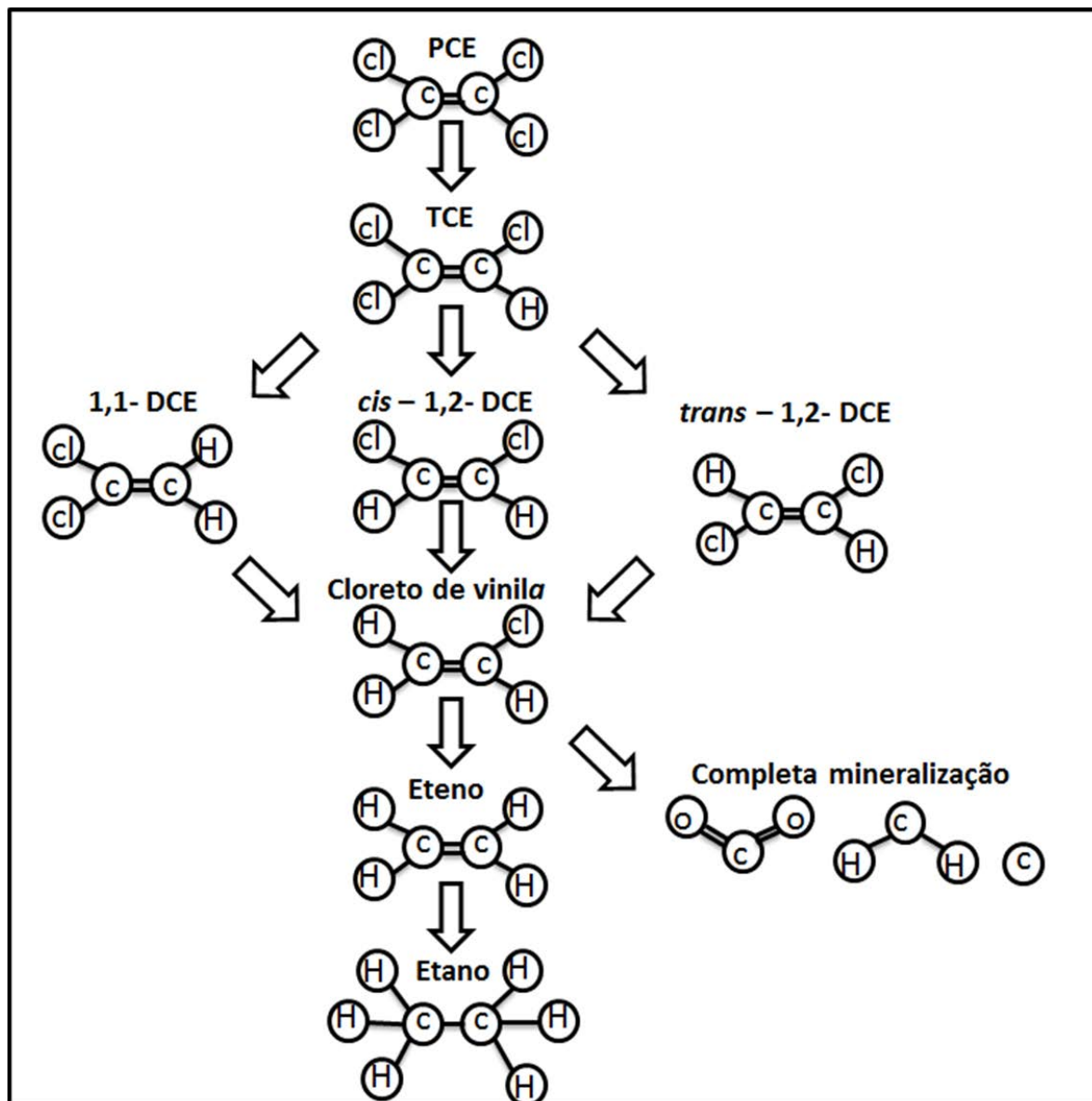


Figura 23. Degradação de compostos orgânicos clorados.

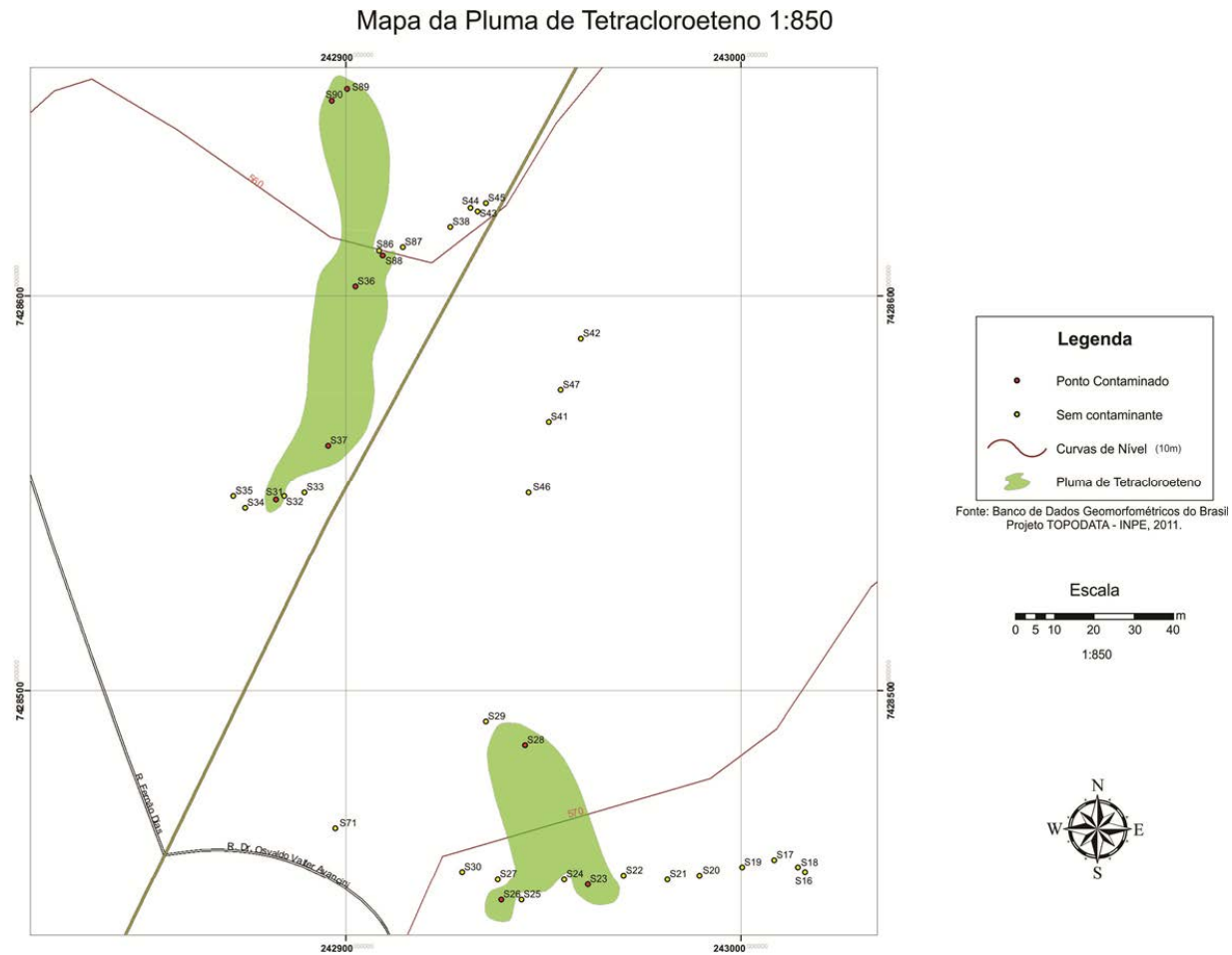


Figura 24. Distribuição do tetracloroeteno na área.

De todos os compostos encontrados nos poços monitorados, apenas o 1,1-dicloroetano não foi detectado nas análises das amostras das árvores. Sorek (2008), ao estudar uma área contaminada por VOC em Israel, obteve o mesmo resultado. 1,1-DCE possui o ponto de ebulição em 31,7°C e uma alta pressão de vapor quando comparado aos outros compostos (Apêndice 1- tabela de parâmetros físico-químicos dos compostos estudados). No local estudado, a temperatura no verão atinge valores não muito distantes do ponto de ebulição do 1,1-DCE. Além disso, o método de extração adotado, ferramenta eg.suunto, ao entrar em contato com a árvore para a retirada da amostra sofre grande atrito provocado pela rigidez da madeira, o que ajuda no aquecimento da amostra, podendo provocar a perda desse composto por volatilização. Na área estudada foram coletadas diferentes espécies, que possuem densidades e dureza da madeira diferentes. Árvores com um cerne mais rígido exigem uma maior força na coleta, gerando um aquecimento maior da amostra. Esse fator pode explicar a perda de alguns contaminantes como o 1,1-DCE nas amostras, e as diferenças entre os tipos de compostos encontrados em árvores de espécies diferentes localizadas próximas umas das outras. Esse resultado também explica a não detecção de compostos que apresentam altos valores de pressão de vapor e baixos valores de ponto de ebulição, como é o caso do cloreto de vinila.

A figura 25 mostra a pluma de contaminação do 1,1,2-TCA. Valores de Koc encontrados para o composto na literatura indicam que ele é moderado a altamente móvel no solo. Como seu produto de degradação tem-se o 1,1-DCA, que possui a mesma abrangência que o 1,1,2-TCA na área. Com isso, pode-se inferir que parte do 1,1,2-TCA esta sofrendo degradação e contribuindo para a formação e abrangência do 1,1-DCA.

Mapa da Pluma de 1,1,2-tricloroetano 1:700

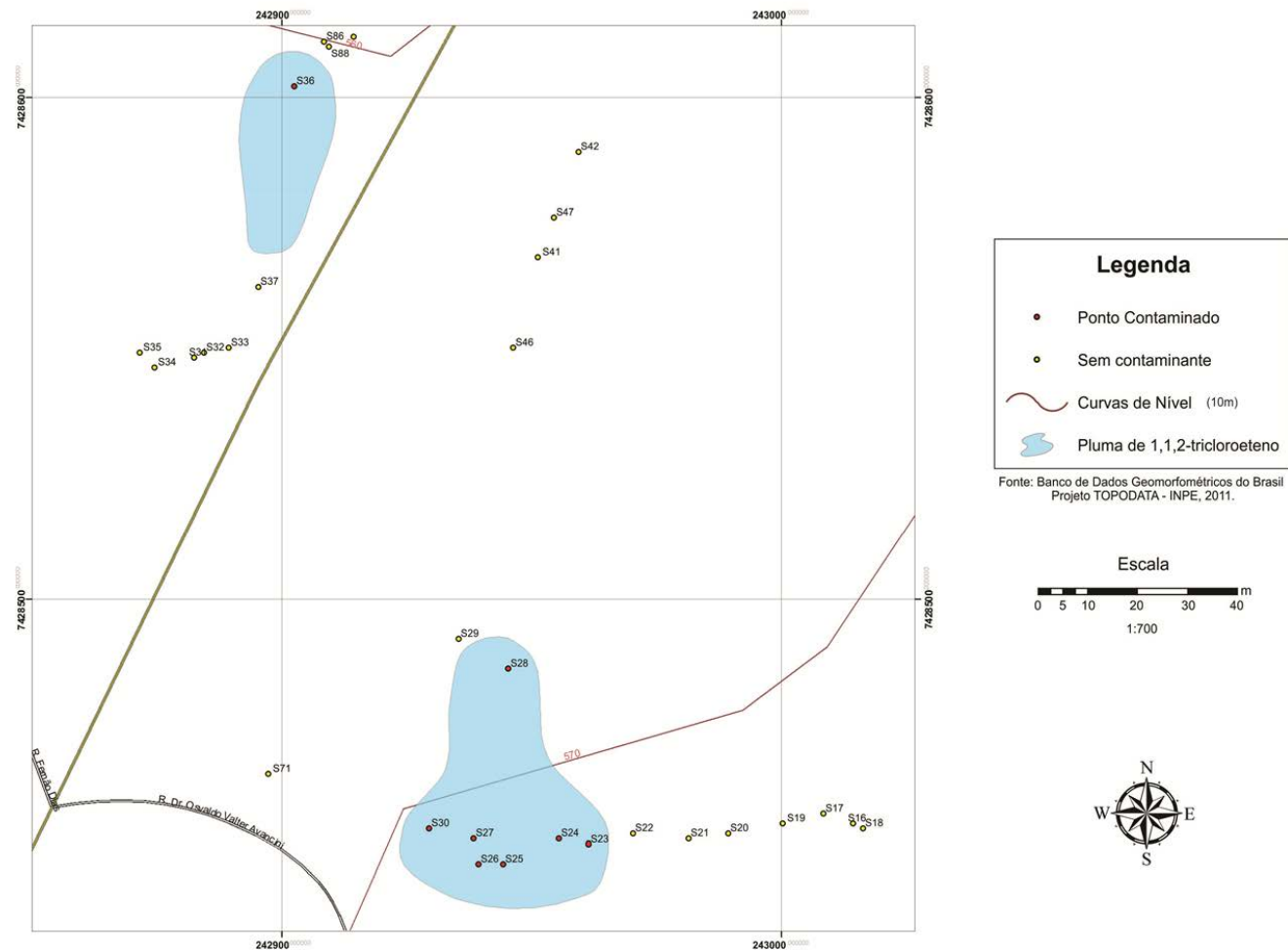


Figura 25. Distribuição do 1,1,2-tricloroetano na área.

Na figura 26 é apresentado um gráfico de ocorrência dos contaminantes por ponto de amostragem.

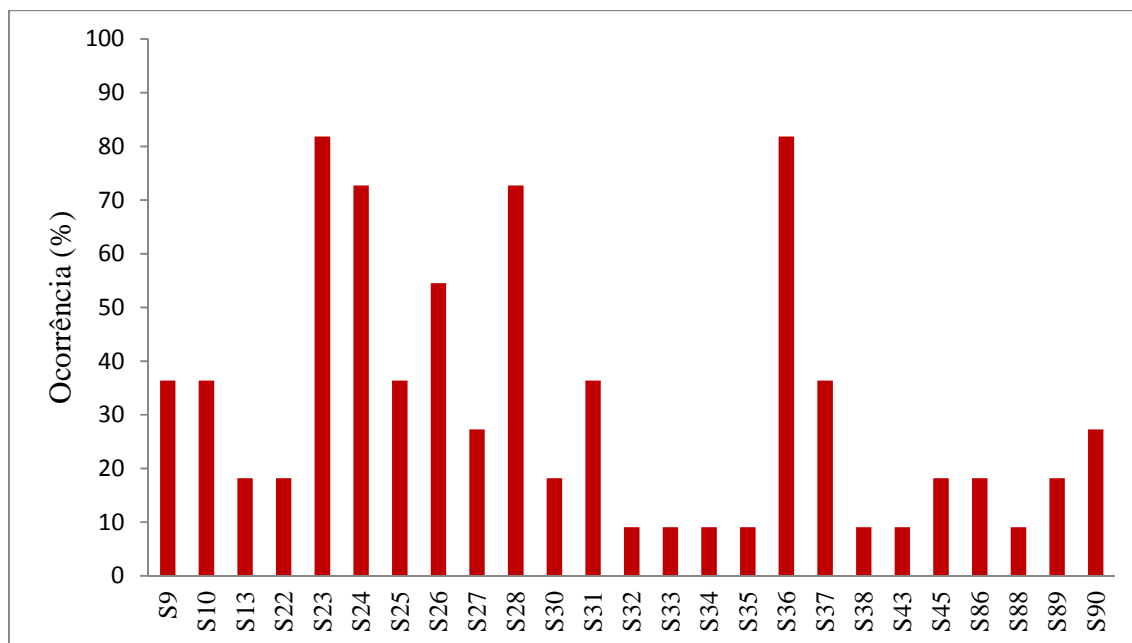


Figura 26. Ocorrência de todos os compostos por ponto de amostragem.

A maior ocorrência de diferentes contaminantes ocorre nos pontos S23, S24, S28 e S36, localizados em cima das drenagens por onde ocorreu o escoamento dos contaminantes. A profundidade do enraizamento e a proximidade das raízes da contaminação, são fatores que influenciam a absorção e a detecção de diferentes contaminantes nas amostras de árvores, porém a profundidade do enraizamento da planta é dependente da espécie. Segundo Ehleringer *et al.*, (1991), árvores de espécies diferentes e árvores da mesma espécie de tamanhos diferentes (DAWSON e PATE, 1996) podem obter água a partir de fontes diferentes. Algumas espécies desenvolvem raízes que se estendem ao lençol freático ou franja capilar em profundidades que variam de 0,9 a 12m (NEGRI *et al.*, 2003). Porém, árvores que podem desenvolver raízes profundas só irão tê-las se a hidrogeologia do local permitir. Em

locais onde o clima é chuvoso e há disponibilidade adequada de água para as plantas a partir da zona de solo, a profundidade de enraizamento será limitada. Quando a profundidade água subterrânea aumenta, há um aumento correspondente na profundidade do enraizamento da planta. No entanto, poucos estudos têm examinado rigorosamente a profundidade de enraizamento por causa das dificuldades que investigações como esta implicam.

De acordo com Vrobley (2008), o grau em que as raízes estão em contato com o horizonte contaminado é importante no controle sobre a quantidade de absorção dos contaminantes. Um estudo com árvores da mesma espécie e que eram aproximadamente do mesmo diâmetro, realizado por Vrobley et al., (2004), mostrou que uma amostra de uma dessas árvores, onde a profundidade de água contaminada por TCE (200 mg/L TCE) foi de cerca de 7m, continha 99 ng/g de TCE. No entanto, as concentrações de TCE eram mais elevadas em amostras de duas árvores localizadas na parte inferior de um canal de erosão, onde a água do solo estava a menos de 3 metros de profundidade com presença de apenas 35ug/L TCE na água do solo. Assim, a ocorrência de um maior número de contaminantes identificados em alguns pontos da área de estudos pode estar ocorrendo por conta da proximidade das raízes dessas árvores com a contaminação.

No entanto, em locais onde a água subterrânea está a uma profundidade fora do alcance das raízes das árvores, ainda é possível usar o *phytoscreening* como uma ferramenta para investigar VOCs em subsuperfície. Estudos têm demonstrado que a presença de vapor de VOC no solo pode ser o responsável por sua absorção pelas raízes das árvores (STRUCKHOFF, 2003; SCHUMACHER *et al.*, 2004; STRUCKHOFF., 2005a, b) e isso pode explicar algumas detecções de VOC em núcleos de árvores onde a profundidade da água subterrânea é grande. Sorek *et al.*, (2008) encontraram solventes clorados em núcleos de

árvores onde a profundidade da água subterrânea contaminada era de 18-20m, e onde os mesmos solventes clorados apresentavam-se na forma de gás no solo na zona não saturada.

Em geral, as raízes das árvores estendem-se a uma profundidade necessária para manter um abastecimento de água adequado para o seu crescimento. Se um aquífero confinado contaminado é recoberto por um aquífero confinado não contaminado, é provável que as árvores não sejam úteis na detecção de contaminação por que a água que a planta necessita pode ser obtida a partir de uma fonte mais rasa. Porém, se a camada confinante está ausente, é possível que as árvores venham a utilizar a água subterrânea contaminada.

De acordo com Vroblesky (2008), a presença de uma camada confinante não necessariamente limita a utilização de amostras de tronco de árvores para identificar VOCs em subsuperfície. Um estudo realizado na Carolina do Sul identificou concentrações de TCE em amostras de árvores crescendo em cima de um aquífero confinado contaminado com TCE, onde havia uma espessura de 3m de camada de argila confinante estendida na superfície da terra. Nesse caso, a disponibilidade de água subterrânea rasa para utilização pelas árvores foi limitada pela presença da argila. As raízes das árvores nesta área estendiam-se para abaixo da argila, a fim de manter o abastecimento de água adequado (VROBLESKY *et al*, 2007a). O fato das raízes de árvores procurarem fontes de abastecimento de água adequado indica que, em ambientes de rocha fraturada onde há pouca sobrecarga de água, as raízes das árvores preferem obter água das zonas de fratura, podendo assim ser usadas para identificar contaminação da água subterrânea.

5.5 Resultados de *phytoscreening* versus resultados do monitoramento de água subterrânea realizado pela CETESB

Os resultados obtidos pelo método de *phytoscreening* foram comparados aos dados gerados pelo monitoramento realizado pela CETESB no mês de junho de 2012, um mês antes do início das campanhas do *phytoscreening*. Uma síntese dos resultados dos últimos quatro monitoramentos realizadas pela CETESB nos meses de dezembro de 2010, junho de 2011, dezembro de 2011 e junho de 2012 estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2.X - Compostos encontrados nas amostras de quatro campanhas de coleta de água subterrânea realizadas pela CETESB.

Poços	mês/ano	Compostos										
		1,1 DCA	trans-1,2 DCE	cis-1,2 DCE	Cloro fórmio	TC	Ben zeno	1,2- DCA	TCE	PCE	1,1,2- TCA	1,1,2,2- TCA
1	dez/10											
	jun/11				X							
	dez/11											
	jun/12				X							
2	dez/10				X							
	jun/11				X				X			
	dez/11			X	X	X		X	X		X	
	jun/12				X							
7	dez/10	X	X	X	X	X		X	X		X	
	jun/11	X	X	X	X			X	X			
	dez/11		X	X				X	X		X	
	jun/12		X	X				X	X			
13	dez/10	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
	jun/11	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
	dez/11	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
	jun/12	X	X	X	X	X			X	X	X	X
48	dez/10											
	jun/11	X			X				X			
	dez/11	X			X				X		X	
49	jun/12	X			X				X			
	dez/10				X				X		X	X
	jun/11	X			X				X	X	X	X
	dez/11	X			X	X		X	X		X	
	jun/12	X		X	X	X			X	X	X	X

Um dos poços monitorados na área estudada pela CETESB e que possui maiores valores de concentração de VOC é o poço 13; nele são encontrados compostos como o trans-1,2-DCE; 1,1-DCA; cis-1,2DCE, clorofórmio, TC, TCE, 1,1,2-TCA, 1,1,2,2-PCA. Esses dados estão sintetizados na tabela 3 e representados em mapa na figura 27. Os dados de porcentagem de ocorrência de contaminantes nos poços monitorados pela CETESB na área estudada estão representados na figura 28.

Mapa das Plumas de Contaminantes com o Ponto CETESB (13) - 1:500

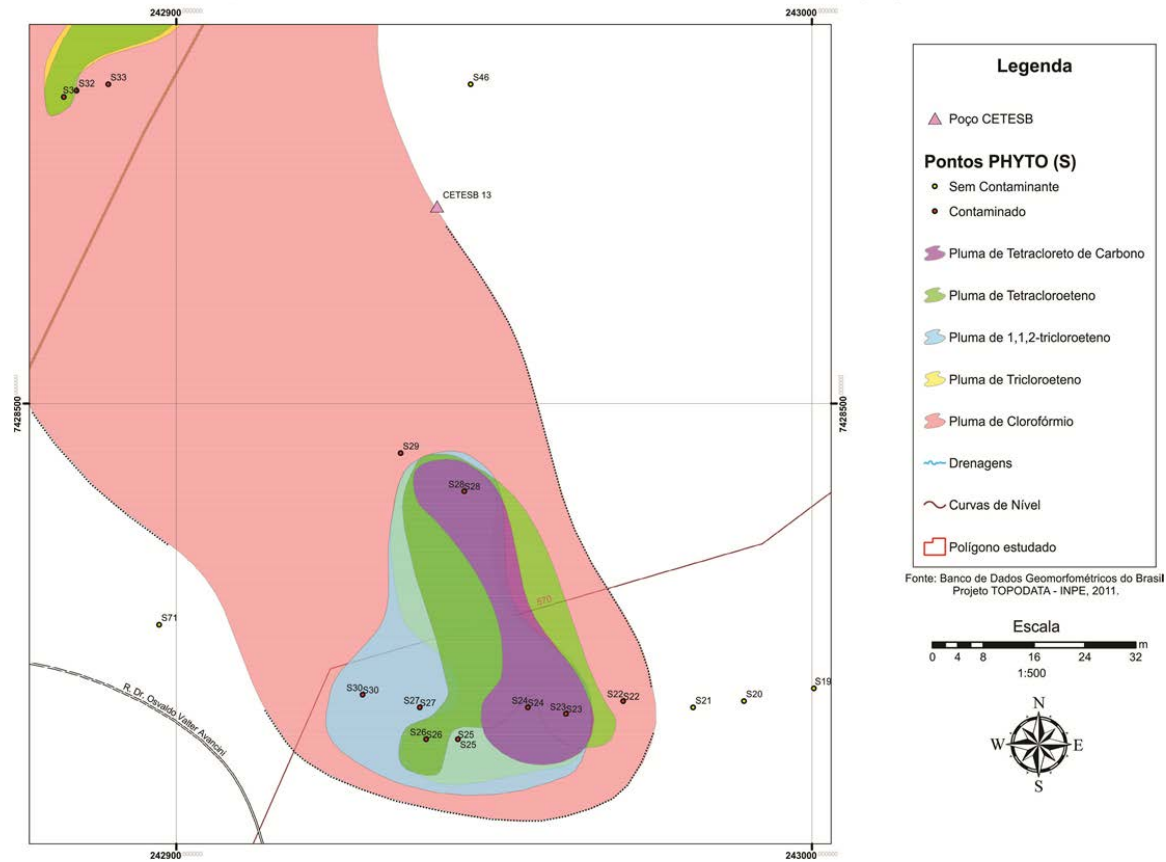


Figura 27. Pluma de contaminação delimitada pelo phytoscreening próxima ao poço 13 da CETESB.

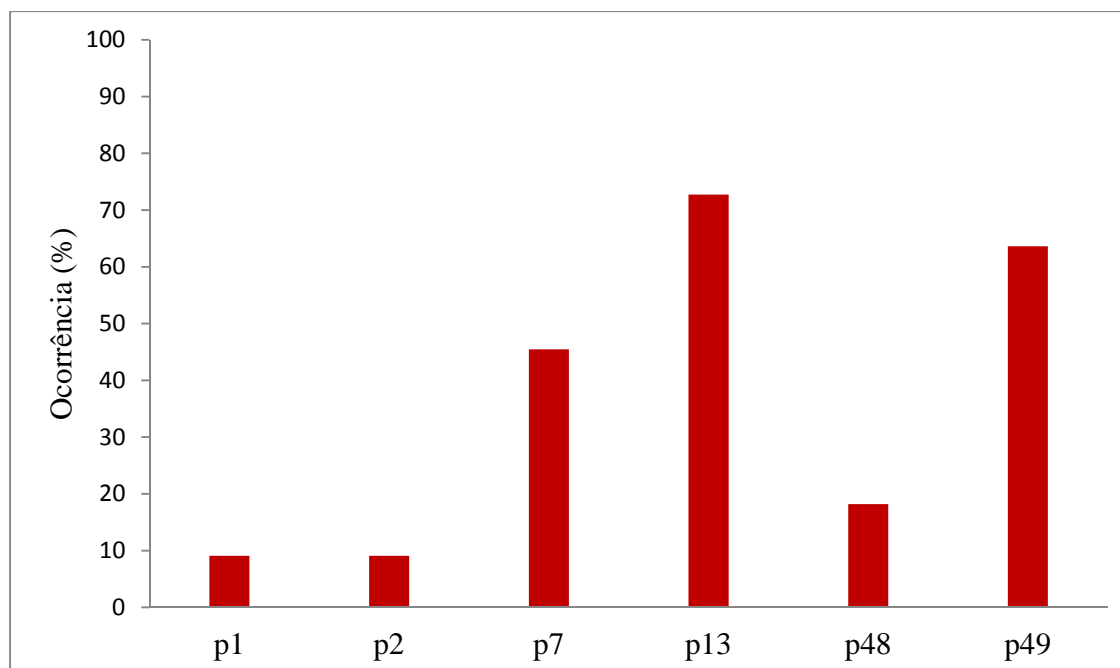


Figura 28. Ocorrência de contaminantes nos poços monitorados pela CETESB na área estudada.

Tabela 3. Compostos encontrados nos pontos de coleta próximos ao poço de monitoramento 13 da CETESB.

	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S30	Poço 13
1,1-DCA		X	X	X	X		X		X
trans-1,2-DCE		X					X		X
cis-1,2-DCE			X				X		X
CLOROFÓRMIO	X	X	X	X	X	X	X	X	X
TC		X	X				X		X
1,2-DCA		X	X						
TCE	X	X	X	X	X	X	X		X
PCE		X			X		X		X
1,1,2-TCA		X	X	X	X	X	X	X	X
1,1,2,2-TCA		X	X		X				X

(X) Composto encontrado para o respectivo ponto. 1,1-DCA (1,1-dicloroetano), cis-1,2-DCE (cis-1,2-dicloroetano), CLOR (clorofórmio), TC (tetracloroeto de carbono), 1,2-DCA (1,2-dicloroetano), TCE (tricloroetano), PCE (tetracloroetano), 1,1,2-TCA (1,1,2-tricloroetano), 1,1,2,2-TCA (1,1,2,2-tetracloroetano). Dados CETESB do mês Julho de 2012.

A heterogeneidade dos resultados entre árvores próximas ao poço 13 pode ser explicada pela grande heterogeneidade entre espécies de árvore coletadas, o que implica em diferenças fisiológicas nos tecidos de transporte e conseqüentemente em diferenças no comportamento dos contaminantes no fluxo de transpiração das árvores. Vroblesky *et al.* (2004) demonstram que há diferença entre as concentrações encontradas para diferentes compostos entre amostras de árvores de diferentes espécies, próximas umas das outras. Além disso, afirmam que não é simples estabelecer uma relação entre os compostos encontrados em troncos de árvores e os presentes no subsolo. A variedade das taxas de transpiração entre espécies diferentes pode refletir na variação nos dados encontrados. Árvores da mesma espécie podem apresentar diferenças na taxa de transpiração, causadas pelo estado de saúde da planta, características genéticas e tamanho do sistema radicular, fazendo com que os dados obtidos sejam variáveis. Com isso, a diferença encontrada entre os dados obtidos pelo método *phytoscreening* nas árvores próximas ao poço 13 são esperados.

Pela tabela 7 é possível observar que todos os compostos encontrados na análise do poço 13 da CETESB foram encontrados nas árvores próximas a ele. Apenas o 1,2-DCA não foi detectado na amostra de água; por ser um composto rapidamente perdido por evaporação, é possível que o método de coleta tenha influenciado na não detecção desse composto em água, tendo em vista que o poço coletado em questão é um poço cacimba, e a facilidade em se perder compostos muito voláteis durante a coleta é maior. No entanto, os dados obtidos pelo *phytoscreening* possuem grande similaridade com os dados obtidos pela coleta de água subterrânea, mostrando a eficiência do método em delimitar locais contaminados onde o nível d'água é raso.

Outros poços monitorados pela CETESB dentro do polígono estudado são os poços 2 e 7, localizados próximos a uma das drenagens da área por onde grande parte dos contaminantes escoaram. Na Tabela 4 estão sintetizados os resultados de monitoramento desses poços da CETESB e das árvores coletadas no entorno, na Figura 37 está representado o mapa dos contaminantes para essa região e a localização desses poços.

Os dados apresentados na tabela 8 indicam que a árvore S36 é a que está absorvendo do subsolo o maior número de compostos. Essa árvore localiza-se na drenagem onde acredita-se ser o caminho preferencial dos contaminantes. As outras árvores, localizadas a uma maior distância da drenagem, apresentam em suas amostras analisadas apenas a presença do clorofórmio, que é um composto encontrado preferencialmente na superfície do solo, cujo vapor deve estar sofrendo expansão lateral na zona não saturada. O poço 2 confirma essa hipótese; como pode-se observar no mapa da figura 29, este poço localiza-se a uma maior distância da drenagem onde a árvore S36 esta localizada e, por ser um poço cacimba, obtém água a um nível mais raso. Os dados de análise de água desse poço mostram a presença apenas do clorofórmio como contaminante, o que faz inferir que a expansão dos vapores desse contaminante é a responsável pela ocorrência deste na água analisada. Os dados desse poço corroboram os dados obtidos pelo *phytoscreening* para as árvores localizadas a uma maior distância da drenagem de escoamento.

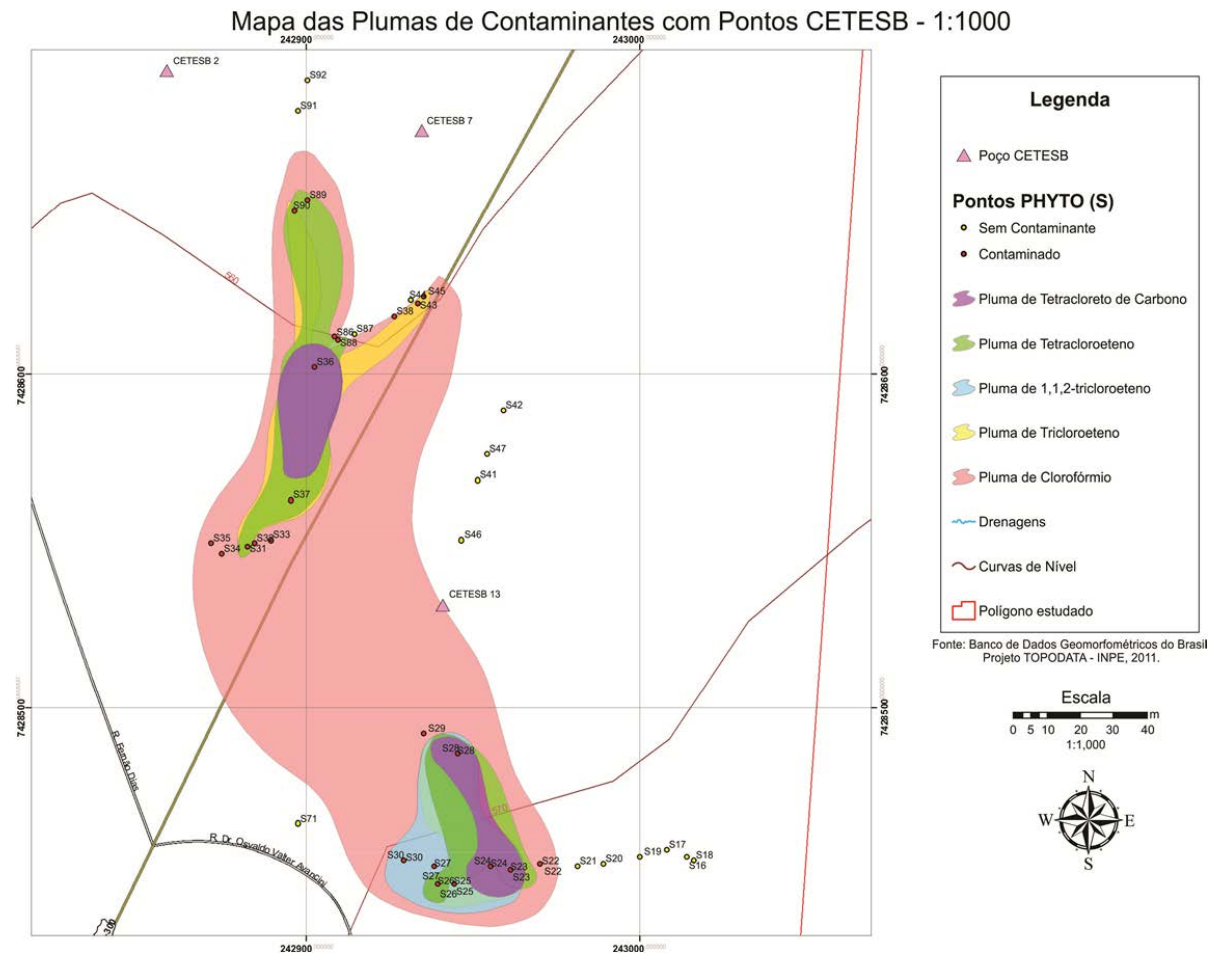


Figura 29. Pluma de delimitação dos contaminantes e localização dos poços 2 e 7 da CETESB.

Tabela 4. Compostos encontrados nos pontos coletados próximos aos poços de monitoramento 2 e 7 da CETESB .

	S31	S32	S33	S34	S35	S36	S37	S38	Poço 2	Poço 7
1,1-DCA	X					X				
trans-1,2-DCE										X
cis-1,2-DCE						X	X			X
CLOROFÓRMIO	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
TC						X				
BENZENO						X				X
1,2-DCA						X				X
TCE	X					X	X			X
PCE	X					X	X			
1,1,2-TCA						X				

(X) Composto encontrado para o respectivo ponto. 1,1-DCA (1,1-dicloroetano), cis-1,2-DCE (cis-1,2-dicloroetano), CLOR (clorofórmio), TC (tetracloro de carbono), BENZ (benzeno), 1,2-DCA (1,2-dicloroetano), TCE (tricloroetano), PCE (tetracloroetano), 1,1,2-TCA (1,1,2-tricloroetano), 1,1,2,2-TCA (1,1,2,2-tetracloroetano). Dados CETESB do mês Julho de 2012.

Já a correlação dos dados do poço 7 com as demais árvores é difícil de ser estabelecida, pois este é um poço tubular de 178m de profundidade, onde não se tem disponível os dados da altura do filtro, nem a forma com que a água analisada é coletada; além disso, este poço está lacrado por conta da contaminação. Uma hipótese é que alguns compostos estejam sendo perdidos pelo método de coleta do poço. Outra hipótese é que este poço seja abastecido por água subterrânea profunda e esteja captando contaminantes que migraram através de algum sistema de fraturas, captando dessa forma outros tipos de contaminantes não presentes em subsuperfície, como o clorofórmio.

Segundo Schumacher *et al.* (2004); Vroblesky *et al.* (2004) e Sorek *et al.*, (2008), o sucesso em investigações por meio do *phytoscreening* é maior em áreas onde as águas subterrâneas têm uma profundidade de 6 a 20m. As causas prováveis para a baixa correlação

em áreas de grande profundidade de água incluem a falta de contato entre a água subterrânea contaminada e as raízes das árvores, e o potencial das raízes de árvores em obtenção de água do solo a partir de horizontes mais superficiais quando esta estiver disponível. Dessa forma, é difícil conseguir uma correlação dos dados de *phytoscreening* com os dados de poços tubulares profundos.

5.6 GC-TID versus HS-GC-MS

As campanhas de amostragem do *phytoscreening* para o presente trabalho foram realizadas da seguinte forma: 12 análises preliminares realizadas no HS-GC-MS no laboratório RAIH – UNESP, 22 amostras coletadas no mesmo dia foram analisadas por GC-TID em campo e HS-GC-MS na UFZ (Alemanha), e na última e mais extensa campanha de amostragem foram coletadas 106 amostras analisadas a partir de um HS-GC-MS de campo.

Os dados obtidos pela análise das amostras de tronco de árvore coletadas no mesmo dia e analisadas pelos equipamentos GC-TID em campo e HS-GC-MS posteriormente no laboratório UFZ estão sintetizados na tabela 9. Outros compostos foram identificados nas análises por HS-GC-MS (UFZ) que não estão representados na tabela 9, pois os compostos são identificados por GC-TID a partir da comparação com padrões analíticos injetados no equipamento, e no momento da análise não foram injetados todos os padrões de compostos necessários para a análise de uma maior quantidade de contaminantes. Além disso, equipamentos diferentes não apresentam os mesmos valores de limite de detecção. Assim, a tabela 5 sintetiza apenas os resultados qualitativos dos compostos que foram igualmente analisados pelos dois equipamentos. Nas figuras 30 e 31 foram desenhados dois mapas das plumas de contaminação obtidas através dos dados da tabela 9, a fim de visualizar melhor

as diferenças entre as plumas de contaminação gerada a partir das análises nos diferentes equipamentos analíticos. Nas figuras 32 e 33 são apresentados os cromatogramas de diferentes amostras de *phytoscreening* analisadas, uma por GC-TID em campo, após algumas horas da coleta, e outra em HS-GC-MS analisada no GC-MS-container.

Tabela 5. Compostos encontrados nos pontos de coleta, analisados por GC-TID e HS-GC-MS.

CÓDIGO	EQUIPAMENTO	COMPOSTOS				
		TC	TCE	PCE	1,1,2 TCA	CLOROFÓRMIO
S23	GC-TID	X	X	X	X	X
	HS-GC-MS	X	X	X	X	X
S26	GC-TID		X	X	X	X
	HS-GC-MS	X	X	X	X	X
S27	GC-TID		X		X	X
	HS-GC-MS	X	X			X
S31	GC-TID					X
	HS-GC-MS	X	X			X
S32	GC-TID					X
	HS-GC-MS					X
S33	GC-TID					X
	HS-GC-MS					X
S34	GC-TID					X
	HS-GC-MS					X
S35	GC-TID					X
	HS-GC-MS					X
S36	GC-TID	X	X			X
	HS-GC-MS	X	X	X	X	X
S37	GC-TID					X
	HS-GC-MS					X
S38	GC-TID					X
	HS-GC-MS		X	X		X

(X) Composto encontrado para o respectivo ponto. TC (tetracloreto de carbono), TCE (tricloroeteno), PCE (tetracloroeteno), 1,1,2-TCA (1,1,2-tricloroetano) e Clorofórmio.

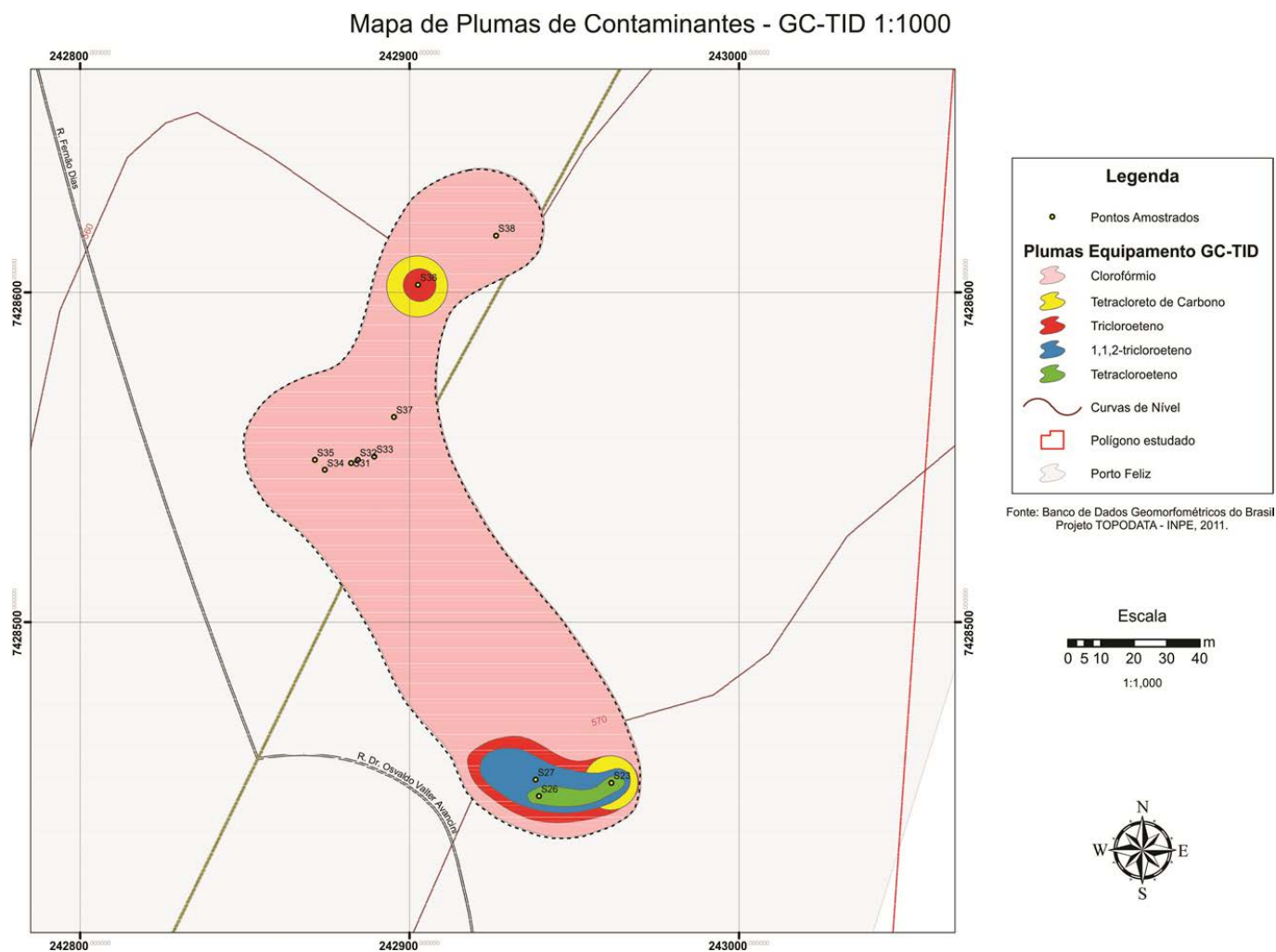


Figura 30. Pluma de contaminação delimitada por meio de dados obtidos com equipamento GC-TID.

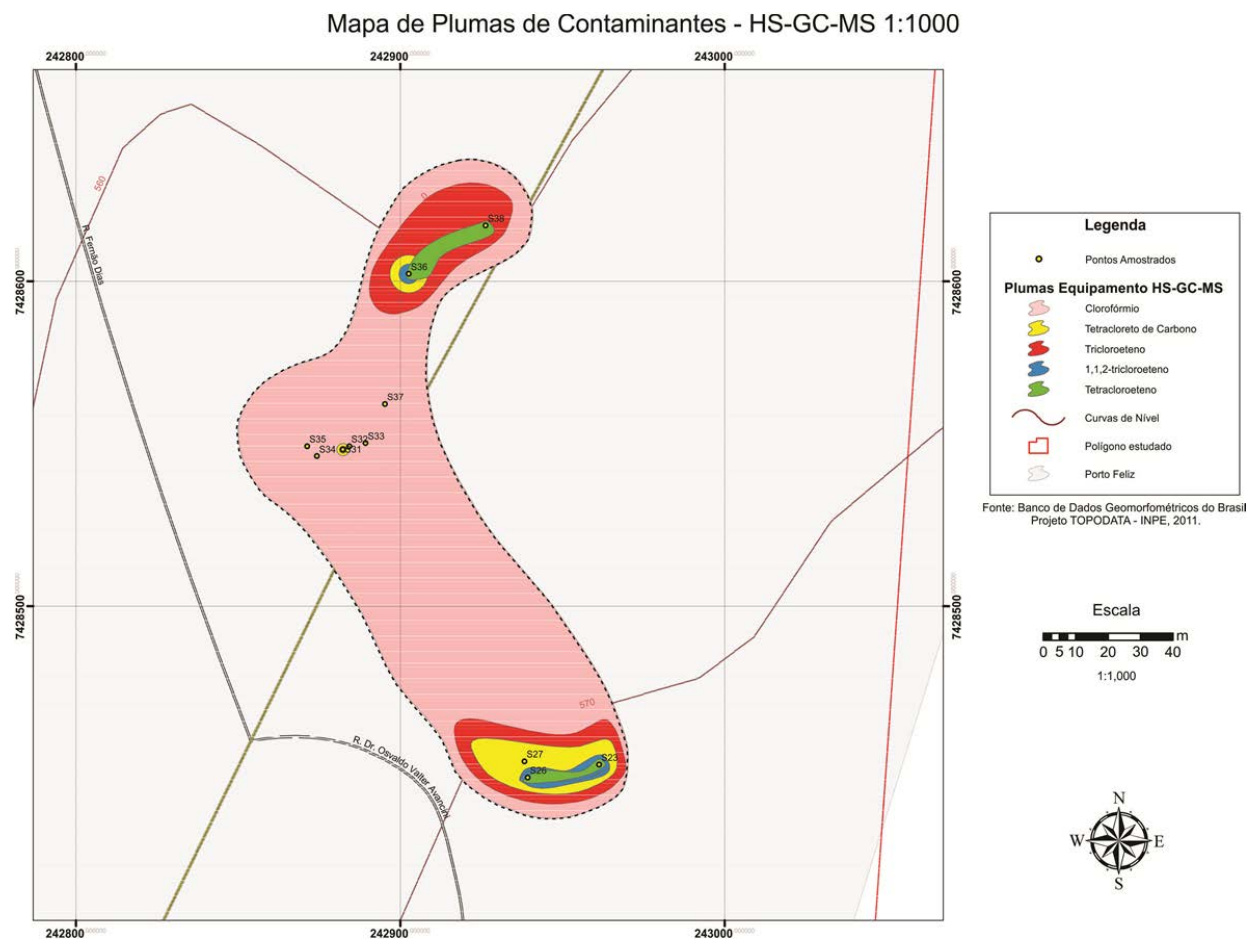


Figura 31. Pluma de contaminação delimitada por meio de dados obtidos com do equipamento HS-GC-MS (UFZ).

A partir dos mapas gerados nas figuras 30 e 31 pode-se notar que equipamentos como o GC-TID possuem uma menor eficiência para delimitar uma pluma de contaminação. No entanto, em um estudo de *screening*, onde o interesse é usar o método para orientar futuras investigações com um custo de equipamento e análise mais baixo, o GC-TID mostrou-se eficiente. É importante ressaltar que uma análise em GC-TID só é confiável se os compostos contaminantes da área foram previamente detectados através de um detector de massas, pois o GC-TID identifica através da comparação dos compostos detectados nas amostras com os compostos presentes nos padrões analíticos. Sendo assim, para que seja viável o uso de um GC-TID em uma investigação é necessário saber os contaminantes presentes na área para que os padrões sejam inseridos para a comparação e identificação dos compostos presentes nas amostras.

O HS-GC-MS é um equipamento mais complexo, e possui uma alta confiabilidade na análise das amostras, tendo se mostrado eficiente em investigações de *screening* e também para orientações mais detalhadas da contaminação estudada.

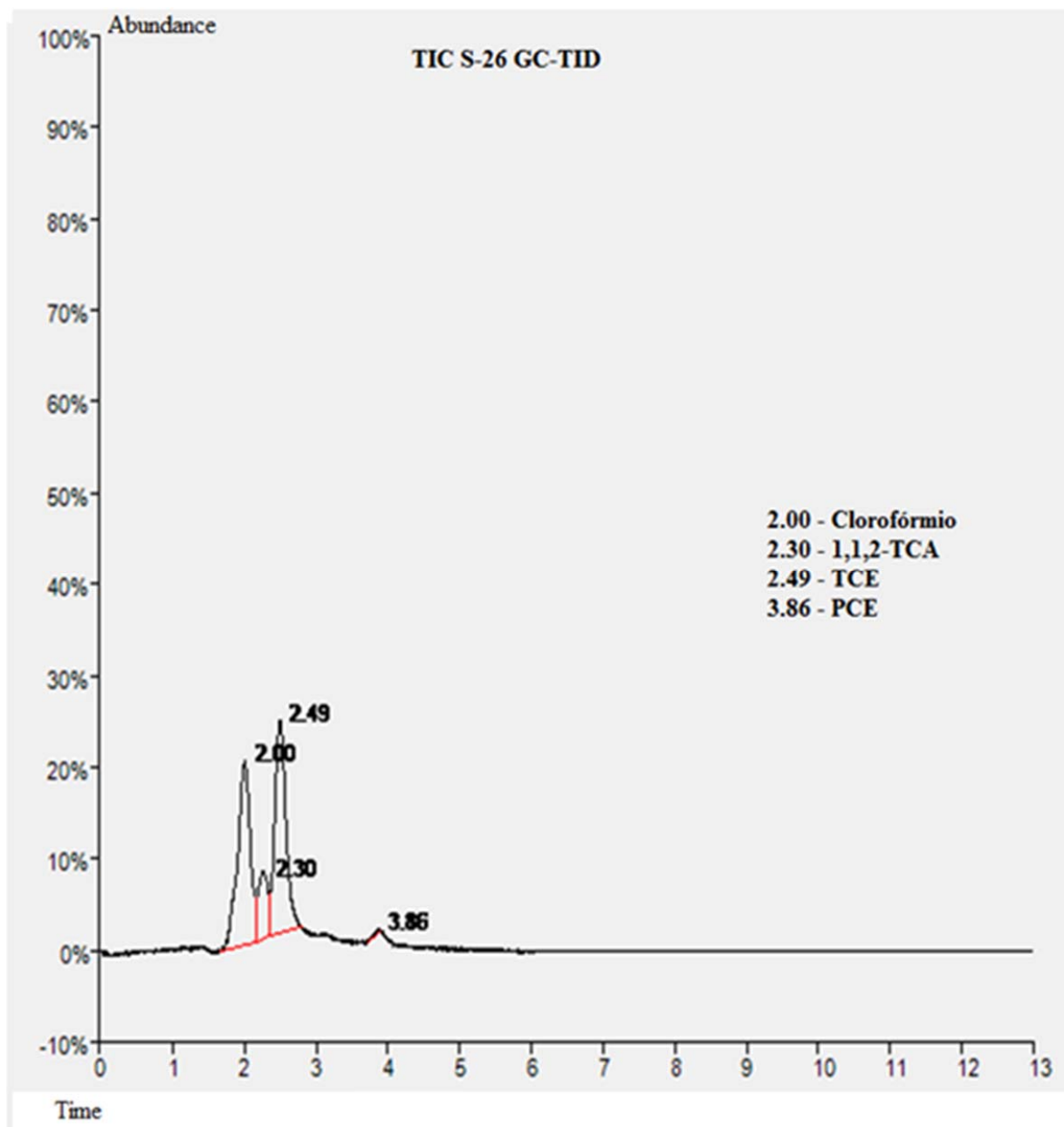


Figura 32. Cromatograma da árvore S-27 analisada pelo GC-TID.

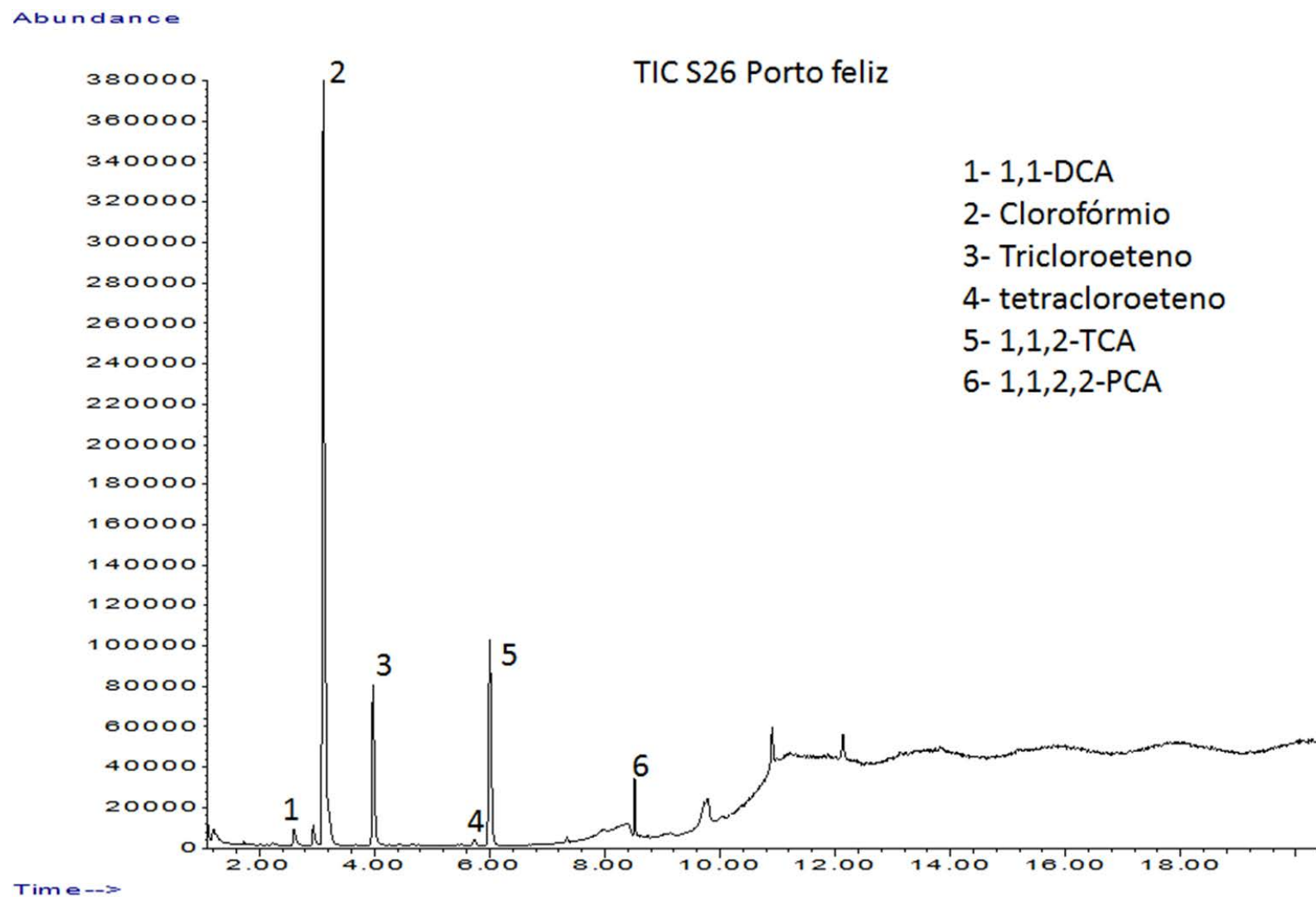


Figura 33. Cromatograma da árvore S-26 analisada por GC-MS - Container.

Ainda, amostras de três árvores coletadas foram analisadas nos quatro diferentes equipamentos utilizados neste trabalho. Os dados obtidos por esses equipamentos para os mesmos pontos de coleta estão sintetizados na tabela 6.

Tabela 6. Compostos encontrados em pontos de coleta analisados em GC-TID e HS-GC-MS (laboratório, UFZ e campo).

CÓDIGO	EQUIPAMENTO	COMPOSTOS				
		TC	TCE	PCE	1,1,2 TCA	CLOROFÓRMIO
S23	HS-GC-MS lab		X	X	X	X
	GC-TID	X	X	X	X	X
	HS-GC-MS ufz	X	X	X	X	X
	HS-GC-MS campo	X	X		X	X
	HS-GC-MS lab			X	X	X
S26	GC-TID		X	X	X	X
	HS-GC-MS ufz	X	X	X	X	X
	HS-GC-MS campo		X	X	X	X
	HS-GC-MS lab		X		X	X
	GC-TID		X		X	X
S27	HS-GC-MS ufz	X	X			X
	HS-GC-MS campo		X		X	X

(X) Composto encontrado para o respectivo ponto. TC (tetracloreto de carbono), TCE (tricloroeteno), PCE (tetracloroeteno), 1,1,2-TCE (1,1,2-tricloroeteno) e Clorofórmio.

Estes resultados indicam que, independente da época de coleta das amostras e do equipamento utilizado, o clorofórmio foi identificado nas três amostras analisadas. A identificação de TC, TCE, PCE, 1,1,2-TCE e clorofórmio em quatro equipamentos, sob diferentes condições cromatográficas, confirma a existência de contaminação por estes compostos e a eficiência do método em investigações preliminares.

Além disso, é importante ressaltar que a não ocorrência de outros VOCs não indica a ausência dos mesmos, pois estes podem estar presentes em concentrações inferiores aos valores de limite de detecção dos equipamentos.

6. CONCLUSÕES

A aplicação de *phytoscreening* na detecção de hidrocarbonetos clorados na área de Porto Feliz demonstrou ser este um método rápido, de baixo custo e não invasivo, que apresenta ótimos resultados em investigação preliminar de áreas impactadas por esse tipo de contaminantes. Além disso, a análise química qualitativa das amostras de árvore foi suficiente para identificação e delimitação dos compostos presentes na área. Caso seja interessante a determinação dos *hot-spots*, análises quantitativas são necessárias. Além disso, o uso do *phytoscreening* é bastante adequado em áreas urbanas, especialmente onde outros métodos de investigação são difíceis e caros de se realizar.

Um fator limitante na aplicação do método é a distribuição não homogênea e/ou a falta de árvores no local investigado. A presença de árvores de grande porte e com raízes profundas facilita a aplicação do método e a obtenção de bons resultados. No entanto, mesmo com a heterogeneidade da vegetação amostrada em Porto Feliz, foi possível delimitar a extensão dos contaminantes e correlacionar os dados com o monitoramento de águas subterrâneas realizado pela CETESB e com os dados obtidos por Hirata (1990). Os resultados de *phytoscreening* mostraram correlação com os dados obtidos pela coleta de água subterrânea dos poços cacimba e os dados de amostragem de vapor do solo, indicando a eficiência do método em delimitar subsuperfície contaminada.

A partir dos mapas gerados pode-se notar que os contaminantes continuam presentes mesmo a uma longa distância a partir da área fonte da contaminação, e adotando caminhos preferencias que coincidem com as drenagens presentes na área. O contaminante encontrado em maior ocorrência na área é o clorofórmio, seguido por TCE, 1,1,2 TCA e PCE. Sendo o clorofórmio encontrado preferencialmente na superfície do solo e tendo sido detectado em

pontos distantes da drenagem, deduz-se que o vapor do contaminante está sofrendo dispersão lateral na zona não saturada. Além disso, os dados de ocorrência dos contaminantes por ponto e os dados de distribuição deles na área fazem inferir que parte dos compostos está sofrendo degradação.

A profundidade do enraizamento, ou a proximidade das raízes do horizonte contaminado foi um fator que influenciou a absorção dos contaminantes em árvores, tendo em vista que o maior número de contaminantes foi absorvido em árvores localizadas nas drenagens de escoamento.

Todos os equipamentos utilizados nas análises das amostras de *phytoscreening* confirmaram a existência da contaminação no local e foram eficientes no uso do método para *screening*.

Devido ao grande número de fatores que podem influenciar a eficiência do método, a ausência de um composto em uma amostra de árvore não significa necessariamente a ausência de contaminação do subsolo.

É importante ressaltar a importância de investigações preliminares para o entendimento e para a tomada de decisões em relação a uma área contaminada. Além disso, técnicas de *screening* para investigações de áreas contaminadas, como o *phytoscreening*, tem tido um amplo uso em países da Europa e EUA, dada a eficiência e a aplicabilidade do método em investigações deste tipo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices**. 6th. ed. Cincinnati, American Conference of Governmental Industrial Hygienist, 1991

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US. Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Toxicological profile for 1,1,2-trichloroethane**, 1989b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US. Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Toxicological profile for carbon tetrachloride**, 1994a. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp30.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US. Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Toxicological profile for 1,1,2,2-tetrachloroethane**, p.45, 1996b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp93.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US.

Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Chloroform**, 1997a.

Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts.6.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US.

Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Toxicological profile for tetrachloroethylene**, 1997c. Disponível em:

<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp18.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US.

Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Toxicological profile for trichloroethylene**, 1997d. Disponível em:

<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp19.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US.

Department of Health and Human Services. Public Health Service. **Toxicological profile for 1,2-dichloroethane**, 2001a. Disponível em:

<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp38.html>> Acesso em: 3 jul. 2013

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Áreas**

contaminadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacoes-de-areas-contaminadas/15-publicacoes>

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Operação Porto Feliz. Relatório interno. São Paulo. CETESB, p.30, 1984.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Roteiro para execução de investigação detalhada e elaboração de plano de intervenção em postos e sistemas retalhistas de combustível, 2009.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. USA Chemicals Ind. Com. Ltda – Campanhas de Amostragem de 2010. Informação técnica. Agência Ambiental de Itu. CETESB, 2011

[DAEE] DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. Estudo de águas subterrâneas – Região administrativa 4, Sorocaba. São Paulo, Secretaria de Obras e Meio Ambiente de São Paulo, v.2, 1982

[ECSA] EUROPEAN CHLORINATED SOLVENT ASSOCIATION. **Chloroform in the environment: occurrence, sources, sinks and effects**, 2002b. Disponível em: <<http://www.eurochlor.org/chlorsolvents/>> Acesso em: 3 jul. 2013

[ECSA] EUROPEAN CHLORINATED SOLVENT ASSOCIATION. **Related Risk Assessment for the Marine Environment**. Carbon tetrachloride, 2003d. Disponível em: <<http://www.eurochlor.org/science/carbontetrachloridechlor.htm>> Acesso em: 3 jul. 2013

[IG] INSTITUTO GEOLÓGICO. Subsídios do meio físico geológico para o planejamento do uso e ocupação do solo na cidade de Sorocaba (SP). São Paulo. Instituto Geológico – Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo, v.2, 1990.

[USEPA] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. National Risk Management Research Laboratory, Ada, Oklahoma, 1998

[USEPA] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 524.2 Measurement of purgeable Organic Compounds in water by capillary column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Revision IV, 1992. Disponível em: http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_11_27_methods_method_524_2.pdf

[USEPA] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Primary Drinking Water Regulations. (EPA 816-F-09-004), 2009. www.water.epa.gov/drink/contaminants

BALOUET, J.C; BURKEN, J.G; KARG, F; VROBLESKY, D; SMITH, H.G; RINDBY, A; BEAUJARD, F; CHALOT, M. Dendrochemistry of Multiple Releases of Chlorinated Solvents at a Former Industrial Site. **Environmental Science e Technology**, n.46, p. 9541-9547, 2012

BOUWER, E.J; McCARTY, P.L. Modeling of trace organics biotransformation in subsurface.

Ground Water, v.22, p. 433-440, 1984.

BRIGGS, G.G; BROMILOW, R.H. e EVANS, A.A. Relationships between lipophicity and

root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley: *Pesticide Science*, v.

13, p. 495–504, 1982.

BRIGGS, G.G; BROMILOW, R.H; EVANS, A.A. e WILLIAMS, M. Relationships between

lipophilicity and the distribution of non-ionized chemicals in barley shoots following

uptake by the roots: *Pesticide Science*, v. 14, p. 492–500, 1983.

BURKEN, J.G; SCHNOOR, J.L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants

by hybrid poplar trees: **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 3379–3385,

1998

BURKEN, J.G. Uptake and volatilization of chlorinated solvents by poplars at field scale, *in*

Leeson, A; Foote, E.A; Banks, M.K.; Magar, V.S., eds, **Phytoremediation, wetlands**

and sediments: Columbus, Ohio, Batelle Press, p. 113–120, 2001

BURKEN, J.G; VROBLESKY, D.A; BALOUET, J.C. Phytoforensics, Dendrochemistry, and

Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present.

Environmental Science e Technology, 2011.

CHODOLA, G.R.; BISWAS, N.; BEWTRA, J.K. *et al.* Fate of selected volatile organic substances in aqueous environment. **Water Pollution Research Journal of Canada**, v. 24, p. 119-142, 1989.

COHEN, R.M; MERCER, J.W. DNAPL Site Evaluation. CK Smokley, CRC Press, Boca Raton, Florida , USA, 1993.

DANIELSEN KM, HAYES KF. 2004. pH dependence of carbon tetrachloride reductive dechlorination by magnetite. *Environ Sc Technol* 38:4745-52.

DAVIS, L.C; VANDERHOOF, S. e LUPHER, D. Sorption of trichloroethylene (TCE) and other halogenated aliphatics on plant materials, *in* Erickson, L.E., and Rankin, M.M., eds., *Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research*, Kansas State University, Manhattan, Kansas, p. 319–325, 1998a.

DAWSON, T.E. e PATE, J.S. Seasonal water uptake and movement in root systems of phreatophytic plants of dimorphic root morphology—A stable isotope investigation: *Oecologia*, v. 107, p. 13–20, 1996.

DETTENMAIER, E.M; DOUCETTE, W.J; BUGBEE, B. e HALL, A. Reexamining the relationship between plant uptake of organic chemicals and octanol water partition coefficients, *in* Platform Abstracts of the Sixth International Conference on Remediation

of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 19–22, 2008, Monterey, California: Columbus, Ohio, Battelle Press, session B6, 2008.

DOONG, R.A; WU, S. C; CHEN, T.F. Modeling transport and fate of chlorinated hydrocarbons governed by biotic transformation in porous media. **Water research**, v.32, n. 1, p. 39-46, 1998.

DOUCETTE, W.J; BUGBEE, G.B; SMITH, S.C; PAJAK, C.J; AND GINN, J.S. Uptake, metabolism, and phytovolatilization of trichloroethylene by indigenous vegetation—Impact of precipitation, *in* McCutcheon, S.C., and Schnoor, J.L., eds., **Phytoremediation—Transformation and control of contaminants**: Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., p. 561–588, 2003

EBERHARDT, C. e GRATHWOHL, P. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydrol.* 59(1-2), pp, 2002

EHLERINGER, J.R; PHILIPS, S.L; SCHUSTER, W.F.S. e SANDQUIST, D.R. Differential utilization of summer rains by desert plants: *Oecologia*, v. 88, p. 430–434, 1991

FARQUHAR, G.J., 1992. Enhanced Chemical Attenuation: Destruction of the Oily Phase, In *Situ Chemical Oxidation, Subsurface Restoration Conference*, Dallas, Third International Conference on Groundwater Quality Research, Texas, June.

GILLHAM R, O'HANNESIN S. 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Groundwater* 32:958-967.

HENSON, J.M; YATES, M.V; COCHRAN, J.W. *et al.* Microbial removal of halogenated methanes, ethanes, and ethylenes in an aerobic soil exposed to methane. *Fed. Eur. Microbial Ecol.*, v.53, p.193-201, 1988.

HICKEY, R.F; VANDERWIELEN, J; SWITZENBAUM, M.S. Effects of organic toxicants on methane production and hydrogen gas levels during the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*, v.21, n. 11, p. 1417-1427, 1987.

HIRATA, R.C.A. **Amostradores de vapors do solo (AVS): Desenvolvimento de uma técnica para a detecção de águas subterrâneas contaminadas por solventes orgânicos voláteis. Estudo de caso de porto feliz – São Paulo.** Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação em Recursos minerais e Hidrogeologia, USP, São Paulo, 129p, 1990.

HIRSH, S.R; COMPTON, H.R; MATEY, D.H; WROBEL, J.G; SCHNEIDER, W.H. Five-year pilot study, Aberdeen Proving Ground, Maryland, *in* McCutcheon, S.C., and Schnoor, J.L., eds., **Phytoremediation**—Transformation and control of contaminants: Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., p. 635–659, 2003

HOWARD, P.D; SAGE,G. W; JARVIS, W. F. et al (Ed) Handbook of environmental fate and exposure data: solvents. Chelsea: Lewis Publisher. v. 2, p. 85-91, p 176-180, 1990.

HULING, S.G e WEAVER, J.W. Dense Nonaqueous Phase Liquids. Ground Water Issue. EPA/540/4-91-002, 1991

JEFFERS, P. M; WARD, L. M; WOYTOWITCH, L.M *et al.* Homogenous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes. **Environ. Sci. technol.**, v.23, p. 967-969, 1989.

JEFFERS, P. M; BERNNER, C; WOLFE, N. L. Hydrolysis of carbon tetrachloride. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.15, p. 1064-1065, 1996.

JUNG, W; FUJITA, M; SOHN, D.H. Levels of volatile halogenated hydrocarbons in Tokyo rain and their seasonal, time-series changes, **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, v.38, p.490-497, 1992.

KENAGA, E. E. Predicted bioconcentration factors and soil absorption coefficients os pesticides and other chemicals. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v.4, p. 26-38, 1980.

KUEPER, B.H; WEALTHALL, G.P; SMITH, J.W.N; LEHARNE, S.A; LERNER, D.N. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface.** Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Azted West, Almondsbury, Bristol, 2003

KÜHNE R.; EBERT R.-U.; SCHÜÜRMAN G. Prediction of the Temperature dependency of Henry's Law Constant from Chemical Structure. **Environ. Sci. Technol**, n.39, v.17, p. 6705–6711, 2005

LANDMEYER, J.E., BRADLEY, P.M., AND VROBLESKY, D.A. MTBE in trees transpiring gasoline-contaminated ground water. **Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, May 22–25, Monterey, California: Columbus, Ohio, Battelle Press. 2000

LARSEN M; BURKEN J; MACHACKOVA I; GOSEWINKEL KARLSON U; TRAPP S. Using Tree Core Samples to Monitor Natural Attenuation and Plume Distribution After a PCE Spill. **Environ. Sci. Technol**, n.42, v.5, p.1711–1717, 2008

LAUWERYS, R. **Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles**. 3. ed. Paris: Masson, 693p, 1992.

LEWIS, K.; DOUCETTE, W; BUGBEE, B; GINN, J. Relationship between trichloroethylene concentrations in tree cores and ground water for plume delineation, *in* Proceedings of the Society of Toxicology and Environmental Chemistry (SETAC) **22nd Annual Meeting Abstract Book**, November 11–15, Baltimore, Maryland, 2001

LIMMER, M.A; BALOUT, J.C; KARG, F; VROBLESKY, D.A; BURKEN, J.G.

Phytoscreening for Chlorinated Solvents Using Rapid in Vitro SPME Sampling: Application to Urban Plume in Verl, Germany. *Environmental Science Technology*, v.45, p. 8276-8282, 2011

LORENZI, H. **Árvore exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas.** Harri

Lorenzi, Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 380p, 2003

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, vol. 1/** Harri Lorenzi. 5 ed. Nova Odessa, Sp: Instituto Plantarum, 2008

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, vol. 2/** Harri Lorenzi. 5 ed. Nova Odessa, Sp: Instituto Plantarum, 2008

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, vol. 3/** Harri Lorenzi. 5 ed. Nova Odessa, Sp: Instituto Plantarum, 2008

MA, H; WU, K.Y; TON, C.D. Setting information priorities for remediation decisions at a contaminated-groundwater site. **Chemosphere**, v. 46, p. 75-81, 2002.

MACKAY, A.A. e GSCHWEND, P.M. Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood: *Environmental Science and Technology*, v. 34, no. 5, p. 839–845, 2000.

MARRIN, D.L. Investigations of volatile in the unsaturated zone above TCE polluted ground water, Relatório Final. US. EPA, Ada, Oklahoma, 1984

MENDOZA, C. A.; MCALARY, T. A. Modeling of ground-water contamination caused by organic solvent vapors. *Ground Water*. n. 28, v.2, p.199–206, 1990.

MERCER, J.W.; COHEN R.M. A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation, *J. of Cont. Hydrology*, v.6, 1990

NEGRI, M.C; GATLIFF, E.G; QUINN, J.J. e HINCHMAN, R.R. Root development and rooting at depths, *in* McCutcheon, S.C., and Schnoor, J.L., eds., *Phytoremediation—Transformation and control of contaminants*: Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., p. 233–262, 2003.

NEWMAN, L.A; STRAND, S.E; DUFFY, J; CHOE, N; EKUAN, G; RUSZAJ, M; SHURTLEFF, B.B; WILMOTH, J; HEILMAN, P; GORDON, M.P. Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplars: **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 1062–1067, 1997

NICKOL; PARTNER. **Gerenciamento de contaminações por solventes clorados**: Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica/ eletro-eletrônica. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 250p, 2004

NIETCH, C.T; MORRIS, J.T; VROBLESKY, D.A. Biophysical mechanisms of trichloroethene uptake and loss in bald cypress growing in shallow contaminated ground water: **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 17, p. 2899–2904, 1999

PALLARDY, S.G, 1997. **Physiology of woody plants**. 3ed, Amsterdam, Boston: Elsevier, 2007

PARKER, B.L; CHERRY, J.A; GILLHAM, R.W. The Effect of Molecular Diffusion on DNAPL Behavior in Fractured Porous Media. In Pankow JF, Cherry JA, eds, Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater, Waterloo Press, pp 355-393, 1996.

PARK, K.S; SORENSON, D.L; SIMS, J. L. et al. Volatilization of wastewater trace organics in slow rate land treatment systems. **Haz. Waste Haz. Mat.**, v.5, n. 3, p. 219-229, 1988.

PARSONS, F.; WOOD, P.R.; DEMARCO, J. Transformation of tetrachloroethene and trichloroethene in microcosms and groundwater. **Journal American of medical association**, v. 76, p. 56-59, 1984

PARSONS, F.; BARRIO-LAGE, G.; RICE, R. Biotransformation of chlorinated organic solvents in static microcosms. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.4, p. 739-742, 1985.

PETERSEN, J.N; ROLSTON, D.E; MOLDRUP, H.F; *et al.* Volatile organic vapor diffusion and adsorption in soils. J. **Environ. Qual.**, v.23, p. 799-805, 1994b.

POULSON MM, KUEPER BH. 1992. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environ Sci Technol* 26:889-895.

ROBERTS, P.V; GOLTZ, M.N; MACKAY, D.M. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 3: retardation estimates and mass balance for organic solutes. **Water Resources research**, v. 22, n. 13, p. 2047-2058, 1986

SALE, T; NEWELL,C. A Guide for Selecting for Subsurface Releases of Chlorinated Solvents. Department of defense Environmental Security. Technology Certification Program (ESTCP). 2011

SALGADO, P.E.T; MARONA, H.R.N. Informações gerais e ecotoxicológicas de solventes clorados. Salvador: Centro de Recursos Ambientais – CRA, 510p; **Série de cadernos de Referência ambiental**; v.15, 2004

SCHNOOR, J.L.; LICHT, L.A.; MCCUTCHEON, S.C.; WOLF, N.L., and CARREIRA, L.H. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants: *Environmental Science and Technology*, v. 29, no. 7, p. 318A–323A, 1995.

SCHUMACHER, J.G; STRUCKHOFF, G.C; BURKEN, J.G. Assessment of subsurface chlorinated solvent contamination using tree cores at the Front Street Site and a former dry cleaning facility at the Riverfront Superfund Site, New Haven, Missouri, **U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report** v. 35p. 2004–5049, 2004

SCHWILLE, F. *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments* (English Translation), Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, 1988.

SCHWILLE, F. *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments* (English Translation), Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, 1991.

SHEEHAN, E.M; LIMMER, M.A; MAYER, P; KARLSON, U.G. Time-Weighted average SPME Analysis for in planta Determination of cVOCs. **Environmental Science Technology**, v.46, p. 3319-3325, 2012

SOREK, A; ATZMON, N; DAHAN, O; GERSTL, Z; KUSHISIN, L; LAOR, Y; MINGELGRIN, U; NASSER, A; RONEN, D; TSECHANSKY, L; WEISBROD, N; GRABER, E.R. Phytoscreening— The use of trees for discovering subsurface contamination by VOCs, **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 536–542, 2008

STRUCKHOFF, G.C; BURKEN J; SCHUMACHER, G. Vapor-Phase Exchange of Perchloroethene Between Soil and Plants. **Environmental Science & Technology**, n.39, v.6, p.1563-1568, 2005

SZELEWESKY, M. J; QUIMBY, B. D. Ambient Headspace GC and GC-MSD Analysis of Non-Polar Volatiles in Water. Copyright Agilent Technologies, 2000

TRAPP S., MIGLIORANZA K.S.B.; MOSBK H.; Sorption of Lipophilic Organic Compounds to Wood and Implications for Their Environmental Fate. **Environ. Sci. Technol.**, n.35, v.8, p.1561–1566, 2001

TRAPP, S; LARSEN, M; LEGIND, BURKEN, C. JOEL, N; MACHACKOVA, J; KARLSON, U.G. **A guide to vegetation sampling for screening of subsurface pollution**, 2007.

VOGEL TM, MCCARTY PL. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ Microbiol* 49:1080-1083, 1985.

VROBLESKY, D.A. Chlorinated ethene uptake and loss in tree trunks. **U.S. Geological Survey Department of Defense Environmental Conservation (DODEC) meeting**, May 4–8, Tampa, Florida, 1998

VROBLESKY, D.A. User's guide to the collection and analysis of tree cores to assess the distribution of subsurface volatile organic compounds: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, p.2008–5088, 2008 (available online at <http://pubs.water.usgs.gov/sir2008-5088>).

VROBLESKY, D.A; CASEY, C.C. Tree coring as na optimization tool for monitoring-well placement. **Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, May 24–27, 2004, Monterey, California: Columbus, Ohio, Battelle Press, 2004

VROBLESKY, D.A; CASEY, C.C; HARVEY, G;MORRIS, J.T; VOSE, J.M. TCE and DCE in tree trunks in diverse environments. **Sixth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium**, San Diego, California: Columbus, Ohio, Battelle Press, 2001

VROBLESKY, D.A; CLINTON, B.D;VOSE, J.M;CASEY, C.C; HARVEY, G.J; BRADLEY, P.M. Groundwater chlorinated ethenes in tree trunks—Case studies, influence of recharge, and potential degradation mechanism. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 24, n. 3, p. 124–138, 2004

VROBLESKY, D.A; NIETCH, C.T; MORRIS, J.T. Chlorinated ethenes from ground water in tree trunks: **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 510–515, 1999

VROBLESKY, D.A; WILLEY, R;CLIFFORD, S; MURPHY, J. Data from tree-coring investigation near the Nyanza Chemical Waste Dump Superfund Site. Ashland, Massachusetts, August 30, 2006, **U.S. Geological Survey Data Series**, p. 218, 2006

VROBLESKY, D.A; YANOSKY, T.M. Use of tree-ring chemistry to document historical ground-water contamination events: **Ground Water**, v. 28, no. 5, p. 677–684, 1990

VROBLESKY, D.A; YANOSKY, T.M; SIEGEL, F.R. Increased concentrations of potassium in heartwood of trees in response to ground-water contamination, **Environmental Geology and Water Science**, v. 19, n. 2, p. 71–74, 1992

WAHYUDI, A; BOGAERT, P; TRAPP, S; MACHÁČKOVÁ, J. Pollutant plume delineation from tree core sampling using standardized ranks. **Environmental Pollution**, V. 162, p.120-128, 2011

WATERLOO CENTRE FOR GROUND WATER RESEARCH. (1989 and 1991) **Dense Immiscible Phase Liquid Contaminants in Porous and Fractured Media**, University of Waterloo Short Course, Kitchener, Ont.

WEISHAAR, J; BURKEN, J.G. Phyto-mapping to delineate a chlorinated VOC plume at Aberdeen Proving Ground, Maryland. **3rd International Phytotechnologies Conference**, April 19–22, 2005, sponsored by The U.S. Environmental Protection Agency and the Midwest Hazardous Substance Research Center, Atlanta, Georgia, 2005

WIEDEMEIER TH, RIFAI HS, NEWELL CJ, WILSON JT. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1999.

WIEDEMEIER TH, SWANSON MA, MOUTOUX DE, GORDON EK, WILSON JT, WILSON BWH, KAMPBELL DH, HANSEN JE, HASS P, CHAPELLE FH. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater. AFCEE, Brooks-City Base, San Antonio, TX, USA, 1998.

WILSON JT, WILSON BH. Biotransformation of trichloroethylene in soil. *Appl Environ Microbiol* 49:242-243, 1985

YANOSKY, T.M; HANSEN, B.P; SCHENING, M.R. Use of tree rings to investigate the onset of contamination of a shallow aquifer by chlorinated hydrocarbons: **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 50, p. 159–173, 2001

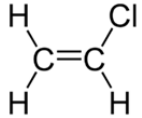
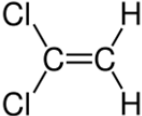
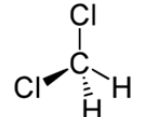
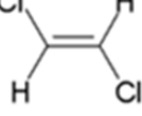
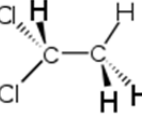
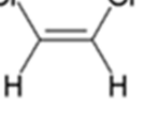
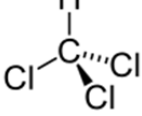
YANOSKY, T.M; VROBLESKY, D.A. Element analysis of tree rings in ground-water contamination studies, *in* Lewis, T.E., ed., *Tree rings as indicators of ecosystem health*, **Boca Raton**, Florida, CRC Press, Inc, p. 177–208, 1995

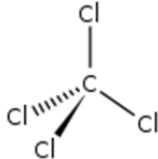

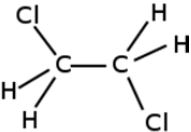
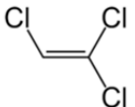
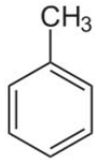
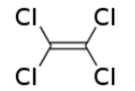
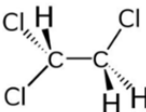
YANOSKY, T.M; VROBLESKY, D.A. Relation of nickel concentrations in tree rings to ground-water contamination: **Water Resources Research**, v. 28, n. 8, p. 2077–2083, 1992

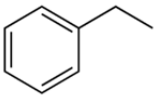
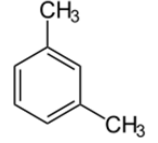
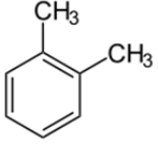
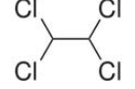
ZOETEMAN, B.C.J. *et al.* Persistent organic pollutants in river water and groundwater of the Netherlands. **Chemosphere**, p. 231-249, 1980

ZYTNER, R.G; BISWAS, N; BEWTRA, J.K. Volatilization of perchloroethylene from stagnant water and soil. In: BELL, J. M. (ed.). **Proceedings of the 3 rd Industrial Waste Conference**. Chelsea: Lewis Publishers, p. 101-108, 1989.

APÊNDICE A – Lista dos compostos estudados e os seus parâmetros físico-químicos.

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	FÓRMULA ESTRUTURAL	ABREVIACÃO	PESO MOLECULAR	Vp Kpa	KH (KPA M ³ MOL ⁻¹)	MP°C	BP°C	LOG Kow	DENSIDADE	S (g PER KG H ₂ O)
CLORETO DE VINILA	C ₂ H ₃ Cl		C2H3Cl	62,50		1,02	-153,8	-13,37		0,9106	
1,1-DICLOROETENO	C ₂ H ₂ Cl ₂		1,1-DCE	96,94	80	2,62	-122,5	31,7	2,13	1,21	2,42
DICLOROMETANO	CH ₂ Cl ₂		DCA	84,93	58,2	0,30	-95	39,75		1,32	1,76
TRANS-1,2-DICLOROETENO	C ₂ H ₂ Cl ₂		trans-1,2-DCE	96,94	44,2	0,96	-49,4	47,2	2,06		4,5
1,1-DICLOROETANO	C ₂ H ₄ Cl ₂		1,1-DCA	98,96	30,5	0,63	-98	57,3		1,16	5
CIS-1,2-DICLOROETENO	C ₂ H ₂ Cl ₂		cis-1,2DCE	96,94	26,8	0,46	-81,5	60	1,86	1,28	6,41
CLOROFORMIO	CHCl ₃		CHCl ₃	119,38	26,2	0,43	-63,5	61-62	1,97	1,48	8

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	FÓRMULA ESTRUTURAL	ABREVIACÃO	PESO MOLECULAR	Vp Kpa	KH (KPA M ³ MOL ⁻¹)	MP°C	BP°C	LOG Kow	DENSIDADE	S (g PER KG H ₂ O)
TETRACLORETO DE CARBONO	CCl ₄		CCl ₄	153,82	15,2	2,99	-23	76,7	2,83	1,58	0,65
BENZENO	C ₆ H ₆		Bnz	78,11	12,7	0,191	5,5	80,1	2,13	0,87	1,77
1,2-DICLOROETANO	C ₂ H ₄ Cl ₂		1,2-DCA	98,96	10,6	0,14	-40	83-84	1,48	1,25	8,6
TRICLOROETENO	C ₂ HCl ₃		TCE	131,39	9,91	1,03	-84,8	86,9	2,61	1,46	1,28
TOLUENO	C ₇ H ₈		Tol	92,14	3,79	0,66	-95	110,6	2,73	0,86	0,51
TETRACLOROETENO	C ₂ Cl ₄		PCE	165,83	2,42	1,73	-22	121	3,4	1,62	0,286
1,1,2-TRICLOROETANO	C ₂ H ₃ Cl ₃		1,1,2TCA	133,41	3,1	0,092	-35	113	2,17	1,44	4,59

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	FÓRMULA ESTRUTURAL	ABREVIACÃO	PESO MOLECULAR	Vp Kpa	KH (KPA M ³ MOL ⁻¹)	MP	BP	LOG Kow	DENSIDADE	S (g PER KG H ₂ O)
ETILBENZENO	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅		Ebnz	106,16	1,28	0,843	-95,01	136,25	3,15	0,86	0,161
M-XILENO	C ₈ H ₁₀		m-Xyl	106,16	1,13	0,73	-47,4	139,3	3,2	0,86	0,161
O-XILENO	C ₈ H ₁₀		o-Xyl	106,16	0,88	0,55	-25	144,4	3,12	0,88	0,17
1,1,2,2-TETRACLOROETANO	C ₂ H ₂ Cl ₄		1,1,2,2-PCA	167,85	1,6	0,24	-44	146,5		1,58	1,07

Vp (pressão de vapor em Kpa); **kH** (Constante de Henry em kPa m³mol⁻¹); **S** (solubilidade em g per kg H₂O) em W. M. Haynes, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition (Internet Version 2014), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. If a specific table is cited, use the format: "Physical Constants of Organic Compounds," in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition (Internet Version 2014), W. M. Haynes, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

Fórmula; Peso molecular; Mp (ponto de fusão), **Bp** (ponto de ebulição); **densidade** em The Merck Index- An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Thirteenth edition. Merck e CO., INC. Withehouse Station, NJ. 2001.

log Kow (Coeficiente de distribuição octanol-água) em Banerjee, S.; Yalkowsky, S. H.; Valvani, S. C. Water solubility and octanol/water partition coefficients of organic - limitations of the solubility partition coefficient correlation. Environ. Sci. Technol. 1980. 14, 1227-1229.

APÊNDICE B – Lista das espécies coletadas

1. Lista das espécies coletadas na área, nome popular e a família a qual pertencem.

Nome científico	Nome popular	Família
<i>Acosmium subelegans</i>	Amendoim falso	Fabaceae
<i>Amburana cearensis</i>	Umburana	Fabaceae
<i>Anacardium occidentale</i>	Caju	Anacardiaceae
<i>Apuleia leiocarpa</i>	Grápia	Fabaceae
<i>Aspidosperma cylindrocarpon</i>	Peroba	Apocynaceae
<i>Ateleia glazioviana</i>	Timbó	Fabaceae
<i>Caesalpinia pluviosa</i>	Sibipiruna	Fabaceae
<i>Cecropia palmata</i>	Embauba	Urticaceae
<i>Ceiba speciosa</i>	Paineira	Malvaceae
<i>Citrus sp</i>	Limoeiro	Rutaceae
<i>Copaifera sp</i>	Copaifera	Fabaceae
<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
<i>Curatella americana</i>	Cajuzeiro-bravo	Dilleniaceae
<i>Dalbergia villosa</i>	Jacarandá	Fabaceae
<i>Delonix regia</i>	Flamboyant vermelha	Fabaceae
<i>Eucalyptus</i>	Eucalipto	Myrtaceae
<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
<i>Handroanthus ochraceus</i>	Ipê amarelo	Bignoniaceae
<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
<i>Malpighia glabra</i>	Acerola	Malphigiaceae
<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
<i>Mimosa bimucronata</i>	Espinheiro	Mimosoideae
<i>Ocotea pulchella</i>	Canelinha	Lauraceae
<i>Pinus sp</i>	Pinheiro	Pinaceae
<i>Psidium guajava</i>	Goiabeira	Myrtaceae
<i>Pterogyne nitens</i>	Amendoim bravo	Fabaceae
<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
<i>Spathodea campanulada</i>	Tulipeira	Bignoniaceae
<i>Syzygium cumini</i>	Jamelão	Myrtaceae
<i>Tamarindus indica</i>	Tamarindo	Fabaceae

2. Lista das árvores coletadas, sigla de identificação, espécie, perímetro do tronco na altura do peito do amostrador (DAP), nome popular e família a qual pertencem.

Identificação	DAP	Espécie	Nome popular	Família
S1	1.40	<i>Pinus sp</i>	Pinheiro	Pinaceae
S2	>5	<i>Delonix regia</i>	Flamboyant vermelha	Fabaceae
S3	0.76			
S4	0.84	<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S5	0.92	<i>Mesma s91</i>		
S6	1.5	<i>Mimosa bimucronata</i>	Espinheiro	Mimosoideae
S7	0.80	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S8	0.92	<i>Ateleia glazioveana</i>	Timbó	Fabaceae
S9	1.22	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S10	0.98	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S11	0.82	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S12	0.88	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S13	1.0	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S14	0.95	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S15	0.60	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S16	0.73	<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S17	1.07	<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S18	0.67	<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S19	2.5	<i>Acosmium subelegans</i>	Amendoin falso	Fabaceae
S20	0.70	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S21	0.79	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S22		<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
S23		<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S24	1.14	<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S25	3.2	<i>Delonix regia</i>	Flamboyant vermelha	Fabaceae
S26		<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S27		<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
S28	0.90	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S29	0.75	<i>Psidium guajava</i>	Goiabeira	
S30	1.35	<i>Delonix regia</i>	Flamboyant vermelha	Fabaceae
S31		<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
S32		<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
S33		<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
S34		<i>Handroanthus ochraceus</i>	Ipê amarelo	Bignoniaceae
S35		<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
S36		<i>Tamarindus indica</i>	Tamarindo	Fabaceae
S37		<i>Pinus sp</i>	Pinheiro	Pinaceae
S38		<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae

S39	1.3	<i>Spathodea campanulada</i>	Tulipeira	Bignoniaceae
S40	1.1	<i>Spathodea campanulada</i>	Tulipeira	Bignoniaceae
S41	0.47	<i>Handroanthus ochraceus</i>	Ipê amarelo	Bignoniaceae
S42	0.66	<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
S43	0.98	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S44	0.54	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S45	0.78	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S46	1.5			
S47	1.7	<i>Delonix regia</i>	Flamboyant vermelha	Fabaceae
S48	0.40	<i>Pterogyne nitens</i>	Amendoin bravo	Fabaceae
S49	0.70	<i>Pterogyne nitens</i>	Amendoin bravo	Fabaceae
S50	0.63	<i>Pterogyne nitens</i>	Amendoin bravo	Fabaceae
S51	1.03	<i>Pinus sp</i>	Pinheiro	Pinaceae
S52	1.38	<i>Pterogyne nitens</i>	Amendoin bravo	Fabaceae
S53	0.80			
S54	0.80	<i>Dalbergia villosa</i>	Jacarandá	Fabaceae
		<i>Aspidosperma</i>		
S55	1.37	<i>cylindrocarpon</i>	Peroba	Apocynaceae
S56	0.80	<i>Apuleia leiocarpa</i>	Grápia	Fabaceae
S57	1.08	<i>Pinus sp</i>	Pinheiro	Pinaceae
S58	1.07	<i>Pinus sp</i>	Pinheiro	Pinaceae
S59	0.89	<i>Luchea divaricata</i>	Ibatingui	Malvaceae
S60	0.80	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S61	0.80	<i>Ocotea pulchella</i>	Canelinha	Lauraceae
S62	0.52	<i>Pterogyne nitens</i>	Amendoin bravo	Fabaceae
S63	1.68	<i>Tamarindus indica</i>	Tamarindo	Fabaceae
S64	0.43	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S65	0.54	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S66	0.52	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S67	1.36	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S68	1.25	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S69	0.76	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S70	0.66	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S71	0.47	<i>Guazuma ulmifolia</i>	Mutambo	Malvaceae
S72		<i>Spathodea campanulada</i>	Tulipeira	Bignoniaceae
S73	0.67	<i>Eucalyptus</i>	Eucalipto	Myrtaceae
S74	0.85	<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
S75	0.78	<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
S76	0.55	<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
S77	0.74	<i>Cupressus lusitanica</i>	Cipreste	Cupressaceae
S78	0.52	<i>Cecropia palmata</i>	Embauba	Urticaceae
S79	0.46	<i>Anacardium occidentale</i>	Caju	Anacardiaceae
S80	0.80	<i>Tamarindus indica</i>	Tamarindo	Fabaceae

S81	0.88	<i>Caesalpinia pluvirosa</i>	Sibipiruna	Fabaceae
S82	0.38	<i>Eucalyptus</i>	Eucalipto	Myrtaceae
S83	1.6	<i>Amburana cearensis</i>	Umburana	Fabaceae
S84	0.85	<i>Tamarindus indica</i>	Tamarindo	Fabaceae
S85	1.04	<i>Tamarindus indica</i>	Tamarindo	Fabaceae
S86	0.30	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S87	0.22	<i>Cecropia palmata</i>	Embauba	Urticaceae
S88	0.46	<i>Psidium guajava</i>	Goiabeira	Myrtaceae
S89	0.36	<i>Copaifera sp</i>	Copaifera	Fabaceae
S90	0.40	<i>Psidium guajava</i>	Goiabeira	Myrtaceae
S91	0.80			
S92	1.22	<i>Ceiba speciosa</i>	Paineira	Malvaceae
S93		<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfaneiro	Oleaceae
S94	0.73	<i>Syzygium cumini</i>	Jamelão	Myrtaceae
S95	0.68	<i>Syzygium cumini</i>	Jamelão	Myrtaceae
S96	1.05	<i>Ceiba speciosa</i>	Paineira	Malvaceae
S97	2.35	<i>Eucalyptus</i>	Eucalipto	Myrtaceae
S98	0.56	<i>Schizolobium parahyba</i>	Ficheira	Fabaceae
S99	0.67	<i>Eucalyptus</i>	Eucalipto	Myrtaceae
S100	0.97	<i>Ceiba speciosa</i>	Paineira	Malvaceae
S101	0.84			
S102	0.86	<i>Mangifera indica</i>	Acerola	Malphigiaceae
S103	0.41	<i>Malpighia glabra</i>	Acerola	Malphigiaceae
S104	0.24	<i>Citrus sp</i>	Limoeiro	Rutaceae
S105	0.89	<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	Anacardiaceae
S106	2.3			

Referências bibliográficas

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, vol. 1/** Harri Lorenzi. 5 ed. Nova Odessa, Sp: Instituto Plantarum, 2008

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, vol. 2/** Harri Lorenzi. 5 ed. Nova Odessa, Sp: Instituto Plantarum, 2008

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil, vol. 3/** Harri Lorenzi. 5 ed. Nova Odessa, Sp: Instituto Plantarum, 2008

LORENZI, H. **Árvore exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas.**

APÊNDICE C – Materiais e métodos utilizados nas análises cromatográficas

1 Materiais

1.1 Vidraria

-*Vials* para *Headspace* (capacidade 22 ml) com lacres de alumínio contendo septo de silicone com face de teflon.

- Microseringas *gastight*, com capacidades de 10, 25, 50, 100, 250, 500 μ l (marca Hamilton).

-Béqueres.

-*Vials* (capacidade 1,5 ml) com tampa rosqueável de polipropileno contendo septo de silicone com face de teflon.

-Pipetas *Pasteur*

1.2 Reagentes e Solventes

-Metanol (grau GC, *Tedia*).

-Extran MA-02 (Neutro, *Merck*).

1.3 Padrões

- Solução EPA 624 (*Calibration mix A*) em metanol (2000 μ g/ml, Sigma Aldrich).

- Padrão de cis-1,2-dicloroetano (1000 mg, Sigma Aldrich).

- Padrão de o-xileno (5000 mg, Sigma Aldrich).

- Padrão de m-xileno (5000 mg, Sigma Aldrich).

- Padrão de p-xileno (5000 mg, Sigma Aldrich).

- Solução de cloreto de vinila em metanol (2000 μ g/ml, Sigma Aldrich,).

1.4 Equipamentos

1.4.1 HS-GC-MS (Laboratório RAIH - Unesp)

Cromatógrafo a gás (GC) marca Agilent, modelo 7890, equipado com detector de massas (MS) modelo 5975C, amostrador *headspace* estático (HS) de 1µl, marca Agilent, modelo G1888 com *loop* de 1ml e coluna Agilent HP5MS (30mx0,25mmdix0,25µm). O gás de arraste utilizado foi Hélio (pureza 99,9999%) 1mL/min. A temperatura de injeção foi 200°C e o modo de injeção foi *Split* 1:1. A programação de temperatura da coluna foi de 35°C (2min); 18°C/min até 70°C; 45°C/min até 250°C (10 min). A temperatura da linha de transferência foi mantida a 260°C, a fonte de íons a 230°C e o quadrupolo a 150°C. O modo de aquisição utilizado foi SCAN e o modo de ionização por impacto de elétrons (EI). O tempo total de análise (HS+GC) foi de aproximadamente 35 minutos. O tempo de equilíbrio do HS foi de 10min a 60°C sem agitação, a linha de transferência foi mantida a 120°C e o tempo de injeção foi de 0,5min.

1.4.2 GC-TID (Laboratório Container – Campo)

Cromatógrafo a gás portátil (GC) marca Meta-Meßtechnische Systeme GmbH equipado com detector por ionização térmica (TID) e coluna Chromosorb 80-100 merh (2,4mx3mmd.i). O gás de arraste utilizado foi nitrogênio (pureza 99,999%) com pressão mantida a 12psi. As temperaturas da coluna e do detector foram 60°C e 300°C, respectivamente. O injetor foi mantido à temperatura ambiente e o volume injetado (*headspace*) manualmente com auxílio de seringa gastight 1ml. Este equipamento está instalado dentro de um laboratório container e foi cedido pelo UFZ – Alemanha. Este container foi transportado para Porto Feliz para realização do trabalho de campo.

Os padrões injetados neste equipamento foram o triclorometano, tetracloroeto de carbono, tricloroetileno, tetracloroeteno, 1,1,2 tricloroeteno e 1,1,1-tricloroetano.

1.4.3 HS-GC-MS (Laboratório Container - Unesp)

Cromatógrafo a gás de campo (GC) da marca Constellation modelo CT-1128, equipado com detector de massas (MS), amostrador *headspace* estático (HS) da marca DANI modelo HSS 86.50 e coluna RTX-VMS (Restek) (25mx0,25mmx1,4µm). O gás de arraste utilizado foi Hélio (pureza 99,9999%) com vazão de 1mL/min. A temperatura de injeção foi 200°C e o modo de injeção *Split* 1:2. A programação de temperatura da coluna foi de 50°C (2min); 14°C/min até 85°C (2min); 30°C/min até 220°C (10min). A temperatura da linha de transferência foi mantida a 220°C, a fonte de íons a 230°C e o quadrupolo a 150°C. A temperatura da linha de transferência foi 260°C, o modo de aquisição SCAN e o modo de ionização foi por impacto de elétrons (EI). O tempo total de análise (HS+GC) foi de 40min. O tempo de equilíbrio do HS foi de 10min a 60°C, sem agitação, a linha de transferência a 120°C e o tempo de injeção de 0,5min.

Este equipamento de campo está instalado dentro de um laboratório container na UNESP e foi cedido pela UFZ – Alemanha.

1.4.4 HS-GC-MS (laboratório da UFZ - Alemanha)

Onze amostras foram analisadas por HS/GC/MS no *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung* – UFZ –, seguindo as referências de Larsen *et al.* (2008), Huhne *et al.* (2005), e Trapp *et al.* (2001) para análise do material vegetal.

1.5 Material de campo

- Extrator de amostras vegetais (*e.g.* Suunto, Finland, 3-5 mm diameter)
- Caixa térmica com gelo para o transporte
- GPS

- Fita métrica
- Cortador de folha
- Prensa
- Água destilada para limpeza do material
- Luva plástica para o manuseio do material
- Luva de pano para coleta

2 Métodos

2.1 Limpeza da vidraria

Os *vials* (capacidade 22 ml) foram enxaguados com água corrente e imersos em solução de Extran (10%). Após 24 horas foram enxaguados com água corrente novamente. A secagem foi realizada em estufa à temperatura de 100°C. As microsseringas *gastigh* foram limpas com metanol.

2.2 Preparação das soluções de Padrão

As soluções foram preparadas em metanol conforme as tabelas 1, 2 e 3. Primeiramente foi preparada uma solução estoque (mix 1) com os padrões o,m,p-xilenos e cis-1,2-dicloroetano, com valores de concentração de aproximadamente 2000 µg/ml (Tabela 1).

Compostos	Volume do padrão (µl)	Volume do metanol (µl)	Volume final da solução padrão (µl)	Mix 1 (µg/ml)
o-xileno	4			2325
m-xileno	4	1500	1514	2293
p-xileno	4			2272
cis-1,2 DCE	2			1691

Tabela 1: Volume de padrão utilizado e concentração final de cada composto no preparo do mix 1.

Uma solução intermediária (mix 2) foi preparada (Tabela 2) mediante a mistura de 500µl da solução de cloreto de vinila, 500µl do mix 1 e 500µl da solução codificada como EPA 624, contendo os demais compostos estudados.

Compostos	Concentração real dos compostos (µg/ µl)	Concentração final do mix 2(µg/µl)
o-xileno	2,325	0,774
m-xileno	2,293	0,764
p-xileno	2,272	0,757
cis-1,2 dicloroeteno	1,691	0,563
Concentração EPA 624 e cloreto de vinila		
EPA 624 e cloreto de vinila	2	0,666

Tabela 2: Concentração real dos compostos e concentração final de cada composto no preparo do mix 2.

A partir do mix 2, foram preparadas sete soluções de padrões em metanol, com diferentes concentrações (Tabela 3).

Solução	Volume (µl) Metanol	Volume (µl) mix 2	Volume total (µl) solução padrão	Concentração (µg/µl) EPA624 e Cloreto de vinila	Concentração (µg/µl) o-xileno	Concentração (µg/µl) m-xileno	Concentração (µg/µl) p-xileno	Concentração (µg/µl) cis-1,2-DCE
1	1000	15	1015	0,010	0,01	0,01	0,01	0,01
2	1000	30	1030	0,019	0,02	0,02	0,02	0,02
3	1000	70	1070	0,044	0,05	0,05	0,05	0,04
4	900	150	1050	0,095	0,11	0,11	0,11	0,08
5	250	160	410	0,260	0,30	0,30	0,30	0,22
6	100	300	400	0,500	0,58	0,57	0,57	0,42
7	0	200	200	0,667	0,77	0,76	0,76	0,56

Tabela 3: Volume do mix 2 utilizado, volume de metanol utilizado e concentração final { } de cada composto no preparo das soluções padrão.

2.3 Procedimento para análise de voláteis por *Headspace*

As amostras analisadas em laboratório contidas em *vials* lacrados foram retiradas do *freezer* uma noite antes da análise e mantidas por um período de 12 horas em equilíbrio, permitindo que os VOC partitionassem para os meios de amostragem. Após o equilíbrio os *vials* das amostras foram transferidos para amostradores *headspace* e analisados por GC-MS conforme indicado nos itens 1.4.1 e 1.4.3.

As amostras analisadas no equipamento (GC-TID) descrito no item 4.1.4.2 foram mantidas em equilíbrio por 12 horas em temperatura ambiente (25°C). Um volume de 1 ml de vapor foi retirado com seringa *gastigh* e analisado por GC-TID na condição do item 1.4.2

2.4 Curva analítica

As curvas analíticas foram construídas utilizando-se dados obtidos a partir de amostras de troncos de árvore (*Cupestre sp*), coletadas em local não contaminado (Câmpus da Unesp, em Rio Claro). As amostras foram contaminadas em laboratório com 10 µl de sete soluções de VOC em diferentes concentrações, entre 0,09 µg/g a 6,8 µg/g de padrão, contemplando os 20 compostos de interesse. (Anexo 1). Os compostos analisados foram o cloreto de vinila; 1,1-dicloroeteno; trans-1,2-dicloroeteno; 1,1-dicloroetano; cis-1,2-dicloroeteno; clorofórmio; tetracloroeto de carbono; 1,1,1-tricloroetano; benzeno; 1,2-dicloroetano; tricloroetano; tolueno; tetracloroetano; 1,1,2-tricloroetano; etilbenzeno; m-xileno; p-xileno; o-xileno e 1,1,2,2-tetracloroetano.

Gráficos foram construídos relacionando os valores de concentração no eixo das abscissas com a resposta ou sinal apresentado pelo detector de massas (MS), expresso como área dos compostos estudados no eixo das ordenadas. Os íons monitorados e os respectivos compostos estudados são apresentados na tabela 4.

Composto	Ion característico primário	Ion característico secundário
Cloreto de vinila	62	64
1,1-dicloroeteno	96	61, 63
trans-1,2-dicloroeteno	96	61, 98
1,1-dicloroetano	63	65, 83
cis-1,2-dicloroeteno	96	61, 98
Cloroformio	83	85
Tetracloroeto de carbono	117	119
1,1,1-tricloroetano	97	99, 61
Benzeno	78	
1,2-dicloroetano	62	98
Tricloroeteno	95	97, 130, 132
Tolueno	92	91
Tetracloroeteno	164	129, 131, 166
1,1,2-tricloroetano	83	97, 85
Etilbenzeno	91	106
m-xileno	106	91
p-xileno	106	91
o-xileno	106	91
1,1,2,2-tetracloroetano	83	131, 85

Tabela 4: Ions característicos dos compostos orgânicos estudados. Referência (EPA 8260B-37).

2.5 Limite de detecção

Os valores de limite de detecção foram determinados partir do primeiro ponto da curva analítica, sendo este de 0,09µg/g.